

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713871-7 A2**

(22) Data de Depósito: 18/06/2007
(43) Data da Publicação: 18/12/2012
(RPI 2189)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 15/00

(54) **Título:** COMPLEXOS DE RUTÊNIO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE METÁTESE

(30) **Prioridade Unionista:** 30/06/2006 EP 06 116373.9

(73) **Titular(es):** F.Hoffmann La Roche AG

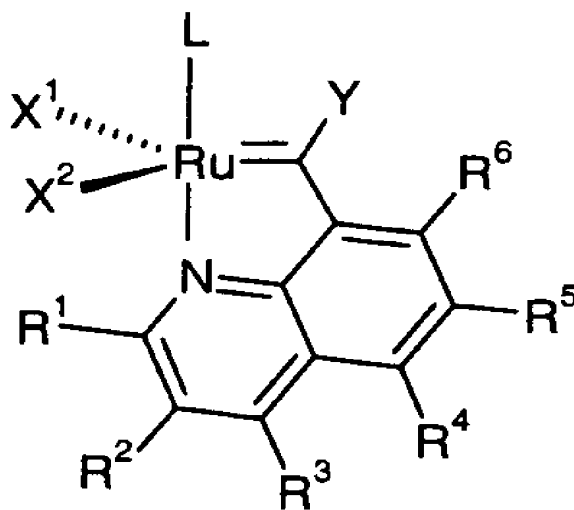
(72) **Inventor(es):** Kurt Puentener, Michelangelo Scalone

(74) **Procurador(es):** Dannemann , Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007055995 de 18/06/2007

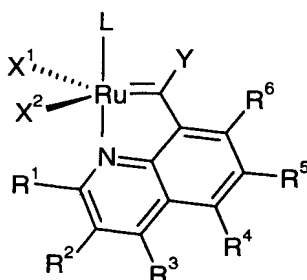
(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/000644de 03/01/2008

(57) **Resumo:** COMPLEXOS DE RUTÊNIO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE METÁTESE. A presente invenção refere-se a novos catalisadores de metátese da fórmula (1), um processo para fabricar o mesmo e seu uso nas reações de metátese tal como metátese reticulada ou fechamento de anel.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPLEXOS DE RUTÊNIO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE METÁTESE**".

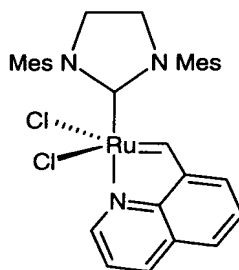
A presente invenção refere-se aos novos catalisadores de metátese da fórmula



um processo para desenvolver o mesmo e seu uso nas reações de metátese tal como fechamento de anel ou metátese cruzada.

As reações de metátese utilizando rutênio ou outros complexos de metal de transição como catalisadores são, entretanto, bem conhecidas e foram amplamente aplicadas em síntese orgânica (veja, por exemplo, WO 2004/035596, WO 2002/14376 ou EP-A 1180108).

Um catalisador de metátese da fórmula



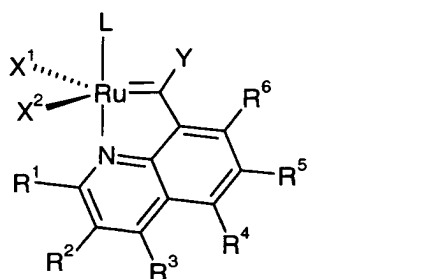
é descrito por Barbasiewicz e outros em *Organometallics*, publicado na Web em 17 de Junho de 2006. Os outros autores mostraram que empregando este catalisador em uma reação de metátese de fechamento de anel de *N,N*-dialil-4-metilbenzenossulfonamida em diclorometano em temperatura ambiente, 41% de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol foram formados após um tempo de reação de 24 horas. Na reforma sobre as mesmas condições, a conversão foi muito inferior (<3%) fornecendo apenas 1% de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol e mesmo em uma temperatura de reação elevada (110°C em tolueno) a atividade deste catalisador permaneceu inferior.

A finalidade da presente invenção, portanto, foi fornecer catalisadores de metátese superiores.

Foi surpreendentemente descoberto que uma substituição em posição alfa do átomo de nitrogênio significativamente melhorou a atividade dos catalisadores.

Pode ser mostrado que os complexos de rutênio de fórmula I têm o potencial de utilizar catalisadores em reações de metátese tal como nas reações de metátese reticulada ou fechamento de anel.

Os compostos da presente invenção são caracterizados pela fórmula



em que L é um ligante neutro;

X¹ e X² independentemente um do outro são ligantes aniônicos;

R¹ é C₁₋₆-alquila, halogeno-C₁₋₆-alquila, C₁₋₆-alcóxi, C₁₋₆-alquilcarbonila, arila, hidróxi, arilóxi, nitro, amino, mono-C₁₋₆-alquil-ou di-C₁₋₆-alquilamino, halogênio, tio, C₁₋₆-alquiltio ou SO₂-C₁₋₆-alquila, SO₂-arila, SO₃H, SO₃-C₁₋₆-alquila ou OSi(C₁₋₆-alquila)₃ e SO₂-N R'R'' em que R' e R'' independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio ou C₁₋₆-alquila ou R' e R'' juntamente com o átomo de N formam um carbociclo;

R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶ independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio, C₁₋₆-alquila, halogeno-C₁₋₆-alquila, C₁₋₆-alcóxi, C₁₋₆-alquilcarbonila, arila, hidróxi, arilóxi, nitro, amino, mono-C₁₋₆-alquil-ou di-C₁₋₆-alquilamino, halogênio, tio, C₁₋₆-alquiltio ou SO₂-C₁₋₆-alquila, SO₂-arila, SO₃H, SO₃-C₁₋₆-alquila ou OSi(C₁₋₆-alquila)₃ e SO₂-N R'R'' em que R' e R'' independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio ou C₁₋₆-alquila ou R' e R'' juntamente com o átomo de N formam um carbociclo,

Y é hidrogênio, C₁₋₆-alquila, C₂₋₆-alquenila ou arila, ou Y e R⁶ empregados para formar um (CH=CR) – ou uma ponte de -(CH₂)_n- com n

tendo o significado de 2 ou 3 e R como definido para R².

A presente invenção também inclui um processo para a preparação dos compostos de fórmula I e seu uso em reações de metátese.

As definições seguintes são descritas para ilustrar e definir o significado e escopo dos vários termos utilizados para descrever a invenção aqui.

O termo "alquila", sozinho ou em combinação com outros grupos, refere-se a um radical de hidrocarboneto alifático saturado monovalente de cadeia ramificada ou linear de um a seis átomos de carbono, preferivelmente um a quatro átomos de carbono. Este termo é também exemplificado por radicais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, s-butila, t-butila, 1-adamantila e os grupos especialmente exemplificados aqui.

O termo "alquenila", sozinho ou em combinação com outros grupos, refere-se a um radical de hidrocarboneto alifático não-saturado monovalente de cadeia linear ou ramificada de dois a seis átomos de carbono, preferivelmente dois a quatro átomos de carbono. Este termo é também exemplificado por radicais como vinila e propenila, butenila, pentenila e hexenila e seus isômeros. O radical de alquenila preferido é vinila.

O termo "halogeno" refere-se a flúor, cloro, bromo e iodo. Halogênio preferido é cloro.

O termo "halogeno-C₁₋₆-alquila" refere-se a um radical C₁₋₆alquila substituído por halogênio em que halogênio tem o significado como acima. Os radicais de "halogeno-C₁₋₆-alquila" preferidos são os radicais de C₁₋₆-alquila fluorados tais como CF₃, CH₂CF₃, CH(CF₃)₂, C₄F₉.

O termo "alcóxi" refere-se a um radical de hidrocarboneto alifático saturado monovalente de cadeia ramificada ou linear de um a seis átomos de carbono, preferivelmente 1 a 4 átomos de carbono ligados a um átomo de oxigênio. Exemplos de "alcóxi" são metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, isobutóxi e hexilóxi. Os preferidos são os grupos alcóxi especialmente exemplificados aqui.

A cadeia alquila do grupo alcóxi pode opcionalmente ser substituída, parcialmente mono-, di- ou trissubstituída por grupos alcóxi como defi-

nido acima, preferivelmente metóxi, ou etóxi ou por grupos arila, preferivelmente fenila. Grupo alcóxi substituído preferido é o grupo benzilóxi.

O termo "alquilcarbonila" refere-se a um grupo C_{1-6} -alquilcarbonila preferivelmente a um grupo C_{1-4} -alquilcarbonila. Inclui, por exemplo, acetila, propanoíla, butanoíla ou pivaloíla. Grupo alquilcarbonila preferido é acetila.

O termo "alquiltio" refere-se ao grupo $R'-S-$, em que R' é C_{1-6} -alquila, preferivelmente C_{1-4} -alquila, por exemplo, metiltio ou etiltio. Preferidos são os grupos alquiltio especialmente exemplificados aqui.

O termo " SO_2 - C_{1-6} -alquila" refere-se a um radical de C_{1-6} -alquila substituído por sulfonila. O radical de SO_2 - C_{1-6} -alquila preferido é SO_2 -metila.

O termo " SO_2 - arila" refere-se a um radical de arila substituído por sulfonila. O radical de SO_2 -arila preferido é SO_2 -fenila.

O termo " SO_2 -N $R'R''$ " refere-se a um N $R'R''$ de grupo amino substituído por sulfonila em que R' e R'' independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio ou C_{1-6} -alquila ou R' e R'' juntamente com o átomo de N forma um carbociclo. Os radicais de SO_2 -N $R'R''$ preferidos são SO_2 -N(metila)₂.

O termo " $OSi(C_{1-6}\text{-alquila})_3$ " refere-se a um grupo sililóxi substituído por tri- C_{1-6} -alquila. O significado preferido de $OSi(C_{1-6}\text{-alquila})_3$ são trimetilsililóxi, trietilsililóxi e t-butildimetilsililóxi.

O termo "mono- ou dialquil-amino" refere-se a um grupo amino, que é mono- ou dissustituído com C_{1-6} -alquila, preferivelmente C_{1-4} -alquila. Um grupo mono- C_{1-6} -alquil-amino inclui, por exemplo, metilamino ou etilamino. O termo "di- C_{1-6} -alquil-amino" inclui, por exemplo, dimetilamino, dietilamino ou etilmetilamino. Os preferidos são os grupos mono- ou di- C_{1-4} -alquilamino especialmente exemplificados aqui. É pelo presente entendido que o termo "di- C_{1-6} -alquil-amino" inclui sistemas de anel nos quais os dois grupos alquila juntamente com átomo de nitrogênio ao qual eles são ligados formam um heterociclo de 4 a 7 membros que também podem transportar um outro átomo de hetero átomo selecionado de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Os termos "amino" e "mono- ou dialquil-amino" também abrangem um grupo da fórmula $-NR'R''H^+Z^-$ em que R' e R'' são como acima e Z^- é um ânion tal como um haleto, particularmente cloreto ou um sulfonato, particularmente metanossulfonato ou p-toluenossulfonato.

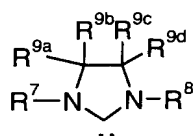
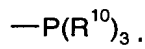
5 O termo "cicloalquila" refere-se a um grupo " C_{3-7} -cicloalquila" contendo de 3 a 7 átomos de carbono, tais como ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila ou cicloheptila.

O termo "arila" refere-se ao grupo naftila ou fenila, preferivelmente o grupo fenila, que pode opcionalmente ser mono-, di-, tri- ou múltiplo-substituídos por halogênio, hidróxi, CN, CF_3 , NO_2 , NH_2 , $N(H, \text{alquila})$, $N(\text{alquil})_2$, carbóxi, aminocarbonila, alquila, alcóxi, alquilcarbonila, SO_2 -alquila, SO_2 -arila, SO_3H , SO_3 -alquila, $SO_2-NR'R''$, arila e/ou arilóxi. O grupo arila preferido é fenila.

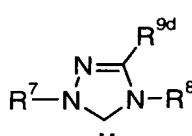
O termo "arilóxi" refere-se a um radical de arila ligado a um átomo de oxigênio. O termo "arila" tem o significado como definido acima. O grupo arilóxi preferido é fenilóxi.

O termo "heteroarila" refere-se a um radical de arila heterocíclico contendo 1 a 3 heteroátomos no anel com o restante sendo átomos de carbono. Heteroátomos adequados incluem, sem limitação, oxigênio, enxofre, e nitrogênio. Grupos heteroarila exemplares incluem furanila, tienila, piridila, pirrolila, N-alquil pirrol, pirimidila, pirazinila, imidazolila, benzofuranila, quinolinila, e indolila. Como o grupo arila, o grupo heteroarila pode opcionalmente ser mono-, di-, tri- ou múltiplo-substituído por halogênio, hidróxi, CN, CF_3 , NO_2 , NH_2 , $N(H, \text{alquila})$, $N(\text{alquila})_2$, carbóxi, aminocarbonila, alquila, alcóxi, alquilcarbonila, SO_2 -alquila, SO_2 -arila, SO_3H , SO_3 -alquila, $SO_2-NR'R''$, arila e/ou arilóxi.

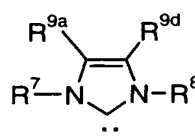
O ligante L é um ligante neutro preferivelmente selecionado de



IIa



IIb



IIc

em que R^7 e R^8 independentemente um do outro são C_{1-6} -alquila, arila, C_{2-6} -alquenila ou 1-adamantila e

R^{9a-d} são independentemente um do outro hidrogênio, C_{1-6} -alquila, C_{2-6} -alquenila ou arila, ou R^{9b} e R^{9c} ou R^{9a} e R^{9d} empregados juntamente formam uma ponte de $(CH_2)_4$;

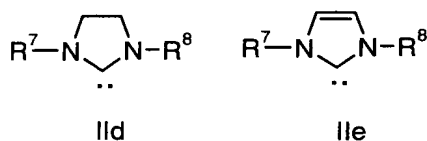
R^{10} é independentemente um do outro C_{1-6} -alquila, C_{3-7} -cicloalquila, arila ou heteroarila

Em uma modalidade preferida R^7 e R^8 são C_{1-6} -alquila ou um grupo fenila que é di- ou trissubstituído com C_{1-6} -alquila. R^7 e R^8 mais preferivelmente têm o significado de t-butila, 1-adamantila, isopropila, 2, 6-diisopropilfenila ou 2, 4, 6-trimetilfenila mais preferivelmente 2, 4, 6-trimetilfenila.

Em uma modalidade preferida R^{9a} e R^{9c} são metila ou fenila e R^{9b} e R^{9d} são hidrogênio, ou R^{9a} e R^{9c} ou R^{9b} e R^{9d} são empregados juntamente para formar uma ponte $(CH_2)_n$ com n tendo o significado de 5 ou 6. É pelo presente entendido que se os átomos quirais de carbono estiverem presentes, tanto a forma racêmica quanto a enantiomericamente pura são compreendidas.

Em uma modalidade também preferida, R^{9a-d} é hidrogênio.

Em uma outra modalidade preferida, L é



em que R^7 e R^8 são como descritos acima.

Em outra modalidade preferida R^{10} é cicloexila.

Como ligante aniônico X^1 e X^2 , um haleto ou um pseudohaleto tal como cianeto, uma rodanida, um cianato, um isocianato, acetato ou trifluoroacetato podem ser selecionados. O ligante aniônico preferido para X^1 e X^2 é um haleto, visto que cloro é o ligante aniônico mais preferido.

Em uma outra modalidade preferida, R^1 é C_{1-6} -alquila, halogeno- C_{1-6} -alquila ou arila. R^1 mais preferivelmente é metila, trifluorometila, fenila, orto-tolila ou 2,6-dimetilfenila.

Em uma outra modalidade preferida R^2 , R^4 , R^5 e R^6 são hidrogênio.

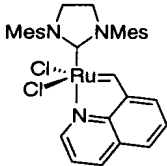
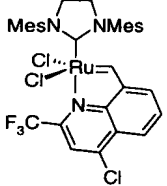
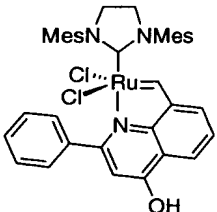
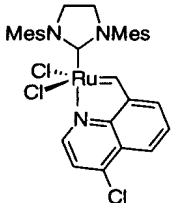
R^3 preferivelmente é hidrogênio, hidróxi, C_{1-6} -alcóxi, C_{1-6} -alcoxicarbonila, nitro, amino e halogênio. O R^3 mais preferido representa cloro, hidróxi, benzilóxi, amino, nitro e acetila.

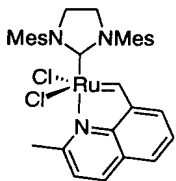
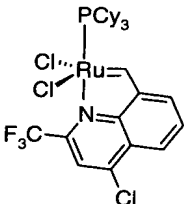
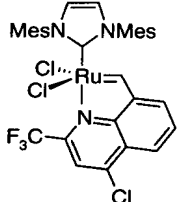
Os compostos seguintes representam os representativos mais preferidos da presente invenção.

Abreviações: ImH_2Mes = 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno; $ImMes$ = 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazoilideno

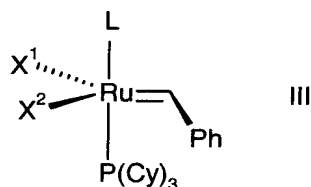
10

Tabela de catalisadores testados

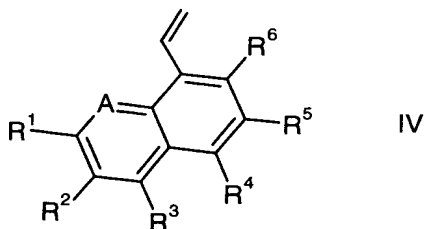
Estrutura de Catalisador	Nome Químico
	$[RuCl_2(ImH_2Mes)(8\text{-quinolinilmetileno})]$ (Exemplo de comparação)
	$[RuCl_2(ImH_2Mes)((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno})]$
	$[RuCl_2(ImH_2Mes)((4\text{-hidróxi-2-fenil-8-quinolinil)metileno})]$
	$[RuCl_2(ImH_2Mes)((4\text{-cloro-8-quinolinil)metileno})]$ (Exemplo de comparação)
	$[RuCl_2(ImH_2Mes)((2\text{-metil-8-quinolinil)metileno})]$

	
	[RuCl₂(tricicloexilfosfina)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)]
	[RuCl₂(ImMes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)]

A presente invenção também compreende um processo para a preparação de um composto da fórmula I que compreende a transformação de um composto precursor de Ru da fórmula III



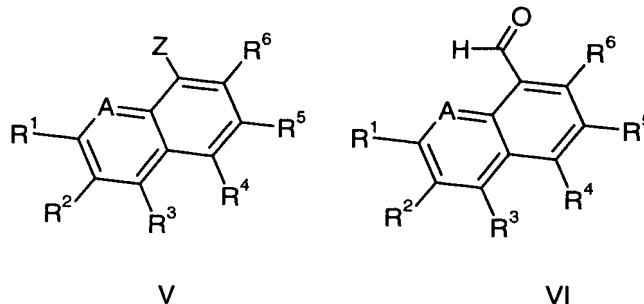
em que X¹ e X² são como definidos, Cy tem o significado de cicloexila e Ph é fenila com um composto de fórmula IV



em que R¹ a R⁶ têm o significado como acima.

A conversão como uma regra ocorre em um solvente orgânico tipo tolueno, benzeno, tetraidrofurano ou diclorometano na presença de um sal de cobre, preferivelmente cloreto de cobre em uma temperatura de cerca de 0°C a 60°C.

Os compostos de fórmula IV podem ser preparados por várias reações de acoplamento reticulado bem conhecidas que são, por exemplo, descritas em F. Diederich e P. J. Stang em `Metal-catalyzed cross-coupling reactions` Wiley-VCH, 1998 ou J. March em `Advanced organic chemistry` Wiley-VCH, 1992 partindo de compostos comercialmente disponíveis ou facilmente acessíveis de fórmula V com, por exemplo, vinilestananos, etileno, vinilboronatos, vinilboranos, reagentes de Grignard de vinila ou sob condições Wittig, Wittig-Horner, Wittig-Horner-Emmons, Tebbe ou Peterson partindo de aldeídos comercialmente disponíveis de fórmula VI.



em que Z é halogênio ou trifluorometanossulfonilóxi e R¹ a R⁶ têm o significado como acima.

Os compostos da presente invenção podem ser utilizados nas reações de metátese particularmente em reações de metátese reticulada ou fechamento de anel. Embora seja evidente para o versado na técnica que as condições de reação devem ser adaptadas para cada substrato, as seguintes condições podem, como uma regra, serem aplicadas.

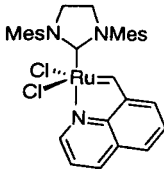
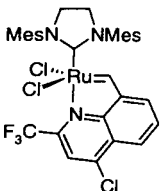
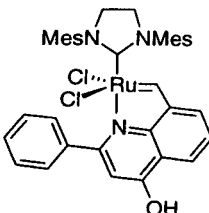
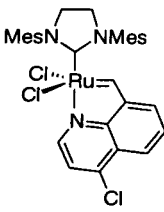
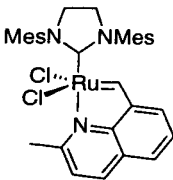
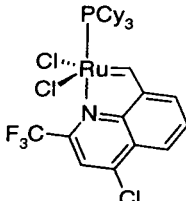
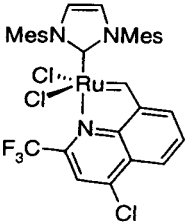
Reações de metátese reticulada e fechamento de anel são geralmente realizados em um solvente orgânico inerte tal como em tolueno, xileno, mesitileno, e diclorometano e em temperaturas de reação de 20°C a 180°C. A concentração de catalisador é geralmente selecionada entre 0,1 % em mol e 10 % em mol.

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem limitá-la.

Exemplos

Abreviações: ImH₂Mes = 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno;
ImMes = 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolilideno

Tabela de Catalisadores testados:

Estrutura Química	Nome Químico
 The structure shows a ruthenium (Ru) center coordinated by two chloride (Cl) ligands in a cis configuration. It is also coordinated to a 1,3-bis(mesityl)imidazolidine (ImH2Mes) ligand and an 8-quinolinylmethylene ligand, which consists of a quinoline ring system with a methylene group at the 8-position.	[RuCl₂(ImH₂Mes)(8-quinolinilmetileno)] (Exemplo de comparação)
 The structure is similar to the first one, but the quinoline ring is substituted with a trifluoromethyl (F₃C) group at the 2-position and a chlorine (Cl) atom at the 4-position.	[RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)]
 The structure is similar to the first one, but the quinoline ring is substituted with a phenyl group at the 2-position and a hydroxyl (OH) group at the 4-position.	[RuCl₂(ImH₂Mes)((4-hidróxi-2-fenil-8-quinolinil)metileno)]
 The structure is similar to the first one, but the quinoline ring has a chlorine (Cl) atom at the 4-position.	[RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-8-quinolinil)metileno)] (Exemplo de comparação)
 The structure is similar to the first one, but the quinoline ring has a methyl group at the 2-position.	[RuCl₂(ImH₂Mes)((2-metil-8-quinolinil)metileno)]
 The structure is similar to the second one, but the ImH2Mes ligand is replaced by a tricyclohexylphosphine (PCy₃) ligand.	[RuCl₂(tricicloexilfosfina)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)]
 This structure is identical to the second one, showing [RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)].	[RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)]

Síntese de Catalisadores: Exemplos 1-11

Exemplo 1[RuCl₂(ImH₂Mes)(8-quinolinilmetileno)]

Uma suspensão de 500 mg (0,59 mmol) de [Ru-
 5 Cl₂(PCy₃)(ImH₂Mes)(fenilmetileno)] (comercialmente disponível de Sigma-
 Aldrich Inc., St. Louis, USA), 60 mg (0,61 mmol) de cor de cobre e 100 mg
 (0,64 mmol) de 8-vinilquinolina (preparada de acordo com G.T. Crisp, S. Pa-
 padopoulos, *Aust. J. Chem.* 1989, 42, 279-285) em 40 ml de cloreto de meti-
 leno foi agitada em temperatura ambiente durante 90 minutos. A mistura re-
 10 acional foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado por cro-
 matografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 2:1) para produzir 255 mg
 (70%) do composto do título como cristais verdes. MS: 584,4 (M-Cl⁺). ¹H-
 RMN (300 MHz, CD₂Cl₂): 2,36 (s, 6H); 2,40 (s, 12H); 4,04 (s, 4H); 7,01 (s,
 4H); 7,19 (dd, J = 8,4, 4,9Hz, 1H); 7,34 (t, J = 7,7Hz, 1H); 7,51 (d, J = 7,1Hz,
 15 1H); 8,08-8,18 (m, 2H); 8,26 (dd, J = 4,8, 1,3Hz, 1H); 16,95 (s, 1H), Anal.
 calculada para C₃₁H₃₃N₃Cl₂Ru: C, 60,09; H, 5,37; N, 6,78; Cl, 11,44, Encon-
 trado: C, 60,06; H, 5,75; N, 6,16; Cl, 10,90.

Exemplo 24-cloro-2-trifluorometil-8-vinil-quinolina

20 Uma suspensão de 2,00 g (6,25 mmols) de 8-bromo-4-cloro-2-
 trifluorometilquinolina (comercialmente disponível de Maybridge, Cornwall,
 UK), 258 mg (0,31 mmol) de PdCl₂dppf·CH₂Cl₂, 1,29 g (9,37 mmols) de tetra-
 fluoroborato de vinila de potássio e 0,88 ml (6,28 mmols) de trietilamina em
 40 ml de etanol foi aquecida em refluxo durante 3 horas. A suspensão ama-
 25 rela resultante foi filtrada e o filtrado evaporado até seca. O resíduo foi
 suspenso em acetato de etila, filtrado e o filtrado extraído com água. A ca-
 mada orgânica foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado
 por cromatografia em sílica-gel (hexano) para produzir 1,17 g (72%) do com-
 posto do título como cristais branco. MS: 257,1 (M⁺). ¹H-RMN (300 MHz,
 30 CDCl₃): 5,58 (dd, J = 11,1, 1,1Hz, 1H); 6,07 (dd, J = 17,8, 1,1Hz, 1H); 7,75 (t,
 J = 7,7Hz, 1H); 7,81 (s, 1H); 7,99 (dd, J = 17,8, 11,1Hz, 1H); 8,09 (d, J =
 7,2Hz, 1H); 8,23 (d, J = 8,4Hz, 1H).

Exemplo 3[RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)]

Uma suspensão de 1,39 g (1,64 mmol) de [Ru-
 Cl₂(PCy₃)(ImH₂Mes)(fenilmetileno)], 0,17 g (1,80 mmol) de cor de cobre e
 5 464 mg (1,69 mmol) 4-cloro-2-trifluorometil-8-vinil-quinolina em 100 ml de
 cloreto de metileno foi agitada a 30°C durante 90 minutos. A mistura reacio-
 nal foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado por cromato-
 grafia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 5:2) para produzir 278 mg
 (24%) do composto do título como cristais verdes. MS: 721,2 (M⁺). ¹H-RMN
 10 (300 MHz, CD₂Cl₂): 2,85 (s, 6H); 2,40 (s, 12H); 4,05 (s, 4H); 7,01 (s, 4H);
 7,54 (s, 1H); 7,56 (t, J = 7,7Hz, 1H); 7,65 (d, J = 6,8Hz, 1H); 8,51 (d, J =
 8,4Hz, 1H); 16,70-17,10 (br, 1H).

Exemplo 42-fenil-8-vinil-quinolina-4-ol

15 Uma suspensão de 500 mg (1,67 mmol) de 8-bromo-2-fenil-
 quinolina-4-ol (comercialmente disponível de Ubichem Research Ltd, Buda-
 pest, Hungary), 97 mg (0,09 mmol) de Pd(PPh₃)₄, 71 mg (1,67 mmol) de clo-
 reto de lítio e 528 mg (1,67 mmol) de estano de tributilvinila em 20 ml de
 dioxano foi aquecida a 90°C durante 16 horas. A suspensão amarela resul-
 20 tante foi filtrada e o filtrado evaporado até seca. O resíduo foi suspenso em
 acetato de etila, filtrado e o filtrado extraído com água. A camada orgânica
 foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado por cromato-
 grafia em sílica-gel (acetato de etila) para produzir 178 mg (43%) do com-
 posto do título como cristais amarelos. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): 5,59 (d, J
 25 = 11,1Hz, 1H); 5,75 (d, J = 17,4Hz, 1H); 6,42(s, 1H); 7,04 (dd, J = 17,4,
 11,1Hz, 1H); 7,23 (t, J = 8,1Hz, 1H); 7,40-7,60 (m, 6H); 8,21 (d, J = 8,1Hz,
 1H); 8,70 (br, 1H).

Exemplo 5[RuCl₂(ImH₂Mes)((4-hidróxi-2-fenil-8-quinolinil)metileno)]

30 Uma suspensão de 100 mg (0,12 mmol) de [Ru-
 Cl₂(PCy₃)(ImH₂Mes)(fenilmetileno)], 12 mg (0,12 mmol) de cor de cobre e
 100 mg (0,12 mmol) de 2-fenil-8-vinil-quinolina-4-ol em 11 ml de cloreto de

metileno foi agitada a 40°C durante 1 hora. A mistura reacional foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 2:1) para produzir 51 mg (61%) do composto do título como cristais verdes. MS: 711,1 (M^+). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): 2,32 (s, 12H); 2,41 (s, 6H); 3,90 (s, 4H); 6,12-6,28 (br, 1H); 6,80-6,92 (m, 2H); 6,98 (s, 4H); 7,04 - 7,14 (m, 1H); 7,19 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H); 7,29 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H); 7,35 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 7,49 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H); 7,80 - 8,00 (br, 1H); 17,34 (s, 1H).

Exemplo 6

10 4-cloro-8-vinil-quinolina

Uma suspensão de 975 mg (4,02 mmols) de 8-bromo-4-cloroquinolina (comercialmente disponível de Ubichem Research Ltd, Budapest, Hungary), 166 mg (0,20 mmol) de $PdCl_2dppf \cdot CH_2Cl_2$, 833 mg (6,00 mmols) de vinil tetrafluoroborato de potássio e 0,57 ml (4,10 mmols) de trietilamina em 20 ml de etanol foi aquecida em refluxo durante 3 horas. A suspensão amarela resultante foi filtrada e o filtrado evaporado até seca. O resíduo foi suspenso em acetato de etila, filtrado e o filtrado extraído com água. A camada orgânica foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 9:1) para produzir 207 mg (27%) do composto do título como cristais brancos. MS: 189,1 (M^+). 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$): 5,53 (d, $J = 11,1$ Hz, 1H); 5,95 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H); 7,51 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H); 7,63 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H); 7,96 (dd, $J = 17,7, 11,1$ Hz, 1H); 7,97 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H); 8,19 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H); 8,80 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H).

25 Exemplo 7 (para comparação)

$[RuCl_2(ImH_2Mes)((4\text{-cloro-8-quinolinil)metileno})]$

Uma suspensão de 790 mg (0,93 mmol) de $[RuCl_2(PCy_3)(ImH_2Mes)(fenilmetileno)]$, 95 mg (0,96 mmol) de cor de cobre e 196 mg (1,03 mmol) de 4-cloro-8-vinil-quinolina em 70 ml de cloreto de metileno foi agitada a 30°C durante 90 minutos. A mistura reacional foi evaporada até seca e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 5:2) e finalmente desgaseificada em 20 ml

de pentano em temperatura ambiente durante 30 minutos para produzir 311 mg (51%) do composto do título como cristais verdes. MS: 655,0 (M^+). ^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): 2,35 (s, 6H); 2,39 (s, 12H); 4,04 (s, 4H); 7,00 (s, 4H); 7,25 (d, $J = 5,3\text{Hz}$, 1H); 7,43 (dd, $J = 8,2, 7,3\text{Hz}$, 1H); 7,56 (dd, $J = 7,1, 0,7\text{Hz}$, 1H); 8,13 (d, $J = 5,3\text{Hz}$, 1H); 8,41 (dd, $J = 8,2, 0,7\text{Hz}$, 1H); 16,95 (s, 1H), Anal. calculada para $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Ru}$: C, 56,93; H, 4,93; N, 6,42; Cl, 16,26, Encontrado: C, 56,59; H, 5,04; N, 6,02; Cl, 15,49.

Exemplo 8

2-metil-8-vinil-quinolina

Uma suspensão de 4,80 g (21,60 mmols) de 8-bromo-2-metilquinolina (comercialmente disponível de ACB Block Ltd, Moscow, Russia), 0,89 g (1,10 mmol) de $\text{PdCl}_2\text{dppf} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 4,48 g (32,40 mmols) de vinil tetrafluoroborato de potássio e 3,10 ml (22,10 mmols) de trietilamina em 150 ml de etanol foi aquecida em refluxo durante 3 horas. A suspensão amarela resultante foi filtrada e o filtrado evaporado até securo. O resíduo foi suspenso em acetato de etila, filtrado e o filtrado extraído com água. A camada orgânica foi evaporada até securo e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (CH_2Cl_2 / acetato de etila 98:2) para produzir 2,68 g (73%) do composto do título como um óleo incolor. MS: 169,1 (M^+). ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 2,74 (s, 1H); 5,47 (dd, $J = 11,1, 1,6\text{Hz}$, 1H); 5,97 (dd, 17,9, 1,6 Hz, 1H); 7,24 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 1H); 7,43 (t, $J = 7,7\text{Hz}$, 1H); 7,66 (dd, $J = 8,1, 1,2\text{Hz}$, 1H); 7,87 (dd, $J = 7,3, 1,2\text{Hz}$, 1H); 7,97 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 1H); 8,05 (dd, $J = 17,9, 11,1\text{Hz}$, 1H).

Exemplo 9

$[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((2\text{-metil-8-quinolinil})\text{metileno})]$

Uma suspensão de 218 mg (0,26 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{ImH}_2\text{Mes})(\text{fenilmetileno})]$, 26 mg (0,26 mmol) cor de cobre e 49 mg (0,29 mmol) de 2-metil-8-vinil-quinolina em 17 ml de cloreto de metileno foi agitada a 30°C durante 90 minutos. A mistura reacional foi evaporada até securo e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 7:3) e finalmente desgaseificada em 15 ml de hexano em temperatura ambiente durante 30 minutos para produzir 157 mg

(96%) do composto do título como cristais verdes. MS: 632,9 (M^+). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): 2,15 (s, 3H); 2,29 (s, 6H); 2,64 (s, 12H); 3,49 (s, 4H); 6,30 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 1H); 6,80 (t, $J = 7,3\text{Hz}$, 1H); 6,98 (s, 4H); 7,10 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 1H); 7,40 (d, $J = 8,1\text{Hz}$, 1H); 7,52 (d, $J = 7,0\text{Hz}$, 1H), 17,15-17,32 (br, 1H), Anal. calculada para $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: C, 60,66; H, 5,57; N, 6,63; Cl, 11,19, Encontrado: C, 60,33; H, 5,58; N, 6,27; Cl, 10,90.

Exemplo 10

$[\text{RuCl}_2(\text{tricicloexilfosfina})((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil})\text{metileno})]$

Uma suspensão de 3,07 g (3,73 mmols) de $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{fenilmetileno})]$ (comercialmente disponível de Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, USA), 380 mg (3,84 mmols) de cor de cobre e 1,06 g (4,10 mmols) de 4-cloro-2-trifluorometil-8-vinil-quinolina em 135 ml de cloreto de metileno foi agitada a 30°C durante 90 minutos. A mistura reacional foi evaporada até secar e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 2:1) e finalmente desgaseificada em 50 ml de pentano em temperatura ambiente durante 30 minutos para produzir 429 mg (17%) do composto do título como cristais verdes escuros. MS: 697,0 (M^+). ^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): 54,2 ppm, ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): 1,18-2,35 (m, 30H); 2,60 (q, $J = 12,0\text{Hz}$, 3H); 6,82 (t, $J = 6,0\text{Hz}$, 1H); 7,01 (d, $J = 3,0\text{Hz}$, 1H); 7,55 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 1H); 7,89 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 1H); 17,80-17,90 (m, 1H).

Exemplo 11

$[\text{RuCl}_2(\text{ImMes})((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil})\text{metileno})]$

Uma suspensão de 1,30 g (1,54 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{ImMes})(\text{fenilmetileno})]$ (preparado de acordo com J. Huang, E. Stevens, S. Nolan, J. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 2674-2678), 0,15 g (1,54 mmol) de cor de cobre e 435 mg (1,68 mmol) de 4-cloro-2-trifluorometil-8-vinil-quinolina em 100 ml de cloreto de metileno foi agitada a 30°C durante 90 minutos. A mistura reacional foi evaporada até secar e o produto bruto isolado purificado por cromatografia em sílica-gel (hexano / acetato de etila 5:2) para produzir 260 mg (24%) do composto do título como cristais laranja. MS: 719,0 (M^+). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): 2,33 (s, 6H); 2,46 (s, 12H); 6,30 (s, 2H); 6,76 (dd, $J = 9,0, 6,0\text{Hz}$, 1H); 6,83 (s, 1H); 6,97 (s,

4H); 7,58 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 1H); 7,85 (d, $J = 9,0\text{Hz}$, 1H); 17,31-17,36 (m, 1H).

Aplicação de Catalisadores em Metátese de Fechamento de Anel: Exemplos 12-18

Exemplo 12

5 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1H-pirrol

Uma solução de 257 mg (1,02 mmol) de *N,N*-dialil 4-metilbenzenossulfonamida (preparada de acordo com S. Varray, R. Lazaro., J. Matinez, F. Lamaty, *Organometallics* 2003, 22, 2426-2435) e 19 mg (0,03 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno})]$ em 10 5 ml de tolueno foi agitada a 110°C . Para monitorar a conversão e seletividade, 0,2-ml de amostras foi tirado após 1 hora e 4 horas. Cada amostra foi filtrada sobre uma almofada de sílica-gel, o filtrado foi evaporado até secar e analisado por GC (coluna: DB-1701; injetor: 260°C ; detector: 260° ; forno: 70 a 250°C / 5°C por minuto; gás portador: H_2 (60 kPa); tempos de retenção: 15 15,5 minutos de 4-metilbenzenossulfonamida de *N,N*-dialila, 24,5 minutos de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1H-pirrol, 25,5 minutos de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1H-pirrol). Após 1 hora (98% de conversão), 96 % do composto do título e 2 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1H-pirrol e após 4 horas (100% de conversão) 92% do composto do título e 8% de 1- 20 (tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1H-pirrol. ^1H -RMN de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1H-pirrol (300 MHz, C_6D_6): 2,43 (s, 3H); 4,12 (s, 4H); 5,65 (s, 2H); 7,32 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H); 7,73 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H), ^1H -RMN of 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1H-pirrol (300 MHz, C_6D_6): 2,40-2,55 (m, 2H); 2,43 (s, 3H); 3,48 (t, $J = 8,9\text{Hz}$, 2H); 5,10-5,15 (m, 1H); 8,35-8,40 (m, 1H); 7,32 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H); 25 7,67 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H).

Exemplo 13 (para comparação)

1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1H-pirrol

De uma maneira análoga ao exemplo 12, porém na presença de 17 mg (0,03 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((4\text{-cloro-8-quinolinil)metileno})]$ em 30 vez de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno})]$ como catalisador, após 1 hora (7% de conversão), 7 % do composto do título e após 4 horas (15% de conversão), 14% do composto do título e 1 % de 1-

(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

Exemplo 14 (para comparação)

1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol

5 a) De uma maneira análoga ao exemplo 12, porém na presença de 16 mg (0,03 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})(8\text{-quinolinilmetileno})]$ em vez de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil})\text{metileno})]$ como catalisador, após 1 hora (7% de conversão), 7 % do composto do título e após 4 horas (31% de conversão), 28% do composto do título e 3 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

10 b) De acordo com Barbasiewicz e outro, (*Organometallics*, publicado na Web de 17 de junho de 2006), uma solução de 88 mg (0,35 mmol) de *N,N*-dialil 4-metilbenzenossulfonamida e 11,2 mg (0,018 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})(8\text{-quinolinilmetileno})]$ em 17,5 ml de diclorometano foi agitada em temperatura ambiente. Para monitorar a conversão e seletividade, 0,2-ml de amostras foi tirado após 4 horas e 24 horas. Cada amostra foi filtrada sobre uma almofada de sílica-gel, o filtrado foi evaporado até securo e analisado por GC como descrito no exemplo 12. Após 4 horas (2% de conversão), 0,6 % do composto do título e 0,3 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol e após 24 horas (3% de conversão) 1,5% do composto do título e 0,5% de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

Exemplo 15

1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol

De uma maneira análoga ao exemplo 12, porém na presença de 18 mg (0,03 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((4\text{-hidróxi-2-fenil-8-quinolinil})\text{metileno})]$ em vez de $[\text{RuCl}_2(\text{ImH}_2\text{Mes})((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil})\text{metileno})]$ como catalisador, após 1 hora (99% de conversão) 98 % do composto do título e 1 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol e após 4 horas (100% de conversão), 99 % do composto do título e 1 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

30 Exemplo 16

1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol

De uma maneira análoga ao Exemplo 12, porém na presença de

18 mg (0,03 mmol) [RuCl₂(ImH₂Mes)((2-metil-8-quinolinil)metileno)] em vez de [RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)] como catalisador, após 1 hora (22% de conversão) 11 % do composto do título e após 4 horas (66% de conversão), 22 % do composto do título e 5 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

Exemplo 17

1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol

De uma maneira análoga ao exemplo 12, porém na presença de 16 mg (0,03 mmol) [RuCl₂(tricicloexilfosfina)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)] em vez de [RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)] como catalisador, após 1 hora (11% de conversão) 7 % do composto do título e 1 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol e após 4 horas (42% de conversão), 25 % do composto do título e 1 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

Exemplo 18

1-(tolueno-4-sulfonil)-2,5-diidro-1*H*-pirrol

De uma maneira análoga ao exemplo 12, porém na presença de 20 mg (0,03 mmol) [RuCl₂(ImMes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)] em vez de [RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)] como catalisador, após 1 hora (53% de conversão) 11 % do composto do título e 11 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol, após 4 horas (100% de conversão), 54 % do composto do título e 2 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol e após 20 horas (100% de conversão), 1 % do composto do título e 64 % de 1-(tolueno-4-sulfonil)-2,3-diidro-1*H*-pirrol foram formados.

Aplicação de Catalisadores em Metátese Reticulada: Exemplos 19-20

Exemplo 19

2-[3-ciano-2-propenil]malonato de (*E*)/(*Z*)-dietila

Uma solução de 100,0 mg (0,48 mmol) de alimalonato de dietila, 77,4 mg (1,45 mmol) de acrilonitrila e 35,0 mg (0,05 mmol) de [RuCl₂(ImH₂Mes)((4-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno)] em 5 ml de tolu-

eno foi agitada a 110°C. Para monitorar a conversão e seletividade, 0,05 ml de amostras foi tirado após 3 horas e 40 horas. Cada amostra foi filtrada sobre uma almofada de sílica-gel, o filtrado foi evaporado até secar e analisado por GC (coluna: HP-5, 5% de metil siloxano de fenila (Agilent 19091-413); injetor: 250°C; detector: 250°C; forno: 100 a 150°C / 5°C por minutos, 5 minutos a 150°C, 150 a 200°C / 5°C por minutos e 200 a 300°C / 20°C por minuto; gás portador: He (46 kPa (0,46 bar))); tempos de retenção: 9,2 minutos alilmalonato de dietila, 17,5 minutos 2-[3-ciano-2-propenil]malonato de (*Z*)-dietila e 18,8 minutos (2-[3-ciano-2-propenil]malonato) de (*E*)-dietila. Após 3 horas (66% de conversão), 57 % do composto do título e após 40 horas (94% de conversão) 83% do composto do título como uma mistura de (*E*):(*Z*) de 1:2 foi formado. Após evaporação do solvente sob pressão reduzida, o produto bruto foi purificado por cromatografia em sílica-gel (ciclohexano / acetato de etila 8:2) para produzir 65,1 mg (60%) do composto do título como uma mistura de (*E*):(*Z*) de 1:2. MS: 226,3 (M^+). 1H -RMN de 2-[3-ciano-2-propenil]malonato de dietila (300 MHz, C_6D_6): (*Z*)-isômero: 1,29 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H); 2,99 (td, $J = 7,1, 1,5$ Hz, 2H); 3,51 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H); 4,20-4,24 (m, 4H); 5,40-5,42 (m, 1H); 6,54 (m, 1H), (*E*)-isomer: 1,28 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H); 2,79 (td, $J = 7,1, 1,5$ Hz, 2H); 3,46 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H); 4,20-4,24 (m, 4H); 5,40-5,42 (m, 1H); 6,68 (m, 1H).

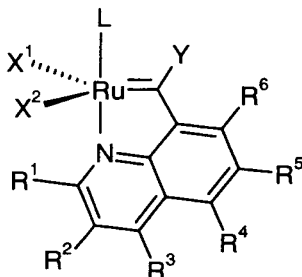
Exemplo 20

2-[3-ciano-2-propenil]malonato de (*E*):(*Z*)-dietila

De uma maneira análoga ao exemplo 19, porém na presença de 34,9 mg (0,05 mmol) de $[RuCl_2(ImMes)((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno})]$ em vez de $[RuCl_2(ImH_2Mes)((4\text{-cloro-2-trifluorometil-8-quinolinil)metileno})]$ como catalisador, após 19 horas (80% de conversão), 48 % do composto do título e após 40 horas (87% de conversão) 49% do composto do título como uma mistura de (*E*):(*Z*) de 1:2 foram formados.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto da fórmula I



em que L é um ligante neutro;

X¹ e X² independente um do outro são ligantes aniônicos;

- 5 R¹ é C₁₋₆-alquila, halogeno-C₁₋₆-alquila, C₁₋₆-alcóxi, C₁₋₆-alquilcarbonila, arila, hidróxi, arilóxi, nitro, amino, mono-C₁₋₆-alquil-ou di-C₁₋₆-alquilamino, halogênio, tio, C₁₋₆-alquiltio ou SO₂-C₁₋₆-alquila, SO₂-arila, SO₃H, SO₃-C₁₋₆-alquila ou OSi(C₁₋₆-alquila)₃ e SO₂-N R' R'' em que R' e R'' independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio ou C₁₋₆-alquila ou R' e R'' juntamente com o átomo de N formam um carbociclo;

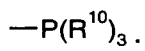
- 10 R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶ independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio,

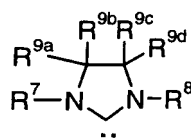
- C₁₋₆-alquila, halogênio-C₁₋₆-alquila, C₁₋₆-alcóxi, C₁₋₆-alquilcarbonila, arila, hidróxi, arilóxi, nitro, amino, mono-C₁₋₆-alquil-ou di-C₁₋₆-alquilamino, halogênio, tio, C₁₋₆-alquiltio ou SO₂-C₁₋₆-alquila, SO₂-arila, SO₃H, SO₃-C₁₋₆-alquila ou OSi(C₁₋₆-alquila)₃ e SO₂-N R' R'' em que R' e R'' independentemente um do outro têm o significado de hidrogênio ou C₁₋₆-alquila ou R' e R'' juntamente com o átomo de N formam um carbociclo;

- 20 Y é hidrogênio, C₁₋₆-alquila, C₂₋₆-alquenila ou arila, ou Y e R⁶ empregados juntamente para formar uma ponte para formar um (CH=CR) - ou uma ponte de -(CH₂)_n- com n tendo o significado de 2 ou 3 e R é como definido para R².

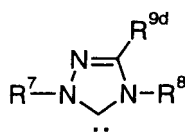
2. Composto de acordo com reivindicação 1 em que

L é um ligante neutro selecionado de

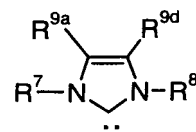




IIa



IIb



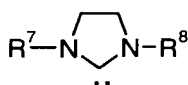
IIc

em que R^7 e R^8 independentemente um do outro são C_{1-6} -alquila, arila, C_{2-6} -alquenila ou 1-adamantila e

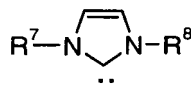
- R^{9a-d} são independentemente um do outro hidrogênio, C_{1-6} -alquila, C_{2-6} -alquenila ou arila, ou R^{9b} e R^{9c} ou R^{9a} e R^{9d} empregados juntamente formam uma ponte de $-(CH_2)_4-$;

R^{10} é independentemente um do outro C_{1-6} -alquila, C_{3-7} -cicloalquila, arila ou heteroarila.

3. Composto de acordo com reivindicações 2, em que L é



IIId



IIe

em que R^7 e R^8 são como descritos acima.

4. Composto de acordo com a reivindicação 2 ou 3, em que R^7 e R^8 é 2, 4, 6-trimetilfenila.

5. Composto de acordo com as reivindicações 1 a 4, em que X^1 e X^2 independente um do outro são um halogênio.

6. Composto de acordo com reivindicações 5, em que X^1 e X^2 é cloro.

7. Composto de acordo com as reivindicações 1 a 6, em que R^1 é C_{1-6} -alquila, halogeno C_{1-6} -alquila ou arila.

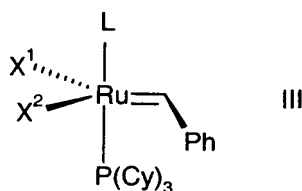
8. Composto de acordo com a reivindicação 7, em que R^1 é metila, trifluorometila, orto-tolila, 2,6-dimetilfenila ou fenila.

9. Composto de acordo com as reivindicações 1 a 8, em que R^3 é hidrogênio, hidróxi, C_{1-6} -alcóxi, nitro, amino e halogênio.

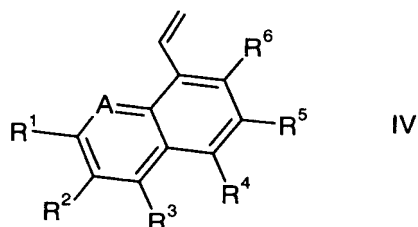
10. Composto de acordo com as reivindicações 1 a 9, em que R^2 , R^4 , R^5 e R^6 são hidrogênio.

11. Processo para a preparação de um composto da fórmula 1 como definido nas reivindicações 1 a 10, que compreende a transformação

de um composto precursor de Ru da fórmula



em que X^1 e X^2 são como definidos, Cy tem o significado de cicloexila e Ph é fenila com um composto de fórmula IV



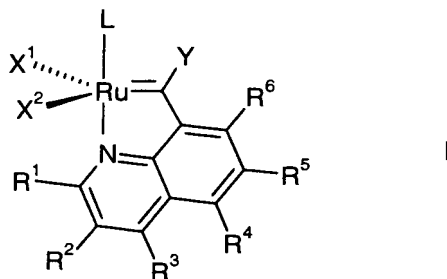
em que R^1 a R^6 tem o significado como acima.

- | | |
|----|---|
| 5 | 12. Uso de um composto da fórmula I como definido nas reivindicações 1 a 11, em reações de metátese. |
| | 13. Uso de um composto da fórmula I de acordo com a reivindicação 12, em reações de metátese de fechamento de anel. |
| | 14. Uso de um composto da fórmula I de acordo com a reivindicação 12, em reações de metátese cruzada. |
| 10 | 15. Invenção como descrita aqui acima. |

RESUMO

Patente de Invenção: "COMPLEXOS DE RUTÊNIO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE METÁTESE".

5 A presente invenção refere-se a novos catalisadores de metátese da fórmula (I),



um processo para fabricar o mesmo e seu uso nas reações de metátese tal como metátese reticulada ou fechamento de anel.