



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

(21) PI 0717582-5 A2



(22) Data de Depósito: 13/09/2007
(43) Data da Publicação: 29/10/2013
(RPI 2234)

(51) *Int.Cl.:*
B01J 31/22
B01J 31/18
B01J 31/24
C07F 15/00

(54) Título: CATALISADORES DE METÁTESE

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2006 DE 10 2006 043 704.7

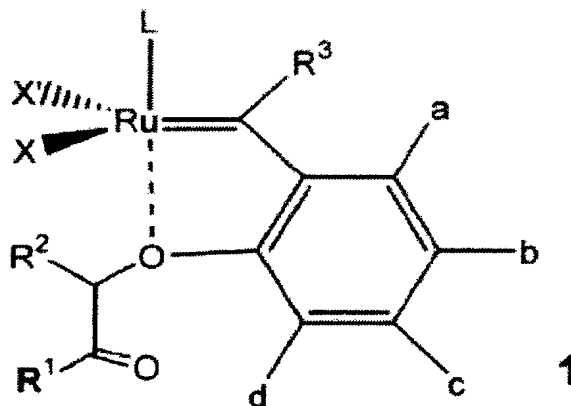
(73) Titular(es): Umicore Ag & Co. Kg

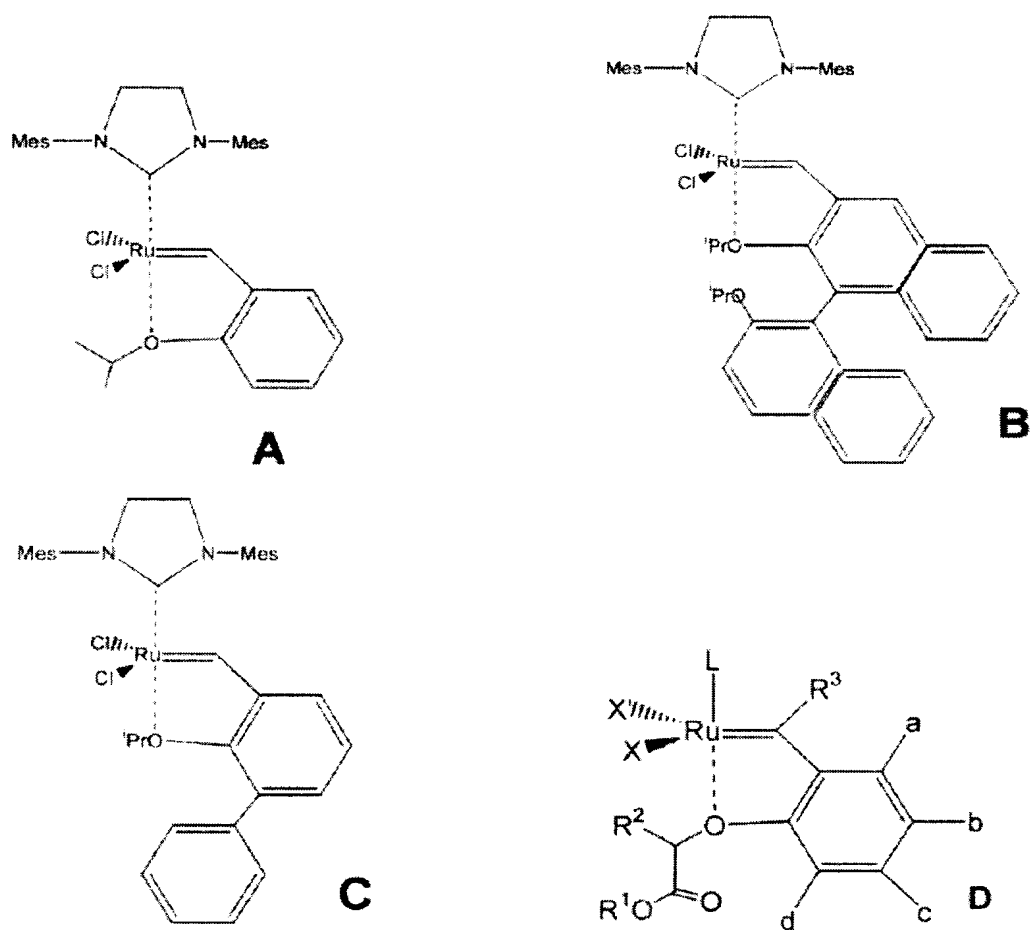
(72) Inventor(es): Dieter Artl, Michal Bieniek, Ralf Karch

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007007972 de 13/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/034552de 27/03/2008

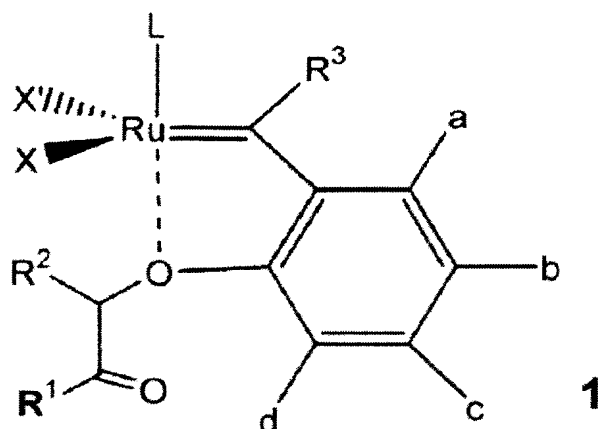




Surpreendentemente verificou-se que um outro aumento de atividade de catalisadores de rutênio da fórmula A, também em comparação com D, pode ser obtido pela introdução de um grupo ceto no radical alifático dos grupos éteres dos ligantes.

5 Descrição Detalhada da Invenção

Objeto da presente invenção são novos complexos de rutênio da fórmula 1 e seu uso como catalisadores de metátese,



em que

X e X' significam ligantes aniônicos; de preferência halogênio, particularmente preferido Cl ou Br;

L significa ligante neutro;

- 5 a,b,c,d independentes um do outro significam H, -NO₂, C₁₋₁₂-alquila, C₁₋₁₂-alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi;

R¹ significa C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila;

R² significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila;

- 10 R³ significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₂₋₁₂-alquenila, C₂₋₁₂-alquinila, arila.

Preferidos são, aqui, os compostos da fórmula **1**, em que

X e X' significam halogênio;

L significa ligante neutro;

- 15 a,b,c,d independente um do outro significa H, -NO₂, C₁₋₆-alquila, C₁₋₆-alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₄-alquila e C₁₋₄-alcóxi;

R¹ significa C₁₋₆-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₁-aralquila, arila;

R² significa H, C₁₋₆-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₁-aralquila, arila;

R³ significa H, C₁₋₆-alquila, C₂₋₆-alquenila, C₂₋₆-alquinila, arila;

- 20 dos quais são particularmente preferidos os compostos da fórmula **1**, em que

X e X' significam Cl ou Br;

L significa ligante neutro;

a,b,c,d independente um do outro significa H, -NO₂, metila, etila, iso-

propila, metóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo metila e metóxi;

R¹ significa metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-heptila, ciclopentila, ciclohexila, 2-metilciclohexila, 2,4-dimetilciclohexila, benzila, 1-feniletila, 2-feniletila, fenila, o-, m-, p-tolila e 3,5-dimetilfenila;

R² significa H, metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-heptila, ciclopentila, ciclohexila, 2-metilciclohexila, 2,4-dimetilciclohexila, benzila, 1-feniletila, 2-feniletila, fenila, o-, m-, p-tolila e 3,5-dimetilfenila,

R³ significa H, metila, etila, fenila.

Dos compostos da fórmula geral **1** mencionados acima são particularmente preferidos aqueles nos quais R¹, R², R³, X, X' e L podem ter o significado mencionado e

a,b,c significa H, e

d significa fenila que pode ser substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi;

ou

a,c,d significa H, e

b significa -NO₂.

Além disso, dos compostos da fórmula geral **1** mencionados acima são particularmente preferidos aqueles nos quais R¹, R², R³, X, X', a, b, c e d podem ter os significados mencionados e

L significa P(R⁴)₃ ou um ligante da fórmula L¹, L², L³ ou L⁴, em que
- copiar fórms. L¹ até L⁴, pág. 5 -

R⁴ significa C₁₋₆-alquila, cicloalquila ou arila

R⁵ e R⁶ independentes um do outro significam H, C₁₋₆-alquila ou arila,

R⁷ e R⁸ independentes um do outro significam H, C₁₋₆-alquila, C₂₋₆-alquenila ou arila;

ou

R⁷ e R⁸ juntos formam uma ponte alquileno com 3 ou 4 membros; e

Y e Y' significam halogênio; de preferência Cl ou Br.

Mais preferidos são compostos da fórmula geral 1, em que

X e X'	significam Cl;
L	significa L ¹ ;
a,b,c,d	significam H;
5 R ¹	significa metila;
R ²	significa H;
R ³	significa H;
R ⁵ e R ⁶	significam mesitila;
R ⁷ e R ⁸	significam H.

10 Além disso, a invenção abrange em outras formas de execução, também compostos da fórmula geral 1 em que X, X', L bem como R¹, R² e R³ possuem o significado indicado na reivindicação 1 e sendo que

a,b,c,d independentes um do outro podem significar H, -NO₂, C₁₋₁₂-alquila, C₁₋₁₂-alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi; ha-
15 logênio; ciano; arila ou heteroarila;

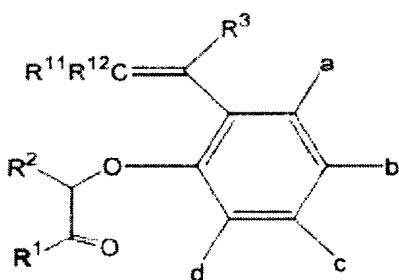
radicais arila halogenados uma ou mais vezes ou radicais heteroarila (por exemplo, -C₆F₅, -C₆H₄F ou -C₆H₃F₂); radicais C₁₋₆-alquila halogenados uma ou mais vezes (por exemplo -CF₃, -C₂F₅);

20 radicais arila substituídos com C₁₋₆-alquila hálogenos uma ou mais vezes (por exemplo -C₆H₄-CF₃, -C₆H₄-C₄F₇); radicais C₁₋₆-alquilcarbonila; radicais C₁₋₆-alquilcarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais C₁₋₆-alcoxicarbonila; radicais C₁₋₆-alcoxicarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais arilcarbonila; radicais arilcarbonila halogenados
25 uma ou mais vezes; radicais ariloxicarbonila; radicais ariloxicarbonila halogenados uma ou mais vezes;

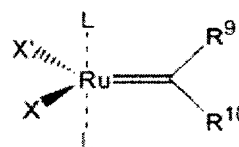
radicais -(C=O)-N(R^a)₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -NH-(C=O)-R^a (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais C₁₋₆-
30 alquilsulfonila (por exemplo CH₃SO₂-); radicais C₁₋₆-alquilsulfinila (por exemplo CH₃-S(O)-);

radicais $-P(=O)(R^a)_2-$ (sendo que R^a é um radical C_{1-6} -alquila ou arila, particularmente um radical C_{1-6} -alquila ou arila halogenado); radicais $-SO_2-NH-SO_2-R^a$ (sendo que R^a é um radical C_{1-6} -alquila ou arila, particularmente um radical C_{1-6} -alquila ou arila halogenado); radicais $-N[(SO_2)R^a]_2-$ (sendo que R^a é um radical C_{1-6} -alquila ou arila, particularmente um radical C_{1-6} -alquila ou arila halogenado).

Os novos compostos da fórmula geral 1 são obtidos pela reação de pré-ligantes da fórmula 2 com complexos de rutênio da fórmula 3:



2



3

sendo que em determinadas formas de execução da reação R^3 , a, b, c e d possuem o significado indicado na reivindicação 1 e

R^1 significa C_{1-12} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-18} -aralquila, arila; de preferência C_{1-6} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-11} -aralquila, arila;

R^2 significa H, C_{1-12} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-18} -aralquila, arila; de preferência C_{1-6} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-11} -aralquila, arila;

R^{11} e R^{12} independentes um do outro significam H, C_{1-6} -alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou C_{1-6} -alquila; de preferência H, C_{1-6} -alquila ou arila;

L significa ligante neutro; de preferência L^1 , L^2 , L^3 ou L^4 ;

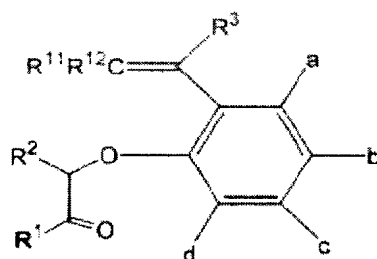
R^9 e R^{10} independentes um do outro significam H, C_{1-6} -alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou C_{1-6} -alquila; de preferência H, C_{1-6} -alquila ou arila.

Em uma forma de execução preferida da reação são emprega-

dos complexos de rutênio de acordo com a fórmula 3, nos quais os radicais R^9 e R^{10} formam um sistema anelar (por exemplo um sistema indenilideno).

Em outra forma de execução preferida da reação são empregados compostos da fórmula geral 2, nos quais os substituintes a, b, c e d possuem o significado indicado na reivindicação 9.

Por isso, outro objeto da invenção é um composto da fórmula 2



2

em que em uma determinada forma de execução R^3 , a, b, c e d possuem o significado indicado na reivindicação 1; e

- R^1 significa C_{1-12} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-18} -aralquila, arila;
- 10 R^2 significa H, C_{1-12} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-18} -aralquila, arila;
- R^{11} e R^{12} independentes um do outro significam H, C_{1-6} -alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou C_{1-6} -alquila.

- Preferidos são aqui os compostos da fórmula 2, em que
- 15 R^1 significa C_{1-6} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-11} -aralquila, arila;
- R^2 significa H, C_{1-12} -alquila, C_{5-6} -cicloalquila, C_{7-11} -aralquila, arila;
- R^{11} e R^{12} independentes um do outro significam H, C_{1-4} -alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou metila.

- 20 Particularmente preferidos são os compostos da fórmula 2, em que

- R^1 significa metila, ciclohexila, benzila, fenila;
- R^2 significa H, metila, ciclohexila, benzila, fenila;
- R^{11} significa H;

R¹² significa H ou metila.

Além disso, em outras formas de execução preferidas, a invenção abrange também compostos da fórmula 2, sendo que R³ possui o significado indicado na reivindicação 1 e R¹, R², R¹¹ e R¹² possuem o significado indicado na reivindicação 8 e sendo que

a,b,c,d independentes um do outro significam H, -NO₂, C₁₋₁₂-alquila, C₁₋₁₂-alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi; halogênio; ciano; arila ou heteroarila;

radicais arila halogenados uma ou mais vezes ou radicais heteroarila (por exemplo, -C₆F₅, -C₆H₄F ou -C₆H₃F₂); radicais C₁₋₆-alquila halogenados uma ou mais vezes (por exemplo -CF₃, -C₂F₅);

radicais arila substituídos com C₁₋₆-alquila halogenados uma ou mais vezes (por exemplo -C₆H₄-CF₃, -C₆H₄-C₄F₇); radicais C₁₋₆-alquilcarbonila; radicais C₁₋₆-alquilcarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais C₁₋₆-alcoxicarbonila; radicais C₁₋₆-alcoxicarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais arilcarbonila; radicais arilcarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais ariloxicarbonila; radicais ariloxicarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais -(C=O)-N(R^a)₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -NH-(C=O)-R^a (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais C₁₋₆-alquilsulfonila (por exemplo CH₃SO₂-); radicais C₁₋₆-alquilsulfinila (por exemplo CH₃-S(O)-);

radicais -P(=O)(R^a)₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -SO₂-NH-SO₂-R^a (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -N[(SO₂)R^a]₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado).

Os ligantes e complexos mostrados podem aparecer como enantiômeros puros ou pares de enantiômeros. No âmbito da invenção são

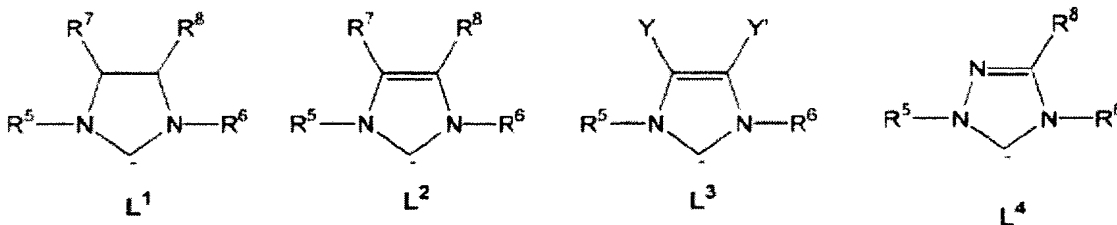
contidos, por isso, adicionalmente a eventuais racematos, igualmente os enantiômeros puros, que pelo estereocentro podem transferir a enantiometria para um substrato durante a catálise.

Um aspecto adicional da invenção é um processo para execução de reações de metátese, no qual são reagidos dois compostos contendo, cada um, uma ligação dupla olefínica ou um dos compostos contém pelo menos duas ligações duplas olefínicas e no qual é empregado como catalisador um dos compostos da fórmula 1 mencionados acima, ou um processo para execução de uma metátese de fechamento de anel (RCM) ou de uma metátese cruzada (CM) no qual um composto que contém duas ligações duplas olefínicas participa como substrato e um dos compostos da fórmula 1 como catalisador.

Termos e Definições Empregados

Sob "ligante aniônico" (X ou X') entende-se, no âmbito da invenção, moléculas ou átomos negativamente carregados com propriedades de doadores de elétrons. Como exemplo são mencionados, aqui, halogênio, como flúor, cloro, bromo ou iodo.

Sob "ligante neutro" (L) entende-se, no âmbito da invenção, moléculas ou átomos não carregados ou aparentemente com carga neutra com propriedades de doadores de elétrons. Como exemplo são mencionados, aqui, fosfinas terciárias que contêm radicais hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, como trioctilfosfina, tridodecilfosfina, triciclohexilfosfina, tris-(2-metilciclohexil)-fosfina e tris-(o-tolil)fosfina. Como ligantes neutros particularmente preferidos são mencionados ligantes NHC como por exemplo os compostos descritos pelas fórmulas L¹, L², L³ e L⁴:



em que

R⁵ e R⁶ independentes um do outro representam H, C₁₋₆-alquila ou arila
R⁷ e R⁸ independentes um do outro representam H, C₁₋₆-alquila, C₁₋₆-
alquenila ou arila ou juntos formam uma ponte alquilenos com 3 ou 4 mem-
bros e

5 Y e Y' representam halogênio.

Sob o termo "C₁₋₁₂-alquila" (mesmo quando eles são componen-
tes de outros radicais) entende-se grupos alquila ramificados e não-
ramificados com 1 até 12 átomos de carbono, correspondentemente sob o
termo "C₁₋₆-alquila" entende-se grupos alquila ramificados e não-ramificados
10 com 1 até 6 átomos de carbono e sob o termo "C₁₋₄-alquila" entende-se gru-
pos alquila ramificados e não-ramificados com 1 até 4 átomos de carbono.
Preferidos são grupos alquila com 1 até 6 átomos de carbono, particularmen-
te preferido 1 até 4 átomos de carbono. Como exemplo, são mencionados
aqui: metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, sec-butila, terc-
15 butila, n-pentila, iso-pentila, neo-pentila ou hexila. Eventualmente, para os
grupos mencionados acima são empregadas também as abreviações Me,
Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, t-Bu, etc. Desde que não seja descrito de modo di-
ferente, as definições propila, butila, pentila e hexila abrangem todas as for-
mas isômeras possíveis dos respectivos radicais. Assim, por exemplo, propi-
20 la abrange n-propila e iso-propila, butila abrange iso-butila, sec-butila e terc-
butila, etc.

Sob o termo "C₂₋₁₂-alquenila" (mesmo quando eles são compo-
nentes de outros radicais) entende-se grupos alquenila ramificados e não-
ramificados com 2 até 12 átomos de carbono, desde que apresentem pelo
25 menos uma ligação dupla. De modo correspondente, sob o termo "C₂₋₆-
alquenila" entende-se grupos alquenila com 2 até 6 átomos de carbono e
sob o termo "C₂₋₄-alquenila" entende-se grupos alquenila ramificados e não-
ramificados com 2 até 4 átomos de carbono. Preferidos são grupos alquenila
com 2 até 6 átomos de carbono, particularmente preferidos 2 até 4 átomos
30 de carbono. Como exemplo são mencionados aqui: etenila ou vinila, propeni-
la, butenila, pentenila ou hexenila. Desde que não seja descrito de modo
diferente, as definições propenila, butenila, pentenila e hexenila abrangem

todas as formas isômeras possíveis dos respectivos radicais. Assim, por exemplo, propenila abrange 1-propenila e 2-propenila, butenila abrange 1-, 2- e 3-butenila, 1-metil-1-propenila, 1-metil-2-propenila, etc.

Sob o termo " C_{2-12} -alquinila" (mesmo quando eles são componentes de outros radicais) entende-se grupos alquinila ramificados e não-ramificados com 2 até 12 átomos de carbono, desde que apresentem pelo menos uma ligação tripla. De modo correspondente, sob o termo " C_{2-6} -alquinila" entende-se grupos alquinila com 2 até 6 átomos de carbono e sob o termo " C_{2-4} -alquinila" entende-se grupos alquinila ramificados e não-ramificados com 2 até 4 átomos de carbono. Preferidos são grupos alquinila com 2 até 6 átomos de carbono, particularmente preferidos 2 até 4 átomos de carbono. Como exemplo, são mencionados aqui: etinila, propinila, butinila, pentinila ou hexinila. Desde que não seja descrito de modo diferente, as definições propinila, butinila, pentinila ou hexinila abrangem todas as formas isômeras possíveis dos respectivos radicais. Assim, por exemplo, propinila abrange 1-propinila e 2-propinila, butinila abrange 1-, 2- e 3-butinila, 1-metil-1-propinila, 1-metil-2-propinila, etc.

Sob o termo " C_{1-12} -alcóxi" (mesmo quando eles são componentes de outros radicais) entende-se grupos alcóxi ramificados e não-ramificados com 1 até 12 átomos de carbono, de modo correspondente, sob o termo " C_{1-6} -alcóxi" entende-se grupos alcóxi ramificados e não-ramificados com 1 até 6 átomos de carbono e sob o termo " C_{1-4} -alcóxi" entende-se grupos alcóxi ramificados e não-ramificados com 1 até 4 átomos de carbono. Preferidos são grupos alcóxi com 1 até 6 átomos de carbono, particularmente preferidos 1 até 4 átomos de carbono. Como exemplo, são mencionados aqui: metóxi, etóxi, propóxi, butóxi ou pentóxi. Eventualmente são empregadas para os grupos mencionados acima, também as abreviações MeO, EtO, PrO, etc. Desde que não seja descrito de modo diferente, as definições propóxi, butóxi e pentóxi abrangem todas as formas isômeras possíveis dos respectivos radicais. Assim, por exemplo, propóxi abrange n-propóxi e isopropóxi, butóxi abrange iso-butóxi, sec-butóxi e terc-butóxi, etc.

Sob o termo " C_{5-6} -cicloalquila" (mesmo quando eles são compo-

5 nentes de outros radicais) entende-se grupos alquila cíclicos com 5 ou 6 átomos de carbono. Como exemplo, são mencionados aqui: ciclopentila ou ciclohexila. Desde que não seja descrito de modo diferente, os grupos alquila cíclicos podem ser substituídos com um ou mais radicais escolhidos do grupo consistindo em metila, etila, iso-propila, terc-butila, hidróxi, flúor, cloro, bromo e iodo.

10 Sob o termo "arila" (mesmo quando eles são componentes de outros radicais) entende-se sistemas anelares aromáticos com 6 ou 10 átomos de carbono. Por exemplo, são mencionados aqui: fenila ou naftila, radical arila preferido é fenila. Desde que não seja descrito de modo diferente, os aromáticos podem estar substituídos com um ou mais radicais escolhidos do grupo consistindo em metila, etila, iso-propila, terc-butila, hidróxi, flúor, bromo e iodo.

15 Sob o termo "C₇₋₁₈-aralquila" (mesmo quando eles são componentes de outros radicais) entende-se grupos alquila ramificados e não-ramificados com 1 até 8 átomos de carbono, que são substituídos com um sistema anelar aromático com 6 ou 10 átomos de carbono, de modo correspondente, sob o termo "C₇₋₁₁-aralquila" entende-se grupos alquila ramificados e não-ramificados com 1 até 4 átomos de carbono, que são substituídos com um sistema anelar aromático com 6 átomos de carbono. Por exemplo, são mencionados aqui: benzila, 1- ou 2-feniletila. Desde que não seja descrito de modo diferente, os aromáticos podem ser substituídos com um ou mais radicais escolhidos do grupo consistindo em metila, etila, iso-propila, terc-butila, hidróxi, flúor, bromo e iodo.

25 Preparação dos Compostos

30 A reação dos complexos de rutênio da fórmula 3 com os pré-ligantes da fórmula 2 é efetuada em solventes inertes, por exemplo CH₂Cl₂ a aproximadamente 0° até 80°C. Vantajosa é a adição de CuCl à mistura reacional. Os componentes reacionais são empregados i.a. em quantidades equivalentes, para aumento do rendimento, no entanto, os componentes respectivamente mais valiosos também podem ser empregados em déficit. Também pode ser prático produzir *in situ* o complexo da fórmula 3 a partir de

outros compostos de rutênio e pré-produtos de ligante, por exemplo, sais de di-hidroimidazolinio, para por meio dos complexos da fórmula 3 deles resultantes chegar aos novos catalisadores de metátese da fórmula 1 com a combinação de ligantes em cada caso desejada.

5 Os catalisadores de metátese da fórmula 1 preparados por meio de reação de troca de ligantes podem ser separados de outros produtos reacionais que são insolúveis na mistura reacional, por meio de filtração de sua solução e após concentração da solução por cromatografia ou cristalização podem ser obtidos em forma pura. No entanto, também é possível empregar
10 os produtos brutos ou os catalisadores produzidos *in situ* diretamente para a execução de reações de metátese.

Os pré-ligantes da fórmula 2 podem ser preparados de modo em si conhecido a partir de o-alquênil-fenóis por alquilação com α -halogenocetonas.

15 Particularmente preferido é um novo processo de combinação, que parte eventualmente de fenilaliléteres substituídos de modo correspondente, que por meio de rearranjo de Claisen e isomerização de ligação dupla catalítica leva eventualmente a 2-alquênil-fenóis eventualmente substituídos de modo correspondente, que são a seguir reagidos por alquilação com α -
20 halogenocetonas para compostos da fórmula 2.

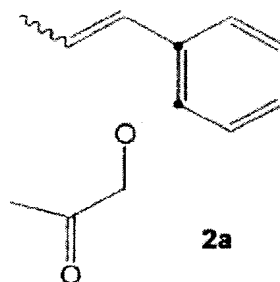
A alquilação de fenóis para éteres de alquilfenila é totalmente conhecida do técnico, e é usualmente efetuada em solvente em presença de substâncias básicas pela reação com reagentes nucleófilos. A reação com α -halogenocetonas decorre particularmente sem dificuldade e com bons
25 rendimentos. Como solvente são considerados por exemplo álcoois como etanol ou solventes polares apróticos como dimetilformamida. A alquilação pode também ser efetuada sob condições de transferência de fases. Como substâncias básicas são mencionados carbonatos alcalinos, igualmente podem ser empregados para esta reação os sais alcalinos dos produtos inter-
30 mediários, que contêm um grupo OH livre aromaticamente ligado. Os exemplos a seguir devem elucidar melhor a invenção.

Exemplo 1

Preparação do catalisador de metátese da fórmula 1a

1.1 Preparação do novo pré-ligante da fórmula 2a

Uma mistura de 7,112 g (50,0 mmols) de 2-propenilfenol (mistura E/Z), 7,041 g de carbonato de potássio (50,0 mmols) e 20 ml de acetona foi agitada sob resfriamento de refluxo durante 20 minutos a temperatura de ebulição. A seguir, foi adicionada à mistura reacional, uma mistura de 6,94 g (75,0 mmol) de cloroacetona, 0,171 g (1,0 mmol) de iodeto de potássio e 6,5 ml de acetona previamente ativada por agitação durante a noite a temperatura ambiente e a mistura reacional foi agitada durante a noite sob refluxo a temperatura de ebulição. A mistura reacional foi resfriada até temperatura ambiente, adicionada a 50 ml de água e extraída três vezes, de cada vez com 40 ml de dietiléter. A fase orgânica foi lavada com 5% de solução de hidróxido de sódio, separada, secada com Na₂SO₄ e concentrada por evaporação. Após a destilação do produto bruto sob pressão reduzida, foram obtidos 6,788 g (rendimento: 67% da teoria) de 2-propenilfeniloximetilacetona da fórmula 2a:

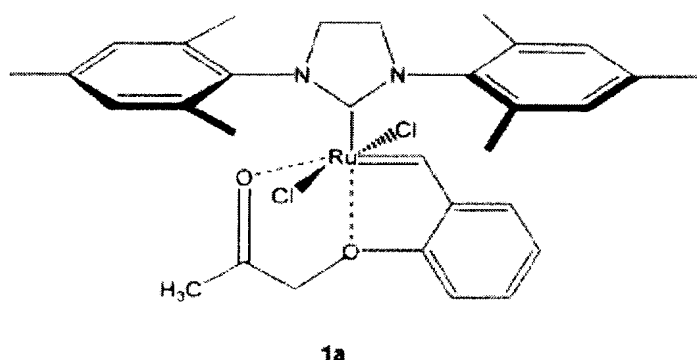


¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) (isômero Z): δ 1,84 (dd, 3H, J = 7,0, 1,8 Hz), 2,30 (s, 3H), 4,52 (s, 2H), 5,88 (dq, 1H, J = 11,6, 7,2 Hz), 6,61 (dq, 1H, J = 11,6, 1,8 Hz), 6,73 (dd, 1H, J = 8,2, 0,9 Hz), 6,93 – 7,02 (m, 1H), 7,18 – 7,24 (m, 1H), 7,31 (dd, 1H, J = 7,5, 1,7 Hz); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) (isômero E): δ 1,92 (dd, 3H, J = 6,7, 1,8 Hz), 2,31 (s, 3H), 4,54 (s, 2H), 6,27 (dq, 1H, J = 15,9, 6,7 Hz), 6,68 (dd, 1H, J = 11,8, 8,2 Hz), 6,61 (dq, 1H, J = 15,9, 1,7 Hz), 6,92 – 7,02 (m, 1H), 7,12 – 7,18 (m, 1H), 7,42 (dd, 1H, J = 7,6, 1,7 Hz).

1.2 Preparação do catalisador de metátese da fórmula 1a

Em um tubo de agitação foram colocados 62 mg (0,32 mmol) do

composto 2a, 34 mg (0,34 mmol) de CuCl e 12 ml de diclorometano. A seguir, foram adicionados 230 mg (0,27 mmol) de catalisador Grubb, 2ª geração. A mistura reacional foi agitada sob argônio durante 20 minutos sob temperatura de refluxo. O produto bruto obtido após filtração e separação por evaporação do solvente foi purificado por cromatografia. (Silica-gel Merck tipo 9385, eluente AcOEt/ciclohexano 1:1). Foram obtidos 142 mg (82% da teoria) do catalisador puro da fórmula 1a.

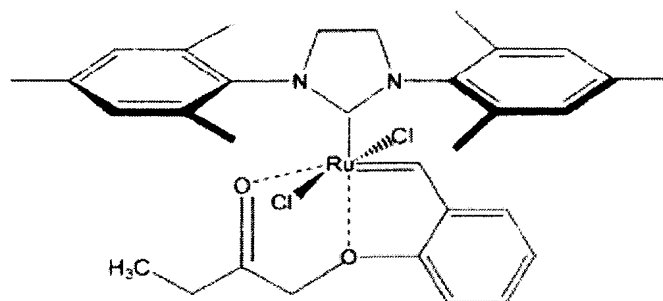


LRMS (EI): $m/z = 641$ (1, M^+), 404 (1), 324 (6), 305 (22), 280 (8), 252 (2), 198 (34), 145 (7), 131 (11), 118 (100), 115 (16), 105 (9), 89 (38), 81 (10), 73 (18), 63(19), 55(22), 43 (39), 36 (30).

Exemplo 2

Preparação do catalisador de metátese da fórmula 1b

Analogamente ao método de processamento descrito no exemplo 1, pela reação de 2-propenil-fenol, (mistura E/Z) com clorometil-etilcetona foi obtido o pré-ligante 2-propenilfeniloximetil-etil-cetona. A reação desse pré-ligante com catalisador Grubb, 2ª geração, levou ao catalisador da fórmula 1b, com um rendimento de 63% da teoria (produto puro).



1b

LRMS (EI): m/z = 656 (2), 654 (2, M^+), 406 (3), 404 (3), 308 (5), 307 (23), 305 (32), 304 (62), 303 (57), 289 (12), 190 (15), 178 (16), 159 (10), 158 (18), 157 (14), 148 (28), 147 (16), 145 (10), 144 (8), 133 (21), 131 (20), 121 (16), 120 (11), 119 (25), 118 (100), 107 (19), 105 (18), 103 (11), 91 (57), 90 (38), 89 (40), 77 (18), 65 (11), 63 (20), 57 (91), 51 (13), 43 (31), 41(14), 39 (19), 36 (31); HRMS (EI): calculado para $C_{32}H_{38}O_2N_2$ $^{35}Cl_2$ ^{102}Ru (M^+): 654.13538; encontrado 654.13790.

Exemplos de Comparação

A) Metátese cruzada (CM) de 4-metóxi-estireno com (E)-1,2-dicloroeteno:

10 A soluções de em cada caso 4-metoxi-estireno (0,5 mmol) e (E)-1,2-dicloroeteno (1,0 mmol) em 25 ml de diclorometano foram adicionados em cada caso 0,005 mmol do catalisador da fórmula 1a e (como catalisadores conhecidos, a serem comparados) o catalisador da fórmula D (vide página 2 deste pedido), bem como catalisador Grubb, 2ª geração, igualmente em 15 uma quantidade de respectivamente 0,005 mmol como sólido. A mistura reacional foi aquecida em cada caso durante 24 horas até 40°C.

Por meio de GC (nonano padrão interno) foram determinados os rendimentos a seguir em produto de metátese cruzada (4-metóxi- ω -cloroestireno):

20 Rendimento com uso de catalisador Grubb, 2ª geração: 25% da teoria.

Rendimento com uso do catalisador da fórmula D: 35% da teoria.

Rendimento com uso do catalisador 1a de acordo com a inven-

ção: 57% da teoria.

B) Metátese de fechamento de anel (RCM) de comparação de dietiléster de ácido bis-alil-malônico

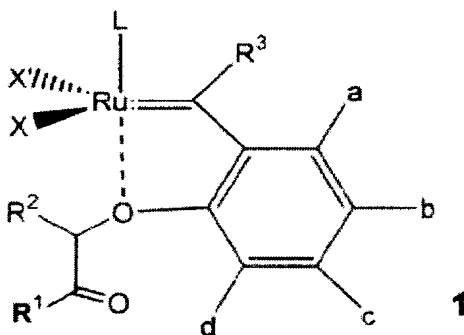
5 A soluções de em cada caso 0,4 mmol de dietiléster de ácido bis-alil-malônico (substrato) em 20 ml de diclorometano foi adicionada em cada caso uma solução de 0,004 mmol dos catalisadores de metátese conhecidos (catalisador Grubb, 2^a geração e catalisador Hoveyda-Grubb, 2^a geração) bem como dos catalisadores 1a e 1b de acordo com a invenção, em cada caso dissolvidos em 1 ml de diclorometano. O teste por cromatografia gasosa do RCM (a 0°C) mostrou atividade nitidamente mais elevada dos catalisadores 1a e 1b de acordo com a invenção, (vide figura 1).

10 Os catalisadores de acordo com a invenção caracterizam-se não somente pela atividade superior em relação a seus tipos conhecidos. Eles são, além disso, estáveis ao ar e ao armazenamento, uma outra vantagem para sua utilidade industrial.

15

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos da fórmula geral 1, em que



X e X' significam ligantes aniônicos;

L significa ligante neutro;

5 a,b,c,d independentes um do outro significam H, -NO₂, C₁₋₁₂-alquila, C₁₋₁₂-alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi;

R¹ significa C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila;

R² significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila;

10 R³ significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₂₋₁₂-alquenila, C₂₋₁₂-alquinila, arila.

2. Compostos da fórmula geral 1 de acordo com a reivindicação

1, em que

a,b,c significam H; e

d significa fenila, substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋

15 ₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi.

3. Compostos da fórmula geral 1 de acordo com a reivindicação

1 ou 2, em que

a,b,c e d significam H.

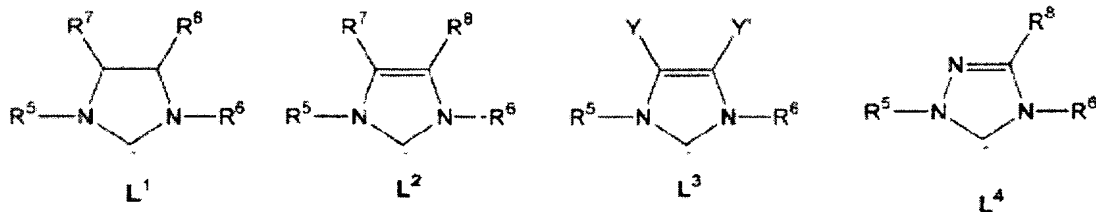
4. Compostos da fórmula geral 1 de acordo com uma das reivin-

20 dicações 1 até 3, em que

L representa um ligante da fórmula P(R⁴)₃, em que R⁴ significa C₁₋
₆-alquila, cicloalquila ou arila.

5. Compostos da fórmula geral 1 de acordo com uma das reivin-

dicações 1 até 3, em que L significa um ligante da fórmula L¹, L², L³ ou L⁴,



em que

R^5 e R^6 independentes um do outro significam H, C_{1-6} -alquila ou arila;

R^7 e R^8 independentes um do outro significam H, C_{1-6} -alquila, C_{2-6} -alquenila ou arila;

5 ou

R^7 e R^8 juntos formam uma ponte alqueno com 3 ou 4 membros; e

Y e Y' significam halogênio.

6. Compostos da fórmula geral 1 de acordo com a reivindicação

5, em que

10 X e X' significam Cl;

L significa L^1 ;

a,b,c,d significam H;

R^1 significa metila;

R^2 significa H;

15 R^3 significa H;

R^5 e R^6 significam mesitila;

R^7 e R^8 significam H.

7. Compostos da fórmula geral 1, em que X, X', L bem como R^1 ,

R^2 e R^3 são como definidos na reivindicação 1 e sendo que

20 a,b,c,d independentes um do outro podem significar H, $-NO_2$, C_{1-12} -alquila, C_{1-12} -alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C_{1-6} -alquila e C_{1-6} -alcóxi; halogênio; ciano; arila ou heteroarila;

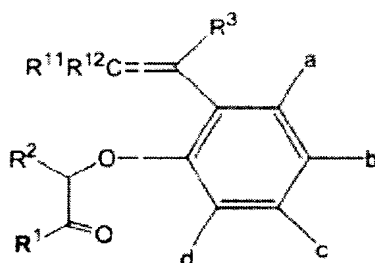
25 radicais arila halogenados uma ou mais vezes ou radicais heteroarila; radicais C_{1-6} -alquila halogenados uma ou mais vezes; radicais arila substituídos com C_{1-6} -alquila halogenados uma ou mais vezes; radicais C_{1-6} -alquilcarbonila; radicais C_{1-6} -alquilcarbonila halogenados uma

ou mais vezes; radicais C₁₋₆-alcoxicarbonila; radicais C₁₋₆-alcoxicarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais arilcarbonila; radicais arilcarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais ariloxicarbonila; radicais ariloxicarbonila halogenados uma ou mais vezes;

5 radicais $-(C=O)-N(R^a)_2-$ (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais $-NH-(C=O)-R^a$ (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais C₁₋₆-alquilsulfonila; radicais C₁₋₆-alquilsulfinila;

10 radicais $-P(O)(R^a)_2-$ (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais $-SO_2-NH-SO_2-R^a$ (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais $-N[(SO_2)R^a]_2-$ (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical
15 C₁₋₆-alquila ou arila halogenado).

8. Compostos da fórmula 2,



2

em que R³, a, b, c e d possuem o significado indicado na reivindicação 1; e

R¹ significa C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila;

R² significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila;

20 R¹¹ e R¹² independentes um do outro significam H, C₁₋₆-alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou C₁₋₆-alquila.

9. Compostos da fórmula 2, sendo que R³ possui o significado indicado na reivindicação 1 e R¹, R², R¹¹ e R¹² possuem o significado indica-

do na reivindicação 8 e sendo que

a,b,c,d independentes um do outro podem significar H, -NO₂, C₁₋₁₂-alquila, C₁₋₁₂-alcóxi ou fenila, sendo que fenila pode ser eventualmente substituída com um radical escolhido do grupo C₁₋₆-alquila e C₁₋₆-alcóxi; halogênio; ciano; arila ou heteroarila;

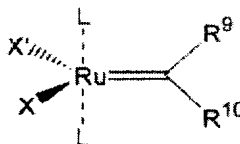
radicais arila halogenados uma ou mais vezes ou radicais heteroarila; radicais C₁₋₆-alquila halogenados uma ou mais vezes;

radicais arila substituídos com C₁₋₆-alquila halogenados uma ou mais vezes; radicais C₁₋₆-alquilcarbonila; radicais C₁₋₆-alquilcarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais C₁₋₆-alcoxycarbonila; radicais C₁₋₆-alcoxycarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais arilcarbonila; radicais arilcarbonila halogenados uma ou mais vezes; radicais ariloxycarbonila; radicais ariloxycarbonila halogenados uma ou mais vezes;

radicais -(C=O)-N(R^a)₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -NH-(C=O)-R^a (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais C₁₋₆-alquilsulfonila; radicais C₁₋₆-alquilsulfinila;

radicais -P(O)(R^a)₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -SO₂-NH-SO₂-R^a (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado); radicais -N[(SO₂)R^a]₂- (sendo que R^a é um radical C₁₋₆-alquila ou arila, particularmente um radical C₁₋₆-alquila ou arila halogenado).

10. Processo para preparação dos compostos da fórmula geral 1 pela reação de compostos da fórmula 2 com complexos de rutênio da fórmula 3:



3

em que

X e X' significam ligantes aniônicos;

L significa ligante neutro; de preferência L¹, L², L³ ou L⁴;

R¹ significa C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila; de preferência C₁₋₆-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₁-aralquila, arila;

R² significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₈-aralquila, arila; de preferência C₁₋₆-alquila, C₅₋₆-cicloalquila, C₇₋₁₁-aralquila, arila;

R³ significa H, C₁₋₁₂-alquila, C₂₋₁₂-alquenila, C₂₋₁₂-alquinila, arila;

R¹¹ e R¹² independentes um do outro significam H, C₁₋₆-alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou C₁₋₆-alquila; de preferência H, C₁₋₆-alquila ou arila; H,

R⁹ e R¹⁰ independentes um do outro significam H, C₁₋₆-alquila, eventualmente substituída com um ou mais halogênios, ou arila eventualmente substituída com um ou mais halogênios ou C₁₋₆-alquila; de preferência H, C₁₋₆-alquila ou arila;

e os substituintes a, b, c, d são como definidos na reivindicação 1.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, em que os substituintes a, b, c, d são como definidos na reivindicação 9.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, em que os radicais R⁹ e R¹⁰ formam um sistema anelar, por exemplo um sistema indenilideno.

13. Processo para execução de reações de metátese, no qual são reagidos dois compostos que contêm, cada um, uma ligação dupla olefínica ou um dos compostos contém pelo menos duas ligações duplas olefínicas e no qual como catalisador é empregado um dos compostos como de-

finido nas reivindicações 1 até 7.

14. Processo para execução de uma metátese de fechamento de anel (RCM) ou de uma metátese cruzada (CM) no qual um composto que contém duas ligações duplas olefinicas participa como substrato e um dos
5 compostos como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 como catalisador.

15. Uso dos compostos como definido em nas reivindicações 1 até 7 como catalisadores para metátese.

Fig. 1

