



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 350 465**

⑮ Int. Cl.:

C07C 5/05 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **08737693 .5**

⑯ Fecha de presentación : **02.04.2008**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **2142492**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

⑭ Título: **1,4-hidrogenación de dienos con complejos de Ru.**

⑯ Prioridad: **03.04.2007 EP 07105554**

⑮ Titular/es: **FIRMENICH S.A.**
1, route des Jeunes, P.O. Box 239
1211 Genève 8, CH

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.01.2011

⑯ Inventor/es: **Bonomo, Lucia y
Dupau, Philippe**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.01.2011

⑯ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 350 465 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Descripción**Campo técnico**

La presente invención corresponde al campo de la hidrogenación catalítica y, más en particular, al uso de complejos de Ru específicos con derivados de ciclopentadienilo, como uno de los ligandos, en procedimientos de 1,4-hidrogenación para la reducción de dienos al correspondiente “*cis*”-alqueno como producto principal, es decir, en las que los dos sustituyentes en la posición 2,3 del dieno están en una configuración *cis* en el correspondiente alqueno.

10 Técnica anterior

La 1,4-hidrogenación selectiva de dienos conjugados en sus correspondientes “*cis*” alquenos es una reacción muy interesante en química orgánica, ya que convierte en accesible a una serie de compuestos que se obtienen en general con una pobre selectividad.

Uno de los elementos obligatorios y que caracteriza estos procedimientos es el catalizador o el sistema catalítico. El desarrollo de los catalizadores o sistemas catalíticos útiles para la 1,4-hidrogenación de dienos en el correspondiente “*cis*”-alqueno es aún una tarea importante, difícil e impredecible en química, en particular porque la industria química está siempre ávida de mayores selectividades, así como para mantener una alta conversión o rendimiento.

20 Por la técnica anterior, se sabe que el ácido sórbico puede hidrogenarse al correspondiente “*cis*”-alqueno en presencia de complejos de $[(Cp^*)RuCO(\text{fosfina})](\text{anión})$ o $[(Cp^*)RuCO(\text{ácido sórbico})](\text{anión})$ (véase Driesen y col., en *Chem. Commun.*, 2000, 217 o en *J. Organomet. Chem.*, 1998, 141), no obstante los rendimientos (conversiones x selectividad) son bastante bajos.

25 Además, en el documento EP 1394170 se comunica la hidrogenación cisoíde de dienos usando como sistemas catalíticos el complejo $[(\text{dienil})Ru(\text{dieno acíclico})](\text{anión})$ (en particular, $[(Cp^*)Ru(\text{ácido sórbico})](\text{anión})$ o $[(Cp^*)Ru(\text{sorbol})](\text{anión})$). En este documento se muestra expresivamente que el uso de dieno cíclico, en lugar de dieno acíclico, es en gran medida en detrimento al rendimiento total. Las únicas condiciones de las que se muestra que proporcionan buenos rendimientos requieren nitrometano como disolvente, siendo este último relativamente tóxico y peligroso para aplicaciones industriales. Finalmente, la Tabla 4 de dicho documento muestra que la adición de ácidos de Lewis es altamente dañina para los rendimientos.

30 Por lo tanto, existe una necesidad de procedimientos que usen sistemas catalíticos alternativos que posiblemente proporcionen alta selectividad y/o conversiones.

Descripción de la Invención

A fin de superar los problemas mencionados anteriormente, la presente invención se refiere a procedimientos para la reducción catalítica mediante 1,4-hidrogenación, usando H₂ molecular, de un dieno conjugado (I) al correspondiente "cis"-alqueno (II), **que se caracteriza porque** dicho procedimiento se realiza en presencia de al menos un aditivo ácido del tipo especificado más adelante, siendo el catalizador o pre-catalizador un complejo de rutenio que comprende como ligando un derivado de ciclopentadienilo.

5 El procedimiento de la invención se muestra en el Esquema 1:

10 **Esquema 1**

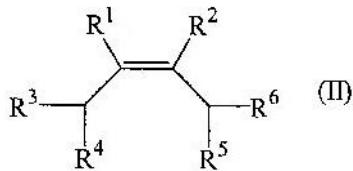


15 en el que de R¹ a R⁶ son los sustituyentes del dieno y del alqueno y en el que en el compuesto (II) los grupos R¹ y R² están en una configuración *cis*.

Una realización particular de la invención es un procedimiento para la reducción 20 catalítica mediante 1,4-hidrogenación, usando H₂ molecular, de un dieno conjugado C₅-C₂₂ de fórmula



en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan, simultánea o independientemente unos de otros, 30 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido; uno de R² o R⁶ también puede representar un grupo alcoxi o aciloxi C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido; y R¹ y R³, o R³ y R⁴, ó R² y R⁶, o R⁶ y R⁵, o R⁴ y R⁵, juntos, pueden formar un grupo alcanodiilo o 35 alquenodiilo des-conjugado C₂-C₁₆, opcionalmente sustituido; al correspondiente alqueno, de fórmula



en la que R¹ a R⁶ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula (I), y en la que el isómero que tiene los grupos R¹ y R² con una configuración cis es predominante (es decir, el alqueno "cis");

10 estando dicho procedimiento **caracterizado porque** se realiza en presencia de

- al menos un catalizador o precatalizador de rutenio previo de fórmula



15 en la que L representa un derivado C₅-C₂₅ del ligando ciclopentadienilo (Cp), Dieno representa un dieno C₄-C₂₂ y X representa un anión no coordinado, n representa 2, 1 ó 0 y L' representa un disolvente; y

- al menos un aditivo ácido del tipo que se describe más adelante, preferentemente en una cantidad total de aproximadamente 0,1, o incluso 0,2, a 100 equivalentes molares, con relación al compuesto (III).

20 Los posibles sustituyentes de R¹ a R⁶, cuando se toman solos o juntos, son uno o dos grupos que no detienen la reducción del sustrato por medio del catalizador. Ejemplos no limitantes típicos de estos sustituyentes son OR⁷, COR⁷, OCOR⁷ o COOR⁸, en los que R⁷ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquenilo o alquilo C₁-C₁₂, si uno de los R¹ a R⁶ está sustituido con dos grupos OR⁷ geminales, en los que los dos R⁷ pueden estar unidos entre sí formando un grupo alcanodiilo C₂-C₄, en los que R⁸ representa un grupo alquenilo o alquilo C₁-C₁₂.

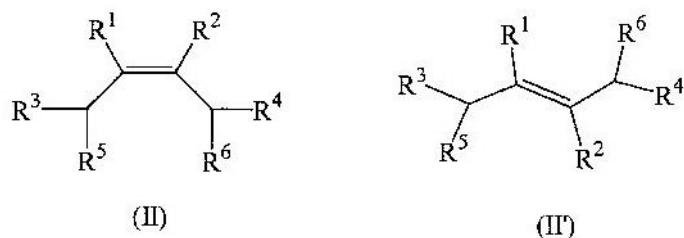
25 De acuerdo con una realización particular de la invención, los posibles sustituyentes de R¹ a R⁶, cuando se toman juntos o solos, son OR⁷, OCOR⁷ o COOR⁸, en los que R⁷ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquenilo o alquilo C₁-C₆, si uno de los R¹ a R⁶ está sustituido con dos grupos OR⁷ geminales, en los que dichos dos R⁷ pueden estar unidos entre sí formando un grupo alcanodiilo C₂-C₄, en lo que R⁸ representa un grupo alquenilo o alquilo C₁-C₆. Dichos R⁷ o R⁸ incluso pueden ser un grupo alquilo C₁-C₆.

30 Cuando cualquiera de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ o R⁶ representa un grupo alquenilo, entonces dicho grupo puede ser un grupo alquenilo des-conjugado o conjugado. Se entiende que

“alquenilo des-conjugado” significa que el enlace doble carbono-carbono de dicho grupo no está conjugado con el resto dieno, es decir, no forma un sistema trieno conjugado.

Se entiende que “grupo alquilo o alquenilo des-conjugado” significa que dicho R¹ a R⁶ puede estar en forma de, por ejemplo, un grupo (poli)cíclico lineal o ramificado o también puede estar en forma de dicho tipo de grupos, por ejemplo, un grupo específico puede comprender un radical alquilo (poli)cíclico y alquilo lineal, a menos que se mencione una limitación específica a solo un tipo.

Con relación al compuesto (II), ya que es una olefina, puede obtenerse en forma de una mezcla de dos isómeros, es decir, uno en el que los grupos R¹ y R² están en una configuración cis (“cis”-alqueno (II)) o en el que los grupos R¹ y R² están en una configuración trans (“trans”-alqueno (II'))



Se entiende que de acuerdo con la invención el alqueno obtenido está en forma de una mezcla de “cis”-alqueno y “trans”-alqueno, en la que la relación “cis”-alqueno/“trans”-alqueno (cis/trans) es mayor de 1. De acuerdo con una modalidad particular, dicha relación está por encima de 4 o incluso por encima de 10. En otra modalidad particular, dicha relación cis/trans puede estar por encima de 19 o incluso por encima de 30, y, en algunos casos, se puede obtener una proporción superior a 45 o mayor. En cualquier caso, la presencia del aditivo ácido en el intervalo con concentración prescrita permite mejorar dicha relación.

25 El sustrato (I), debido al hecho de que es un dieno, puede estar en forma de una mezcla de sus tres configuraciones de isómeros, es decir, los isómeros (Z,Z), (E,Z), y (E,E).

De acuerdo con otra realización de la invención, el sustrato es un dieno que comprende al menos un grupo funcional éster o alcohol. Dicho dieno puede proporcionar ventajosamente un éster o alcohol insaturado en la industria farmacéutica, agroquímica o de perfumería como producto final o como intermedio. Particularmente, el sustrato preferido es un dieno que comprende al menos un grupo funcional éster o un alcohol, y dicho dieno proporcionará un éster o alcohol insaturado útil en la industria de la perfumería como producto final o como intermedio.

35 De acuerdo con otra realización de la invención, el sustrato es un compuesto de fórmula (I), en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan simultánea o independientemente unos de

otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₈ des-conjugado, opcionalmente sustituido; y

R¹ y R³, o R³ y R⁴, o R² y R⁶, o R⁶ y R⁵, o R⁴ y R⁵, juntos pueden formar un grupo alcanodiilo o alquenodiilo C₃₋₁₀ des-conjugado, opcionalmente sustituido.

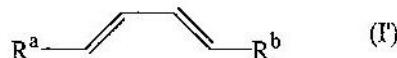
5 De acuerdo con otra realización de la invención, el sustrato es un compuesto de fórmula (I) en la que

R¹, R⁴ y R⁵ representan cada uno un átomo de hidrógeno; y

R², R³ y R⁶ representan, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o grupo alquenilo C₁-C₈ des-conjugado, opcionalmente sustituido.

10 Los posibles sustituyentes de R¹ a R⁶, cuando se toman solos o juntos, son como se ha descrito en lo que antecede.

Ejemplos concretos del sustrato (I) son los de fórmula



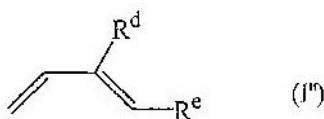
15 en la que R^a representa un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₈ lineal, ramificado o cíclico, preferentemente un alquilo lineal o ramificado; y

R^b representa un grupo (CH₂)_mX, en el que m representa 0, 1, 2 ó 3, X representa un grupo CHO, OH, OCOR^c, OR^c o COOR^c, siendo R^c un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₈.

20 Ejemplos más específicos son los compuestos de fórmula (I'), en la que R^a representa un grupo metilo, etilo, o propilo, y R^baCH₂)_mX, en la que m representa 0, 1, ó 2, siendo X como se ha definido en lo que antecede. De acuerdo con una realización particular, el sustrato puede ser sorbol, un sorbato de alquilo C₁₋₈, o ésteres de sorbol de carboxilatos C₁₋₈.

Además, dicho sustrato (I') puede estar esencialmente en forma de su isómero (Z,Z) (p.ej., que comprende al menos 99% p/p del isómero (Z,Z)).

25 Otros ejemplos concretos del sustrato (I) son los de fórmula



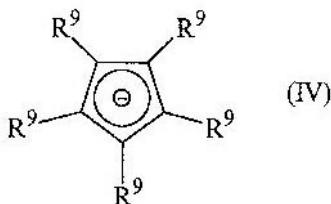
30 en la que R^d y R^e representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₈, opcionalmente sustituido con un grupo OH, OCOR^f, OR^f o COOR^f, siendo R^f un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₈, con la condición de que R^d y R^e no representen cada uno un átomo de hidrógeno.

Ejemplos más específicos de los compuestos de fórmula (I'') pueden ser ocimeno, mirceno, mircenol o sus carboxilatos C₁₋₈.

El procedimiento de la invención se caracteriza por el uso como catalizador o precatalizador (de aquí en adelante denominados complejos a menos que se especifique de otra forma) de un complejo de rutenio como se describe en lo que antecede.

De acuerdo con una realización particular de la invención, L' puede ser una cetona o ésteres no aromáticos acíclicos o cíclicos, tal como acetato de metilo o acetona. La cetona puede estar coordinada en su forma enólica.

De acuerdo con una realización particular de la invención, L puede ser un compuesto C₆-C₂₅ de fórmula



15

en la que cada R⁹ representa, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo opcionalmente sustituido, o un o grupo alquilo o alquenilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido; y

20 uno o dos de dichos grupos R⁹ pueden ser un grupo CF₃, un grupo OSiR¹¹₃, OCOR¹⁰, COR¹⁰ o COOR¹⁰, en los que R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₁₁, o preferentemente C₁-C₆, R¹⁰ representa un grupo R¹¹ o CF₃ o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; y al menos un R⁹ es un grupo alquilo; dos R⁹ adyacentes pueden estar unidos entre sí formando un grupo alcanodiilo C₂-C₁₀.

25 Los posibles sustituyentes de R⁹, cuando representan un grupo alquilo o alquenilo, incluyen uno o dos grupos metilo, etilo, metoxi o etoxi. Los posibles sustituyentes de R⁹, cuando representan un grupo fenilo, o de R¹⁰, incluyen uno o dos grupos metilo, etilo, metoxi, etoxi o nitro, o grupos CF₃, F, Cl, Br.

30 De acuerdo con una realización de la invención, L puede ser un compuesto C₆-C₂₀ de fórmula (IV), en la que

cada R⁹ representa, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquenilo o alquilo C₁-C₁₀; y uno o dos de dichos grupos R⁹ pueden ser un OSiR¹¹₃, OCOR¹⁰, COR¹⁰ ó COOR¹⁰, en los que R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₄, R¹⁰ representa un grupo R¹¹ o un grupo CF₃ o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; como se ha descrito en lo que antecede; y

al menos un R⁹ es un grupo alquilo.

De acuerdo con una realización de la invención, L puede ser un compuesto C₆-C₂₀ de fórmula (IV), en la que cada R⁹ representa, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno un grupo alquenilo o alquilo C₁-C₁₀;

5 y

uno o dos de dichos grupos R⁹ pueden ser un OSiR¹¹₃, en el que R¹¹ que representa un grupo alquilo C₁-C₄; y al menos un R⁹ es un grupo alquilo.

De acuerdo con una realización de la invención, cuatro R⁹ representan, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ (tal como metilo o etilo) y un R⁹ representa OSiR¹¹₃, R¹¹ que representa un grupo alquilo C₁-C₄ (tal como metilo o etilo), y al menos un R⁹ es un grupo alquilo.

De acuerdo con una modalidad de la invención, dos R⁹ representan, simultánea o independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ (tal como metilo o etilo) y los otros tres R⁹ representan simultánea o independientemente grupos alquilo C₁-C₄ (tal como metilo o etilo).

De acuerdo con otra modalidad particular de la invención, un R⁹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo y el otro R⁹ representa un grupo metilo o etilo. En particular, el compuesto (IV) puede ser 1,2,3,4,5-pentametil-ciclopentadienilo (es decir, Cp* o C₅Me₅), 1-etyl-2,3,4,5-tetrametil-ciclopentadienilo (es decir, C₅EtMe₄), 1,2-dietil-3,4,5-trimetil-ciclopentadienilo (es decir, C₅(1,2-Et₂)Me₃) ó 1,2,3,4,5-pentaetyl-ciclopentadienilo (C₅Et₅).

El precursor ciclopentadieno CpH del ligando de ciclopentadienilo Cp (L) mencionado anteriormente puede obtenerse mediante la aplicación de procedimientos generales estándar que se conocen bien en la técnica actual y por las personas con experiencia en la técnica (véase, por ejemplo, el documento WO 2006/051503). Algunos de dichos ligandos están 25 incluso comercialmente disponibles.

El dieno puede ser un grupo hidrocarburo no aromático C₄-C₂₂ que comprende dos enlaces dobles de carbono-carbono, en el que dichos enlaces dobles de carbono-carbono pueden estar conjugados o no conjugados. Dicho dieno puede ser, en particular, un dieno hidrocarburo C₅-C₁₂ lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido por los mismos sustituyentes como se ha descrito para de R¹ a R⁶ en lo que antecede en la presente memoria descriptiva. Además, también se entiende que dicho dieno puede ser el sustrato mismo o un compuesto diferente.

De acuerdo con una realización particular, el dieno es, preferentemente, un alcadieno C₆-C₁₂ cíclico conjugado o no conjugado, y, en particular, uno de los ciclooctadienos (COD).

35 Como ejemplos típicos y no limitantes del dieno, se pueden citar los siguientes:

cicloocta-1,5-dieno, cicloocta-1,4-dieno, cicloocta-1,3-dieno, NBD (norbornadieno), hepta-1,4-dieno, pentadieno, 2,4-dimetilpentadieno, 2,3-dimetilpentadieno, 2,3,4-trimetilpentadieno, 2,4-di(terc-butil)-pentadieno o incluso 2,4-dimetil-1-oxapentadieno, butadieno, hexa-1,5-dieno, o un compuesto de fórmula (I') ó (I'') como se ha mencionado en lo que antecede.

5 Ejemplos en particular del anión X no coordinado son ClO_4^- , $\text{R}^{12}\text{SO}_3^-$, en los que R^{12} es un átomo de cloro o de flúor, o un grupo fluoroarilo o fluoroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, BF_4^- , PF_6^- , SbCl_6^- , SbF_6^- o BR^{13}^- , en los que R^{13} es un grupo fenilo opcionalmente sustituido por de uno a cinco grupos tal como átomos de haluro o grupos metilo o CF_3 .

10 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el anión es BF_4^- , PF_6^- , $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$, BPh_4^- , CF_3SO_3^- , o incluso $\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_4^-$, aun más preferentemente, BF_4^- .

Como ejemplos del complejo (III) se pueden citar los siguientes:

15 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Et}_5)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(1,2\text{-iPr}_2)\text{Me}_3)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(1,2,4\text{-iBu}_3)\text{H}_2)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(\text{Me}_4\text{tBu})(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4(\text{OSiMe}_3))(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(1,2\text{-Et}_2)\text{Me}_3)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{SbF}_6$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{ClO}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{CF}_3\text{SO}_3$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(\text{Me}_5)(\text{NBD})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{C}_5(\text{Me}_5)(1,5\text{-hexadieno})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]\text{BF}_4$ ó $[\text{Ru}(\text{C}_5(\text{Me}_5)(\text{dimetilbutadieno})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]\text{BF}_4$.

20 En una forma general, los complejos de fórmula (III) pueden prepararse y aislarse previamente a su uso en el procedimiento de acuerdo con algunos procedimientos descritos en la literatura por ejemplo por P.J. Fagan y col., (Organometallics, 1990, 9, pág.1843-1852), F. Bouachir y col. (Organometallics, 1991, 10, pág.455-462) o P. Álvarez y col., (Organometallics, 1991, 20, pág.3762-3771), cuya elección depende de la naturaleza de los ligandos ciclopentadienilo y dieno, así como del anión no coordinado.

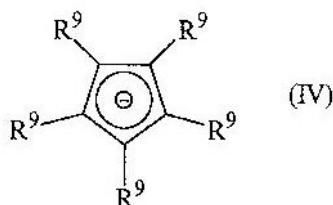
25 También se entiende que el complejo de fórmula (III) también puede obtenerse *in situ* a partir de complejos que tienen una fórmula similar y son catiónicos o aniónicos de acuerdo con el conocimiento estándar de una persona con experiencia en la técnica. Por ejemplo, la reacción puede realizarse usando $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{COD})\text{Y}]$ (siendo Y F, Cl, Br o I y habiendo descrito el procedimiento para la preparación P.J. Fagan et al en Organometallics, 1990, 9, pág.1843-1852) como precursores en presencia del sustrato y sales de plata o talio).

30 De la presente invención, se excluye preferentemente el caso en el que el sustrato es sorbol y el catalizador es $[(\text{Cp}^*)\text{Ru}(\text{COD})]\text{X}$.

Muchos de los complejos mencionados anteriormente de fórmula (III) son nuevos y, por lo tanto, representan también otro aspecto de la presente invención.

35 En particular, dichos nuevos complejos (III) pueden ser unos en los que L es un compuesto $\text{C}_6\text{-C}_{25}$ de fórmula

5



en la que cada R⁹ representa, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo opcionalmente sustituido o un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido; y

uno o dos de dichos grupos R⁹ es un grupo OSiR¹¹₃ o OCOR¹⁰, en los que R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₆, R¹⁰ representa un R¹¹ o un grupo CF₃ o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; y

al menos un R⁹ es un grupo alquilo; dos R⁹ adyacentes pueden estar unidos entre sí formando un grupo alcanodiilo C₂-C₁₀.

Los posibles sustituyentes de R⁹, cuando representa un grupo alquilo o alquenilo, incluyen uno o dos grupos metilo, etilo, metoxi o etoxi. Los posibles sustituyentes de R⁹, cuando representa un grupo fenilo, o de R¹⁰, incluyen uno o dos grupos metilo, etilo, metoxi, etoxi, o nitro o grupos CF₃, F, Cl, Br.

De acuerdo con una realización de la invención, cuatro R⁹ representan, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ (tal como metilo o etilo) y un R⁹ representa OSiR¹¹₃, en el que R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₄ (tal como metilo o etilo), y al menos un R⁹ es un grupo alquilo.

Para realizar los procedimientos de la invención, se requiere también el uso al menos de un aditivo ácido. Por "adicivo ácido" se quiere decir un compuesto capaz de proporcionar al menos un protón al ciclo catalítico. Dicho aditivo ácido es, preferentemente, un compuesto orgánico o inorgánico que tiene una pK_a comprendida entre 0.8 y 7, pero, en el caso de los fenoles o derivados de boro, la pK_a puede variar hasta 10.

Además, el aditivo ácido puede seleccionarse del grupo constituido por:

- 30 – compuesto de fórmula R¹⁴_(3-x)MO(OH)_x, en la que R¹⁴ es un grupo R¹⁴' ó R¹⁴'O en el que R¹⁴' es un grupo C₁-C₁₀, M es P o As y x es 1 ó 2;
- un derivado de boro de fórmula R¹⁴B(OH)₂, en la que R¹⁴ es como se ha definido anteriormente; y
- fenol o fenol sustituido por hasta tres grupos alquilo C₁-C₄, alcoxi o carboxílico, grupos nitro o átomos de halógeno;

35

- un ácido mono-carboxílico C₁-C₁₂ no aminoácido;
- un di-ácido HOOCH=CHCOOH, o el ácido tetrónico.

Por "ácido mono-carboxílico no aminoácido" se quiere decir en el presente documento un ácido mono-carboxílico que no está sustituido por un grupo amino primario, secundario o terciario o derivados de nitrógeno heteroaromáticos.

De acuerdo con una realización particular, dichos ácidos R¹⁴_(3-x)MO(OH)_x pueden ser un derivado en el que R¹⁴ es un grupo alquilo o alcoxi C₁-C₈ o un grupo fenilo o fenoxilo C₆-C₈ opcionalmente sustituido, M es P o As y x es 1 ó 2.

De forma similar, dichos ácidos R¹⁴B(OH)₂ pueden ser aquéllos en los que R¹⁴ es un grupo alquilo o alcoxilo C₁-C₈ o un grupo fenilo o fenoxilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido.

De acuerdo con otra realización de la invención, dicho ácido puede ser el fenol o un fenol sustituido por un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi o carboxílico, un grupo nitro o un átomo de halógeno.

Además, de acuerdo con otra modalidad particular de la invención, dicho aditivo ácido puede ser un ácido mono-carboxílico de fórmula R¹⁵COOH, en el que R¹⁵ representa un grupo hidrocarburo C₁-C₁₂ o un grupo hidrocarburo C₁-C₁₂ halogenado o per-halogenado, opcionalmente sustituido por un grupo alcohol o uno o dos grupos éster o éter. De acuerdo con otra modalidad, dicho ácido carboxílico se selecciona ventajosamente del grupo constituido por:

- un ácido carboxílico de fórmula R¹⁵COOH, en la que R¹⁵ representa
 - un grupo hidrocarburo C₁-C₈ halogenado o perhalogenado;
 - un grupo R¹⁶CH(OR¹⁶), siendo R¹⁶ un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C₁-C₆;
 - un grupo hidrocarburo C₁-C₁₂, opcionalmente sustituido por uno o dos grupos éster o éter, en los que el sustituyente opcionalmente es uno, dos o tres grupos alquilo, alcoxi o carboxílico C₁-C₄, o grupos nitro o átomos de halógeno.

Se puede citar, como ejemplos no limitantes de dicho derivado ácido los siguientes: (BuO)₂PO(OH), (tBuO)₂PO(OH), (PhO)₂PO(OH), (PhCH₂O)₂PO(OH), tBuPO(OH)₂, Ph₂PO(OH), PhPO(OH)₂, PhAsO(OH)₂, (Me)₂AsO(OH), CF₃COOH, HCF₂COOH, ácido maleico o fumárico, ácido glicólico, ácido pirúvico, ácido sórbico, acético u oleico, ácido tetrónico, C₆H₁₃B(OH)₂, PhB(OH)₂, ácido p-OMe-benzoico, benzoico, o p-(COOMe)-benzoico, fenol, 3,5-dimetoxi-fenol o 2-metoxi-fenol. Por supuesto, pueden usarse otros aditivos ácidos adecuados que corresponden a la descripción anterior.

De acuerdo con otra realización de la invención, dichos aditivos ácidos pueden seleccionarse del grupo constituido por:

- un compuesto de fórmula R¹⁴₂MO(OH) o R¹⁴MO(OH)₂, en el que R¹⁴ es un grupo alquilo o alcoxi C₁-C₆ o un fenilo o fenoxilo C₆-C₈ y M es P o As; y

- ácido maleico o glicólico y un ácido mono-carboxílico C₁-C₇ halogenado o per-halogenado.

Como se ha mencionado previamente, los procedimientos de la invención consisten en la hidrogenación de un sustrato usando un complejo de rutenio y un aditivo ácido. Un procedimiento típico implica la mezcla del sustrato con el complejo de rutenio, al menos un aditivo ácido y opcionalmente un didisolvente, y, después, tratar esta mezcla con hidrógeno molecular a presión y temperatura elegidas.

Los complejos de la invención, un parámetro esencial del procedimiento, pueden agregarse al medio de reacción en un intervalo grande de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración del complejo aquéllos que varían desde 0,01 %mol a 5 %mol, estando el porcentaje molar respecto a la cantidad de sustrato. Preferentemente, la concentración del complejo estará comprendida entre 0,03 %mol a 2 %mol. Se sobreentiende que la concentración óptima del complejo dependerá, como saben los expertos en la técnica, de la naturaleza del último, de la naturaleza del sustrato, de la naturaleza del disolvente y de la presión del H₂ usada durante el procedimiento, así como del tiempo deseado de reacción.

Las cantidades útiles del aditivo ácido, añadidas a la mezcla de reacción, pueden estar comprendidas en un intervalo relativamente grande. Además de los citados en lo que antecede, se pueden citar, como ejemplos no limitantes, cantidades totales que varían de 0,5 a 50 equivalentes molares con relación a los complejos, preferentemente de 0,8 a 20, y aun más preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 equivalentes molares.

La reacción de hidrogenación puede realizarse en presencia o ausencia de un disolvente. Cuando se requiere o usa un disolvente por razones prácticas, entonces puede usarse cualquier disolvente actual en las reacciones de hidrogenación para los propósitos de la invención. Ejemplos no limitantes incluyen disolventes no aromáticos tal como cetonas C₁-C₁₂ no aromáticas, ésteres, alcanoéteres, alcanos clorados y alcoholes o mezclas de los mismos. De acuerdo con una modalidad de la invención, el disolvente se selecciona ventajosamente entre las alquilcetonas C₁-C₁₂, ésteres, éteres o alcanos clorados. En particular y como ejemplos no limitantes se pueden citar los siguientes: etilacetato de acetona, MTBE, THF, acetato de isopropilo, Et₂O, diclorometano, 1,2-dicloroetano, EtOH, MeOH, pentano, hexano. La elección del disolvente puede hacerse como una función de la naturaleza del complejo y la persona con experiencia en la técnica será capaz de seleccionar el disolvente más conveniente en cada caso para optimizar la reacción de hidrogenación.

En el procedimiento de hidrogenación de la invención, la reacción puede realizarse con una presión de H₂ comprendida entre 10⁵ Pa y 80x10⁵ Pa (de 1 a 80 bares) o aun más si se desea. De nuevo una persona con experiencia en la técnica será capaz de ajustar la presión

como una función de la carga del catalizador y de la dilución del sustrato en el disolvente. Como ejemplos, se pueden citar las presiones típicas de 1 a 30×10^5 Pa (de 1 a 30 bares).

La temperatura a la cual puede realizarse la hidrogenación está comprendida entre 0°C y 120°C, aun más preferentemente en el intervalo entre 40°C y 100°C. Por supuesto, una persona con experiencia en la técnica también es capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y de ebullición de los productos de partida y finales, así como también del tiempo deseado de reacción o de conversión.

Ejemplos

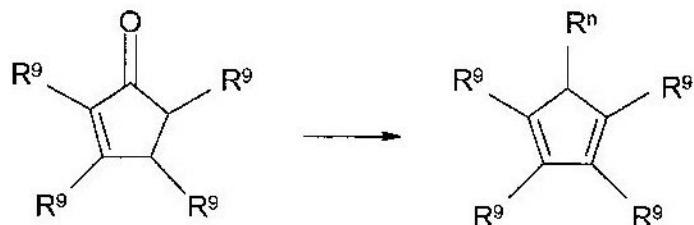
10 A continuación se describirá la invención con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las temperaturas se indican en grados centígrados y las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica.

15 Todos los procedimientos descritos a continuación se han realizado bajo una atmósfera inerte a menos que se declare de otra forma. Las hidrogenaciones se realizaron en tubos de vidrio abiertos colocados dentro de una autoclave de acero inoxidable. Se utilizó gas H₂ (99,99990%) como se recibió. Todos los sustratos y disolventes se destilaron a partir de los agentes de secado apropiados bajo Ar. Se registraron los espectros de RNM en un espectrómetro Bruker AM-400 (400 MHz) y se midió normalmente a 300 K, en CD₂Cl₂ a menos que se indique de otra forma. Los desplazamientos químicos se enumeran en ppm y la 20 constante de acoplamiento J está en Hz.

Ejemplo 1

A) Síntesis de ciclopentadienos

25 Se sintetizaron ciclopentadienos iniciando con ciclopentenonas sustituidas preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito previamente en la patente WO200651503.



35 Se obtuvieron generalmente ciclopentadienos con altos rendimientos molares (>80%) y

pureza (>95%).

R^n es un grupo alquilo o alquenilo

5 Se agregó una solución de ciclopentenona (1 equivalente) en THF (1,6 M) a 0°C bajo una atmósfera inerte a una solución de R^nMgCl (1,2 equivalentes). Se permitió que la mezcla de reacción se calentara hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. Después, se agregó ácido acético al 10% a la mezcla de reacción y la fase orgánica se extrajo con Et_2O . Se agregó HCl (20% en agua) a la fase orgánica y se dejó agitar durante 30 minutos. Después, la fase orgánica se neutralizó con $NaHCO_3$ (5% en agua). El lavado con agua, el secado y la evaporación del disolvente dieron un producto bruto, que se purificó mediante destilación.

10

$R^n = H$

15 Se redujeron las ciclopentenonas con $NaBH_4$ (0,5 equivalentes) en $EtOH$ bajo atmósfera inerte. Después de la acumulación, los productos brutos se purificaron por destilación fraccionada.

$R^n = alcoxi$ o $siloxi$

20 Se agregó una solución de $Li(NiPr)_2$ (1,2 equivalentes) en THF (2M) a una solución de ciclopentanona (1 equivalente) en THF (0,1 M) a -78°C. Después de agitar durante 1 hora, el haluro de alquilo-haluro R^n o el haluro de siloxi ($R^{11}Si_3$ -haluro) (1,5 equivalentes) se agregaron a la mezcla de reacción.

25 Después, se dejó que la mezcla de reacción se calentara hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 5 horas. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad y se agregó *n*-hexano. Las sales sólidas se eliminaron por filtración y la solución se evaporó después a sequedad. El producto bruto se purificó por destilación.

Se sintetizó el ligando $C_5(1,2,4-tBu_3)H_2$ de acuerdo con la literatura (E.V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch.*, 1993 48b, 457-460).

B) Síntesis del catalizador

30 Los catalizadores de rutenio se sintetizaron de acuerdo con tres diferentes formas dependiendo de la naturaleza de los ligandos ciclopentadienilo y dieno, pero también del contraion. Todo el disolvente usado se secó y almacenó bajo atmósfera inerte.

Procedimiento 1:

35 En dos etapas, a partir de $[Ru(COD)(COT)]$, se obtuvo el complejo de $[Ru(L)(1,3-COD]BF_4$, en

el que L es un ligando de ciclopentadienilo que no contiene grupo aromáticos iniciando, vía $[(\text{CODyl})_2\text{RuH}][\text{BF}_4]$, ambos obtenidos de acuerdo con un procedimiento descrito previamente por F. Bouachir, B. Chaudret, F. Dahan, F. Agbossou, I. Tkatchenko, Organometallics, 1991 10, 455-462.

5 A $[\text{Ru}(\text{CODyl})_2\text{H}]\text{BF}_4$ en solución en CH_2Cl_2 (0,05 M) bajo la atmósfera inerte se agregó una cantidad estequiométrica de un derivado L de ciclopentadieno sustituido deseado (1 equivalente/Ru) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Despues, se concentró a sequedad. Se cristalizaron los complejos de $[(\text{L})\text{Ru}(1,3\text{-COD})][\text{BF}_4]$ a partir de una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Se obtuvo con más del 80% de rendimiento después de 10 la filtración y secado a vacío.

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$:

RMN ^1H (-40,15°C): 6,44 (t, $J=6,8$, 1H); 4,89 (m, 2H); 3,38 (m, 2H); 1,89 (m, 2H); 1,85 (s, 15H); 1,50 (m, 2H); 1,41 (m, 1H); 0,35 (c, $J=13,6$, 1H); -10,41 (s, ancho, 1H),

15 RMN ^{13}C (-40,15°C): 106,36, 98,30, 83,88, 40,94, 21,92, 18,89, 10,27.

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Et}_5)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$:

RMN ^1H (-40,15°C): 6,41 (t, $J=6,8$, 1H); 4,87 (m, 2H); 3,36 (m, 2H); 2,20 (c, $J=7,5$, 10H); 1,91 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,40 (m, 1H); 1,22 (t, $J=7,52$, 15H); 0,37 (m, 1H); -10,48 (s, ancho, 1H).

20 RMN ^{13}C (-40,15°C): 102,61, 91,20, 77,49, 48,92, 29,35, 21,98, 10,01.

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$:

RMN ^1H (-40,15°C): 6,46 (t, $J=6,8$, 1H); 5,37 (s, 2H); 4,97 (m, 2H); 3,43 (m, 2H); 1,87 (dt, $J=4,12$, 15,68, 2H); 1,77 (s, 6H); 1,74 (s, 6H); 1,50 (m, 2H); 1,37 (dt, $J=3,4$, 15, 1H).

25 RMN ^{13}C (-40,15°C): 106,59, 100,01, 99,30, 83,79, 82,64, 40,76, 21,93, 18,88, 11,56, 9,76.

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4^{\text{t}}\text{Bu})(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$:

RMN ^1H (-40,15°C): 6,51 (t, $J=6,8$, 1H); 4,93 (m, 2H); 3,41 (m, 2H); 1,96 (m, 2H); 1,91 (s, 6H); 1,66 (s, 6H); 1,55 (m, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,44 (m, 1H); 0,48 (m, 1H); -10,35 (s, ancho, 1H).

30 RMN ^{13}C (-40,15°C): 108,79, 106,83, 99,73, 99,21, 84,21, 41,77, 33,84, 32,47, 22,31, 18,91, 13,18, 9,97.

$[\text{Ru}(\text{C}_5(1,2^{\text{i}}\text{Pr}_2\text{Me}_3)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$:

35 RMN ^1H (-40,15°C): 6,54 (t, $J=6,8$, 1H); 4,97 (m, 2H); 3,51 (m, 2H); 2,88 (m, 2H); 1,96 (dt,

$J=3,4, 15,7, 2H$; 1,83 (s, 6H); 1,54 (m, 2H); 1,51 (s, 3H); 1,45 (m, 1H); 1,36 (d, $J=6,8, 6H$); 1,32 (d, $J=7,5, 6H$); 0,44 (ct, $J=3,4, 14,3, 1H$); -10,36 (s, ancho, 1H).

RMN ^{13}C (-40,15°C): 102,61, 91,20, 95,71, 77,49, 48,92, 29,35, 21,98, 10,01.

5 [Ru(C₅Me(Me₃SiO))(1,3-COD)]BF₄:

RMN 1H (-40,15°C): 6,23 (t, $J=6,8, 1H$); 4,74 (m, 2H); 3,34 (m, 2H); 2,03 (s, 6H); 1,47 (s, 6H); 1,51 (m, 2H); 1,35 (m, 1H); 0,38 (m, 1H); 0,03 (s, 9H); 9,19 (s, ancho, 1H).

RMN ^{13}C (-40,15°C): 138,96, 106,79, 92,85, 90,86, 86,49, 83,59, 39,76, 22,25, 19,35, 9,26, 9,18, 0,00.

10

[Ru(C₅(1,2,4-^tBu₃)H₂(1,3-COD)]BF₄:

RMN 1H (-40,15°C): 7,02 (t, $J=6,8, 1H$); 5,51 (m, 2H); 5,22 (s, 2H); 3,97 (m, 2H); 2,01 (m, 2H); 1,54 (m, 1H); 1,35 (s, 18H); 1,19 (s, 9H); 0,48 (m, 1H); 10,89 (s, ancho, 1H).

RMN ^{13}C (-40,15°C): 114,06, 112,76, 106,98, 83,66, 81,94, 36,93, 33,31, 31,35, 31,21, 30,78, 21,58, 18,60.

15

Procedimiento 2:

También se obtuvieron de acuerdo con un procedimiento de múltiples etapas complejos de [Ru(L)(dieno)]X con ligando de ciclopentadienilo que no tiene grupo aromáticos, descrito previamente por P.J. Fagan, M.D. Ward, J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1689-1719 o por P.J. Fagan, W.S. Mahoney, J.C. Calabrese, I.D. Williams, *Organometallics*, 1990 9, 1843-1852.

Primero se obtuvo [Ru(L)Cl₂]_n haciendo reaccionar RuCl₃xH₂O en EtOH (0,25 M) con un exceso del derivado L de ciclopentadieno sustituido (2,5 equivalentes/Ru). La mezcla de reacción se calentó a reflujo bajo atmósfera inerte durante 3 horas y después se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto deseado se recuperó por filtración. Se obtuvo un rendimiento molar de más del 70%después de lavados con EtOH y secado a vacío.

Después se obtuvo [Ru(L)Cl]₄ mediante reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de una suspensión de [Ru(L)Cl₂]_n en THF (0,6 M) con 1 equivalente/Ru de una solución de trietilborohidruro de litio 1M en THF. Después de agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, la mezcla de reacción se filtró bajo una atmósfera inerte. Se obtuvo el producto recuperado con un rendimiento molar mayor del 75% después de lavar con THF y secar a vacío.

Se obtuvo [Ru(L)(dieno)Cl] mediante reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de [Ru(L)Cl]₄ en solución en THF (0,05 M) con un ligero exceso del dieno deseado (1.5

equivalentes/Ru). Después de agitar durante 1 hora, la mezcla de reacción se filtró bajo atmósfera inerte y la solución obtenida se concentró hasta sequedad. El residuo obtenido se precipitó mediante trituración en pentano y el producto sólido se recuperó por filtración bajo atmósfera inerte. Se obtuvo con un rendimiento molar mayor del 75% después de lavar con pentano y secar a vacío.

Se obtuvo $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dieno})]\text{X}$ mediante reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dieno})\text{Cl}]$ en solución en acetona (0,25 M) con cantidad estequiométrica (1 equivalente/Ru) de AgX . Después de agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, la mezcla de reacción se filtró bajo atmósfera inerte y la solución recuperada se concentró hasta sequedad. Se cristalizó el $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dieno})]\text{X}$ en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Se obtuvo más del 75% de rendimiento molar después de la filtración y secado a vacío. Vale la pena hacer notar que el producto se obtuvo algunas veces como el aducto de acetona dependiendo principalmente de la naturaleza del dieno, acetona que se después se coordinó con el centro de rutenio con la forma de cetona o enol (observado por espectroscopia de IR).

15

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NBD})]\text{BF}_4$:

RMN ^1H (24,85°C): 4,61 (m, 2H); 4,52 (m, 2H); 4,26 (m, 2H); 3,86 (m, 2H); 1,55 (s, 15H).

RMN ^{13}C (24,85°C): 94,95, 78,43, 65,53, 64,54, 51,99, 9,48.

20

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{dimetilbutadieno})]\text{BF}_4$:

RMN ^1H (24,85°C): 4,01 (s, 4H); 1,96 (s, 6H); 1,55 (s, 15H).

RMN ^{13}C (24,85°C): 108,63, 97,33, 59,22, 32,25, 19,14, 9,26.

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{acetato de 2,4-hexadienilo})]\text{BF}_4$:

25 RMN ^1H (24,85°C): 6,32 (dc, $J=6,84, 15,17, 1\text{H}$); 5,85 (m, 1H); 5,36 (m, 1H); 4,43 (d, $J=6,08, 1\text{H}$); 4,29 (t, $J=10,6, 1\text{H}$); 3,08 (d, $J=10,6, 1\text{H}$); 1,94 (s, 3H); 1,63 (dd, $J=1,52, 6,84, 3\text{H}$); 1,56 (s, 15H).

RMN ^{13}C (24,85°C): 193,99, 139,07, 129,67, 106,23, 102,23, 91,88, 66,31, 25,52, 19,84, 9,38.

30

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{CF}_3\text{SO}_3$:

RMN ^1H (-40,15°C): 6,45 (t, $J=6,8, 1\text{H}$); 4,91 (m, 2H); 3,39 (m, 2H); 1,90 (m, 2H); 1,85 (s, 15H); 1,51 (m, 2H); 1,40 (m, 1H); 0,37 (ct, $J=3,4, 13,64, 1\text{H}$); 10,40 (s, ancho, 1H).

RMN ^{13}C (-40,15°C): 106,59, 98,42, 84,29, 41,29, 22,01, 18,92, 10,08.

35

$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{PF}_6$:

RMN ¹H (-40,15°C): 6,39 (t, J=6,8, 1H); 4,86 (m, 2H); 3,37 (m, 2H); 1,91 (m, 2H); 1,84 (s, 15H); 1,51 (m, 2H); 1,41 (m, 1H); 0,37 (ct, J=3,4, 14,4, 1H); -10,41 (s, ancho, 1H).

RMN ¹³C (-40,15°C): 106,49, 98,46, 84,20, 41,32, 21,99, 18,90, 10,04.

5 [Ru(C₅Me₅)(1,3-COD)]ClO₄:

RMN ¹H (-40,15°C): 6,45 (t, J=6,8, 1H); 4,91 (m, 2H); 3,39 (m, 2H); 1,90 (m, 2H); 1,86 (s, 15H); 1,53 (m, 2H); 1,41 (m, 1H); 0,38 (ct, J=3,4, 14,4, 1H); -10,38 (s, ancho, 1H).

RMN ¹³C (-40,15°C): 160,58, 98,43, 84,28, 41,31, 22,01, 18,94, 10,11.

10 [Ru(C₅Me₅)(1,3-COD)]SbF₆:

RMN ¹H (-40,15°C): 6,38 (t, J=6,8, 1H); 4,85 (m, 2H); 3,37 (m, 2H); 1,91 (m, 2H); 1,84 (s, 15H); 1,51 (m, 2H); 1,42 (m, 1H); 0,38 (ct, J=3,4, 14,4, 1H); -10,39 (s, ancho, 1H).

RMN ¹³C (-40,15°C): 106,49, 98,49, 84,22, 41,37, 22,01, 18,91, 10,04.

15 Procedimiento 3:

Se obtuvieron complejos de [Ru(L)COD)]BF₄ con ligandos L de ciclopentadienilo que tienen grupos aromáticos de acuerdo con un procedimiento de múltiples etapas descrito previamente por P. Álvarez, J. Gimeno, E. Lastra, S. García-Granda, J.F. Van der Maelen, M. Bassetti, Organometallics, 2001, 20, 3762-3771.

20 Se obtuvo [Ru(L)(dieno)Cl] mediante reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de [Ru(dieno)Cl₂] en suspensión en THF (0,05) con una cantidad estequiométrica (1 equivalente/Ru) de una solución preparada recientemente de sal de sodio L en THF. Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se agregó un ligero exceso (1,2 equivalentes/Ru) de HCl en solución en Et₂O (2M) a la mezcla de reacción que se agitó a esta 25 temperatura durante una hora adicional. Después se filtró bajo atmósfera inerte y la solución recuperada se concentró a sequedad. El residuo obtenido se precipitó mediante trituración en pentano y el producto sólido se recuperó mediante filtración bajo atmósfera inerte. Se obtuvo más del 70% de rendimiento molar después de lavar con pentano y secar a vacío.

30 Se obtuvo [Ru(L)(dieno)] mediante reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de [Ru(dieno)Cl] en solución en acetona (0,25 M) con una cantidad estequiométrica (1 equivalente/Ru) de AgX. Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró bajo atmósfera inerte y la solución recuperada se concentró a sequedad. El [Ru(L)(dieno)]X se cristalizó en una mezcla de CH₂Cl₂/Et₂O. Se obtuvo más del 75% de rendimiento molar después de filtración y secado a vacío. Vale hace notar que el producto se 35 obtuvo algunas veces como aducto de acetona dependiendo principalmente de la naturaleza

del dieno, coordinándose después la acetona con el centro de rutenio como la forma cetona o enol.

Ejemplo 2

5

Procedimientos de hidrogenación de acuerdo con la invención

Procedimiento típico de reacción de hidrogenación

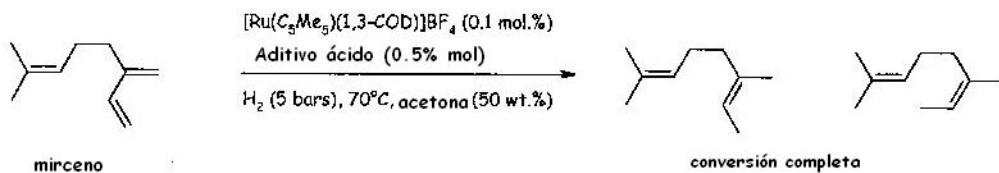
Se cargaron juntos el sustrato, el disolvente, el $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dieno})]\text{X}$ y el aditivo ácido de acuerdo con la invención bajo una atmósfera inerte en una autoclave y la mezcla se purgó a temperatura ambiente con nitrógeno (2 bares, 3 veces) y después hidrógeno (2 bares, 3 veces) en agitación. Después, la autoclave se presurizó a la presión de hidrógeno deseada y se calentó a la temperatura deseada. A la reacción le siguió el control de la absorción de hidrógeno y/o toma de muestras para análisis con CG. El catalizador de rutenio se eliminó fácilmente por destilación en los residuos y la mezcla de isómeros productos normalmente se recuperó con un rendimiento molar mayor del 90%.

Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas.

Tabla 1: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación

- tipo de reacción

25



30

35

Aditivo ácido	1, 4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
Ninguno	>98%	52/48
(Ph) ₂ P(O)(OH)	>98%	82/18
Ácido maleico	>98%	95/5
(BuO) ₂ P(O)OH	>98%	87/13
Me ₂ As(O)OH	>98%	74/26

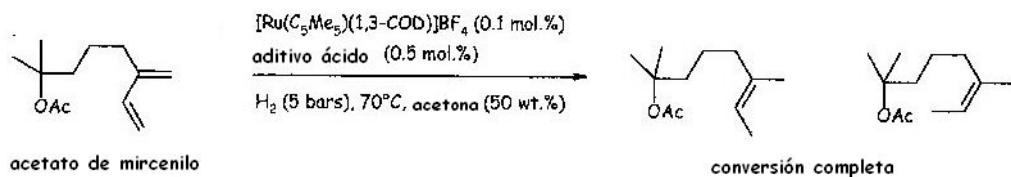
5

10

Tabla 2: Influencia del aditivo ácido y de su presencia en la selectividad de la hidrogenación

- tipo de reacción:

15



20

25

30

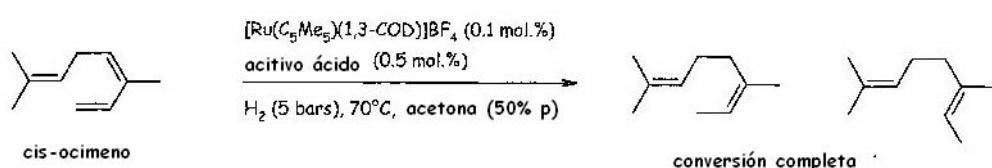
35

Aditivo ácido	1, 4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
Ninguno	>98%	45/55
(C ₆ H ₁₃) ₂ B(OH) ₂	>98%	52/48
Ácido sórbico	>98%	55/45
(Ph) ₂ P(O)OH	>98%	82/18
Ácido málico	>98%	96/4
(BuO) ₂ P(O)OH	>98%	85/15
2-metoxifenol	>98%	60/40
Ácido trifluoroacético	>95%	75/25
Me ₂ As(O)OH	>98%	70/30
Ácido glicólico	>98%	80/20

Tabla 3: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación

- tipo de reacción

5



10

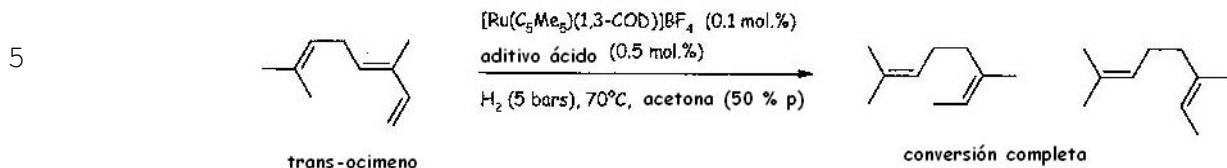
15

20

Aditivo ácido	1, 4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
Ninguno	>98%	3/97
(Ph) ₂ P(O)(OH)	>98%	83/17
(BuO) ₂ P(O)OH	>98%	88/12
Ácido maleico	>98%	93/7
Ácido trifluoroacético	>90%	80/20
Ácido glicólico	>98%	85/15

Tabla 4: Influencia del aditivo ácido de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación

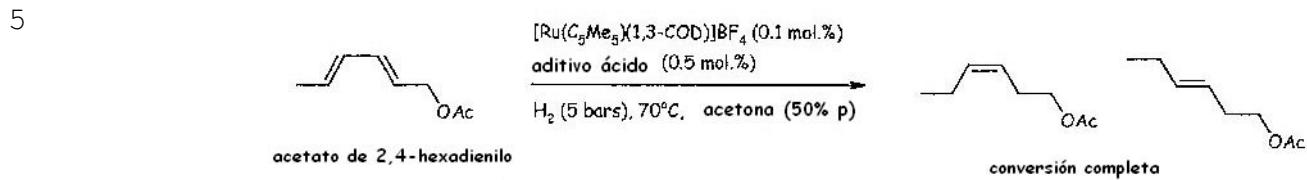
- tipo de reacción



Aditivo ácido	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
Ninguno	>98%	83/17
Ácido maleico	>98%	95/5
(Ph) ₂ P(O)(OH)	>98%	94/6
(BuO) ₂ P(O)OH	>98%	90/10

Tabla 5: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación

- tipo de reacción



10

Aditivo ácido	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
Ninguno	>98%	88/12
$(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$	>98%	96/4
$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	>98%	95/5
Ácido maleico	>98%	98/2
2-metoxifenol	>98%	90/10
Ácido glicólico	>98%	93/17

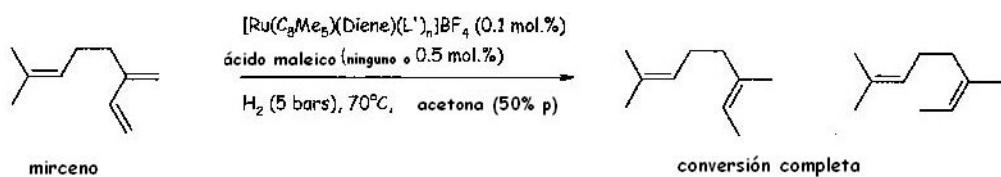
15

20

Tabla 6: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación influencia del Dieno

- tipo de reacción

5



10 Siendo L' acetona en su forma de cetona o enol ($n: 0$ ó 1)

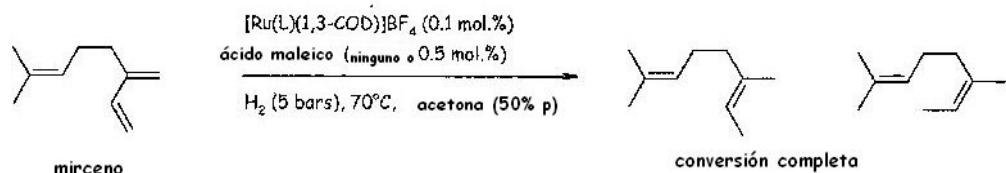
15

20

Dieno	Presencia de ácido maleico	1, 4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
1, 3-COD	No	>98%	52/48
1, 3-COD	Sí	>98%	95/5
NBD	No	>97%	53/47
NBD	Sí	>97%	95/5
1, 5-hexadieno	No	>96%	54/46
1, 5-hexadieno	Sí	>96%	96/4

Tabla 7: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación influencia del ligando L

- tipo de reacción



10

L	Presencia de ácido maleico	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
C ₅ Me ₅	no	>98%	52/48
C ₅ Me ₅	Sí	>98%	95/5
1,2-(iPr) ₂ C ₅ Me ₃	No	>99%	65/35
1,2-(iPr) ₂ C ₅ Me ₃	Sí	>99%	97,5/2,5
1,2,4-(tBu) ₃ C ₅ H ₂	No	>99%	85/15
1,2,4-(tBu) ₃ C ₅ H ₂	Sí	>99%	98,5/1,5
(Me ₃ SiO)C ₅ Me ₄	No	>99%	58/42
(Me ₃ SiO)C ₅ Me ₄	Sí	>99%	90/10

15

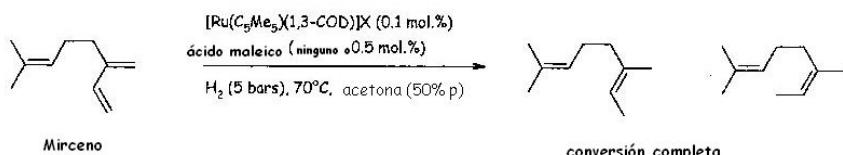
20

I

Tabla 8: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación
influencia del anión X

- tipo de reacción

5



10

X	Presencia de ácido maleico	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
BF ₄ ⁻	no	>98%	52/48
BF ₄ ⁻	Sí	>98%	95/5
ClO ₄ ⁻	No	>95%	88/12
ClO ₄ ⁻	Sí	>96%	92/8
CF ₃ SO ₃ ⁻	No	>92%	90/10
CF ₃ SO ₃ ⁻	Sí	>94%	92/8
PF ₆ ⁻	No	>94%	92/8
PF ₆ ⁻	Sí	>98%	96/4

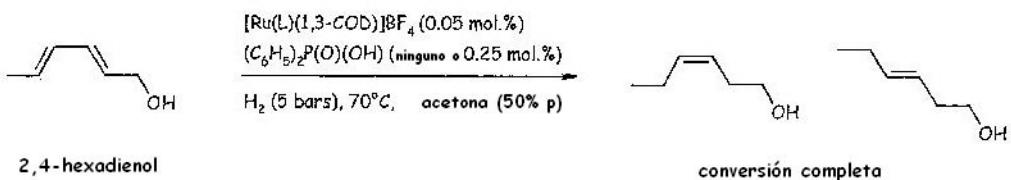
15

20

Tabla 9: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la selectividad de la hidrogenación influencia de del ligando L

- tipo de reacción

5



10

15

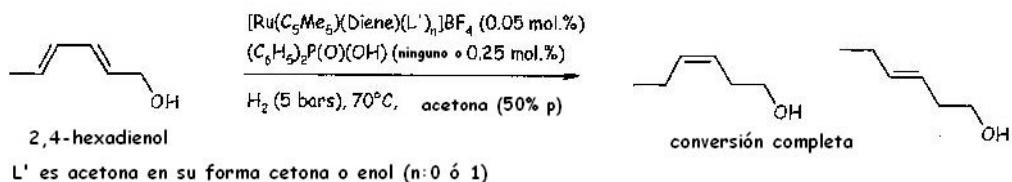
20

L	Presencia de ácido (C ₆ H ₅) ₂ P(O)(OH)	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
C ₅ Me ₄ H	No	>98%	90/10
C ₅ Me ₄ H	Si	>98%	97,5/2,5
C ₅ Et ₅	No	>98%	88/12
C ₅ Et ₅	Si	>98%	98/2
1,2-(iPr) ₂ C ₅ Me ₃	No	>99%	80/20
1,2-(iPr) ₂ C ₅ Me ₃	Si	>99%	95/5
1,2,4-(tBu) ₃ C ₅ H ₂	No	>99%	50/50
1,2,4-(tBu) ₃ C ₅ H ₂	Si	>99%	70/30
(Me ₃ SiO)C ₅ Me ₄	No	>99%	85/15
(Me ₃ SiO)C ₅ Me ₄	Si	>99%	95/5

Tabla 10: Influencia del aditivo ácido y de su presencia sobre la influencia de la selectividad de la hidrogenación influencia del Díeno

- tipo de reacción

5



10

15

20

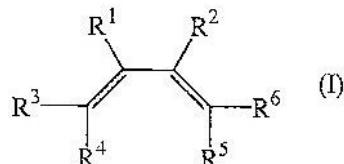
25

L	Presencia de ácido (C ₆ H ₅) ₂ P(O)(OH)	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
NBD	No	>98%	90/10
NBD	Si	>98%	98/2
Dimetilbutadieno	No	>98%	90/10
Dimetilbutadieno	Si	>98%	98/2
1,5-hexadieno	No	>99%	90/10
1,5-hexadieno	Si	>99%	98/2
Acetato de 2,4-hexadienilo	No	>98%	90/10
Acetato de 2,4-hexadienilo	Si	>98%	98/2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción catalítica por 1,4-hidrogenación, usando H₂ molecular, de un dieno conjugado C₅-C₂₂ de fórmula

5



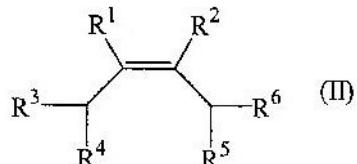
10

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido; uno de R² o R⁶ también puede representar un grupo alcoxi o aciloxi C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido; y

15

R¹ y R³, o R³ y R⁴, o R² y R⁶, o R⁶ y R⁵, o R⁴ y R⁵, juntos, pueden formar un grupo alcanodiilo o alquenodiilo des-conjugado C₂-C₁₆, opcionalmente sustituido; al correspondiente alqueno, de fórmula

20



25

en la que R¹ a R⁶ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula (I), y en la que el isómero que tiene los grupos R¹ y R² en una configuración cis es predominante; en el que dicho procedimiento se **caracteriza porque** se realiza en presencia de

- al menos un catalizador o precatalizador de rutenio de fórmula



30

en la que L representa un ligando ciclopentadienilo C₅-C₂₅ sustituido, Dieno representa un dieno C₄-C₂₂ y X representa un anión no coordinado, n representa 2, 1 ó 0 y L' representa un disolvente; y

- al menos un aditivo ácido seleccionado del grupo constituido por:

un compuesto de fórmula R¹⁴_(3-x)MO(OH)_x, en la que R¹⁴ es un grupo R¹⁴ ó R¹⁴O

35

en los que R¹⁴ es un grupo C₁-C₁₀, M es P o As y x es 1 ó 2; y

un derivado de boro de fórmula $R^{14}B(OH)_2$, en la que R^{14} es como se ha definido en lo que antecede; y

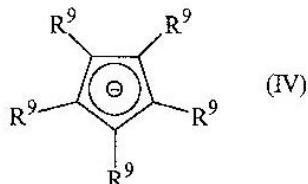
fenol o fenol sustituido con hasta tres grupos alquilo, alcoxi o carboxílico C_1-C_4 , grupos nitro o átomos de halógeno; y

5 un ácido mono-carboxílico C_1-C_{12} no aminoácido; y

un di-ácido $HOOCCH=CHCOOH$, y el ácido tetrónico;

con la condición de que se excluyan los procedimientos en los que el compuesto (I) es sorbol y el compuesto (III) es de fórmula $[Ru(Cp^*)(COD)]X$.

10 **2.** Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** L es un compuesto C_6-C_{25} de fórmula



en la que cada R^9 representa, simultánea o independientemente unos del otros, un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo opcionalmente sustituido o un o grupo alquilo o alquenilo C_1-C_{10} opcionalmente sustituido; y

20 uno o dos de dichos grupos R^9 pueden ser un grupo CF_3 , un grupo $OSiR^{11}_3$, $OCOR^{10}$, COR^{10} o $COOR^{10}$, R^{11} representa un grupo alquilo C_1-C_{11} , R^{10} representa un grupo R^{11} o CF_3 o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; y

25 al menos un R^9 es un grupo alquilo; dos R^9 adyacentes pueden estar unidos entre sí formando un grupo alcanodiilo C_2-C_{10} .

30 **3.** Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizado porque** dos R^9 representan, simultánea o independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno ó un grupo alquilo C_1-C_4 y los otros tres R^9 representan simultánea o independientemente grupos alquilo C_1-C_4 .

35 **4.** Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizado porque** cuatro R^9 representan, simultánea o independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 y un R^9 representa $OSiR^{11}_3$, representando R^{11} un grupo alquilo C_1-C_4 , y al menos un R^9 es un grupo alquilo.

5. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el Dieno es un alcadieno C₆-C₁₂ cíclico conjugado o no conjugado.

6. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 5 **caracterizado porque** X es ClO_4^- , $\text{R}^{12}\text{SO}_3^-$, en el que R^{12} es un átomo de cloro o flúor o un grupo de fluoroalquilo o fluoroarilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, BF_4^- , PF_6^- , SbCl_6^- , SbF_6^- , o BR^{13}_4 , en el que R^{13} es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco átomos de haluro o grupos metilo o CF_3 .

10 7. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho ácido mono-carboxílico se selecciona del grupo constituido por un ácido carboxílico de fórmula $R^{15}COOH$, en la que R^{15} representa:

un grupo hidrocarburo C₁-C₈ halogenado o perhalogenado;

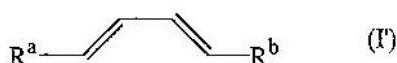
un grupo $R^{16}CH(OR^{16})$, siendo R^{16} un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_6 :

un grupo hidrocarburo C₁-C₁₂, opcionalmente sustituido con uno o dos grupos éter o éster; siendo el sustituyente opcional uno, dos o tres grupos alquilo, alcoxi o carboxílico C₁-C₄, o grupos nitro o átomos de halógeno.

20 8. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, **caracterizado porque**
dicho aditivo ácido se selecciona del grupo constituido por

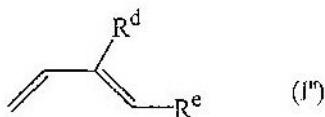
- un compuesto de fórmula $R^{14}2MO(OH)$ o $R^{14}MO(OH)2$, en las que R^{14} es un grupo alquilo o alcoxilo C_1-C_6 o un fenilo o fenoxilo C_6-C_8 y M es P o As; y
- ácido maleico o glicólico y un ácido mono-carboxílico C_1-C_7 halogenado o per-halogenado.

9. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el dieno conjugado de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (I')



en la que R^a representa un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_8 lineal, ramificado o cíclico, y R^b representa un grupo $(CH_2)_nX$, n representa 0, 1, 2 ó 3, X representa un grupo CHO, OH, OCOR^c, OR^c ó COOR^c, R^c es un grupo alquilo o aquenilo C_1-C_8 ; o de fórmula (I''):

35

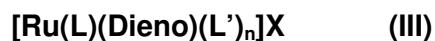


5

en la que R^d y R^e representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_8 , opcionalmente sustituido con un grupo OH, $OCOR^f$, OR^f o $COOR^f$, siendo R^f un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_8 , con la condición de que R^d y R^e no representan cada uno un átomo de hidrógeno.

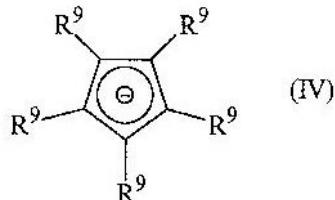
10

10. Un complejo de rutenio de fórmula



15 en la que Dieno representa un dieno C_4-C_{22} y X representa un anión no coordinado, n representa 2, 1 ó 0 y L' representa un disolvente; y
 L representa un compuesto C_6-C_{25} de fórmula

20



25 en la que cada R^9 representa, simultánea o independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo fenilo opcionalmente sustituido, o un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_{10} opcionalmente sustituido; y
 uno o dos de dichos grupos R^9 es un grupo $OSiR^{11}3$ o $OCOR^{10}$, R^{11} representa un grupo alquilo C_1-C_6 , R^{10} representa un grupo R^{11} o CF_3 o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; y al menos un R^9 es un grupo alquilo; dos R^9 adyacentes pueden estar unidos entre sí formando un grupo alcanodiilo C_2-C_{10} .