

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 469**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C09B 57/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10798845 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2563799**

54 Título: **Complejo de rutenio y procedimiento de preparación un compuesto de alcohol ópticamente activo**

30 Prioridad:

05.05.2010 US 331535 P
28.04.2010 JP 2010104552

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2015

73 Titular/es:

TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)
37-1, Kamata 5-chome Ohta-ku
Tokyo-to 144-8721 , JP

72 Inventor/es:

NARA, HIDEKI y
YOKOZAWA, TOHRU

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 469 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

Complejo de rutenio y procedimiento de preparación un compuesto de alcohol ópticamente activo

Campo técnico

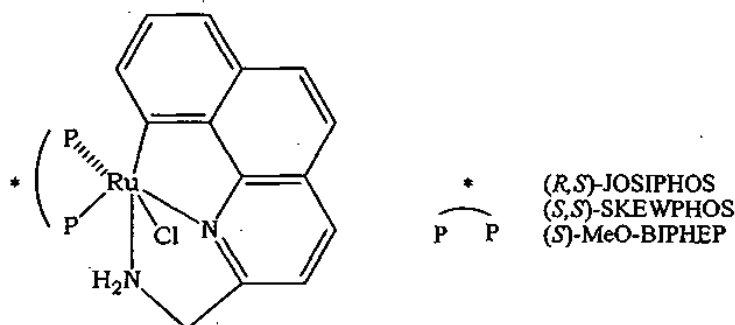
La presente invención se refiere a un nuevo complejo de rutenio y a un procedimiento de preparación un compuesto de alcohol ópticamente activo usando el mismo como catalizador.

Técnica anterior

Un complejo de metal de transición que tiene un compuesto de difosfina ópticamente activo como ligando es muy útil como catalizador para una reacción asimétrica, y hasta la fecha se han desarrollado numerosos catalizadores.

Entre los catalizadores, en combinación con un compuesto de base, se conoce un complejo de rutenio-difosfina-diamina como catalizador altamente activo para una hidrogenación asimétrica (por ejemplo, PLT 1). Como procedimiento para sintetizar el complejo, se conoce la reacción de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ como precursor del complejo con una difosfina ópticamente activa y una diamina ópticamente activa en orden en un disolvente específico (PLT 2), como ejemplo. Además, como complejo que tiene una difosfina ópticamente activa y un ligando de amina tridentado, se conoce el compuesto representado por la siguiente fórmula (PLT 3).

[Comp. quim. 1]



El complejo de rutenio que tiene un compuesto de difosfina ópticamente activo y un compuesto de diamina como ligandos es muy útil debido a su uso para la hidrogenación asimétrica de diversos compuestos carbonílicos, mostrando una alta actividad y una alta enantioselectividad, y dando un compuesto de alcohol ópticamente activo con alta pureza óptica. Sin embargo, tal catalizador muestra un alto rendimiento pero no para cada compuesto carbonílico, y por lo tanto se necesita el desarrollo de un catalizador con una mayor actividad.

Lista de referencias**Literatura de patente**

PLT 1: documento de Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) N° 11-189600.

PLT 2: documento de Patente WO 2007/005550 A1.

PLT3: documento de Patente WO 2009/007443 A2.

Sumario de la invención**Problema técnico**

La presente invención proporciona un nuevo complejo metálico de rutenio que tiene una excelente actividad catalítica con un compuesto de difosfina ópticamente activo y un compuesto de diamina como ligandos, y un catalizador de reducción asimétrica que usa el complejo metálico, y un procedimiento para la reducción asimétrica de un compuesto carbonílico que usa el complejo metálico.

Solución al problema

Los inventores de la presente invención estudiaron exhaustivamente para solucionar los problemas descritos anteriormente y, como resultado, descubrieron un nuevo complejo de rutenio que tiene una difosfina ópticamente activa y una diamina tridentada como ligandos que se usó para una reducción asimétrica, y también desarrollaron un procedimiento para obtener un alcohol ópticamente activo con una alta selectividad y mayor actividad que los catalizadores de las tecnologías convencionales mediante el uso del complejo como catalizador.

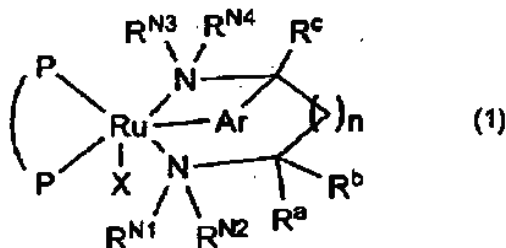
Específicamente, la presente invención proporciona un nuevo complejo de rutenio, un catalizador de reducción asimétrica que incluye el complejo metálico, y un procedimiento de preparación alcoholes ópticamente activos según

la reducción asimétrica mediante el uso del complejo metálico.

La presente invención proporciona los siguientes apartados [1] a [21].

[1] Un complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (1)

[Comp. quim. 2]

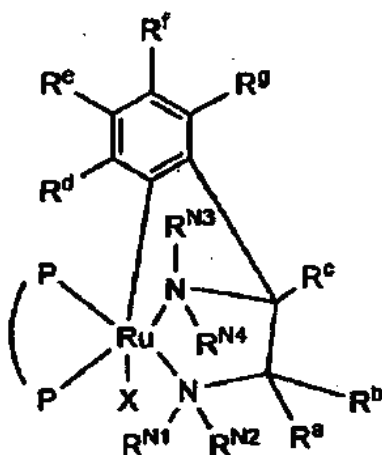


(1)

(en la fórmula, $P-P$ representa difosfina y X representa un grupo aniónico; R^a , R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, y R^b y R^c pueden formar un grupo alqueno o un grupo alquendioxo; R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} , y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} , y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno, y R^{N1} y R^{N2} pueden formar un grupo alqueno; n representa un número entero de 0 a 3; y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

[2] El complejo de rutenio de acuerdo con el apartado anterior [1], en el que el complejo de rutenio es un complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (2)

[Comp. quim. 3]

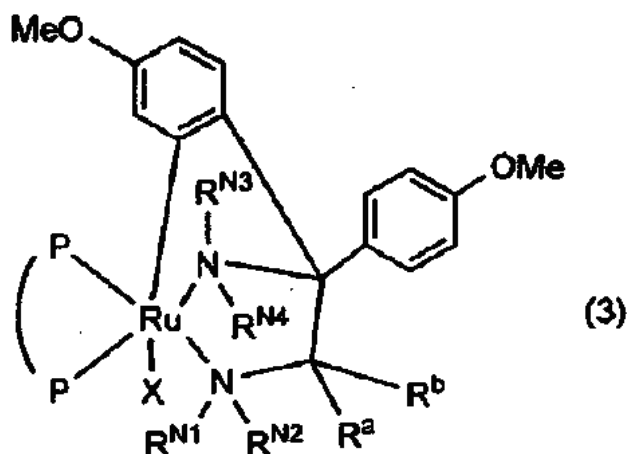


(2)

(en la fórmula, $P-P$ representa difosfina, X representa un grupo aniónico; R^a , R^b , y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, y R^b y R^c pueden formar un grupo alqueno o un grupo alquendioxo; R^d , R^e , R^f y R^g representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo halogenado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, un grupo sililo trisustituido o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; y R^{N1} y R^{N2} pueden formar un grupo alqueno).

[3] El complejo de rutenio de acuerdo con el apartado anterior [1] o [2], en el que el complejo de rutenio es un complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (3)

[Comp. quim. 4]



(en la fórmula, $P \curvearrowright P$ representa difosfina, X representa un grupo aniónico, R^a y R^b representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; R^{N1} , R^{N2} , y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; y R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alqueno).

[4] El complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [1] a [3], en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina representada por la siguiente Fórmula (4)

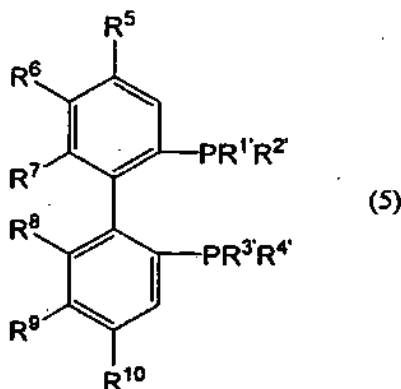


(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 pueden formar un anillo; y Q representa un grupo arileno divalente, un grupo bifenildiilo, un grupo binaftalenodiilo, un grupo bipiridinadiilo, un grupo paraciclofanodiilo, o un grupo ferrocenodiilo, opcionalmente sustituido).

[5] El complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [1] a [4], en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina ópticamente activa.

[6] El complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [1] a [5], en el que la difosfina ópticamente activa indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina representada por la siguiente Fórmula (5)

[Comp. quim. 5]



(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo fenilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo, y cualquiera de los cuales está opcionalmente sustituido con un grupo sustituyente seleccionado entre un grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo alquilo halogenado o un grupo dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y dos de R^5 , R^6 y R^7 pueden formar un grupo alqueno opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, dos de R^8 , R^9 y R^{10} pueden formar un grupo alqueno opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido; y R^7 y R^8 pueden formar un grupo alqueno opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, con la condición de que cualquiera de R^7 y R^8 no es un átomo de hidrógeno).

[7] El complejo de rutenio de acuerdo con el apartado anterior [6], en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (4) y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (5) son un grupo 3,5-xililo.

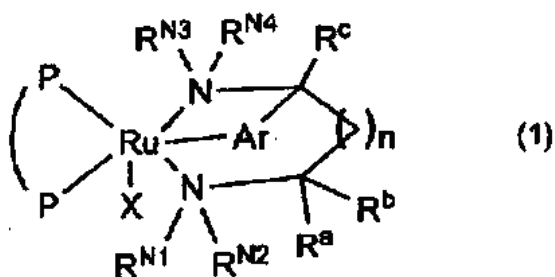
[8] Un catalizador de reducción asimétrica que comprende el complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [5] a [7].

[9] Un procedimiento de preparación alcoholes ópticamente activos, en el que un grupo carbonilo se somete a hidrogenación asimétrica con el catalizador de reducción asimétrica de acuerdo con el apartado anterior [8] en presencia de un compuesto de base.

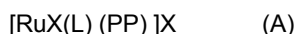
[10] Un procedimiento de preparación alcoholes ópticamente activos, en el que un grupo carbonilo se somete a una reducción asimétrica por transferencia de hidrógeno con el catalizador de reducción asimétrica de acuerdo con el apartado anterior [8] en presencia de un compuesto de base.

[11] Un procedimiento de preparación el complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (1),

[Comp. quim. 6]



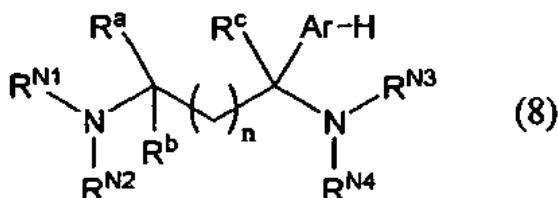
en el que el compuesto de rutenio representado por la siguiente Fórmula (A)



(en la fórmula (A), Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno, L representa un areno y $P \curvearrowright P$ representa bisfosfina)

se hace reaccionar con el compuesto que tiene la siguiente Fórmula (8)

[Comp. quim. 7]

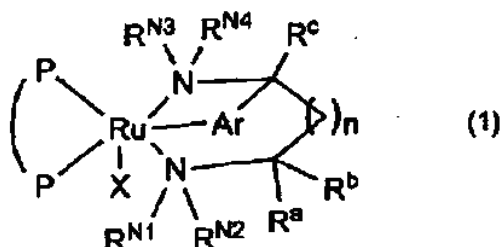


(en la fórmula, R^a , R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, o un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido o R^b y R^c pueden formar un grupo alqueno o un grupo alquilendioxi; R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido,

un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; o R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alquileno, y n es un número entero de 0 a 3 y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

[12] Un procedimiento de preparación el complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (1),

[Comp. quim. 8]



5

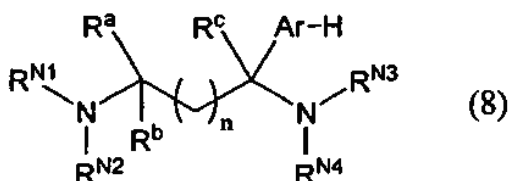
en el que el compuesto de rutenio representado por la siguiente Fórmula (B)



(en la fórmula (B), Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno, L representa un areno y m representa un número natural de 2 o superior)

se hace reaccionar con una difosfina representada como $P \curvearrowright P$ y a continuación con el compuesto que tiene la siguiente Fórmula (8)

[Comp. quim. 9]



(en la fórmula, R^a , R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, o un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido o R^b y R^c pueden formar un grupo alquileno o un grupo alquilendioxi; R^{N1} , R^{N2} , y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; o R^{N1} y R^a pueden ser un grupo alquileno, y n es un número entero de 0 a 3 y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

[13] El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con los apartados [11] o [12], en el que la reacción se realizó en presencia de un disolvente, y el disolvente usado es un disolvente de alcohol.

[14] El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [11] a [13], en el que además se añade una base.

[15] El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [11] a [14], en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina representada por la siguiente Fórmula (4)



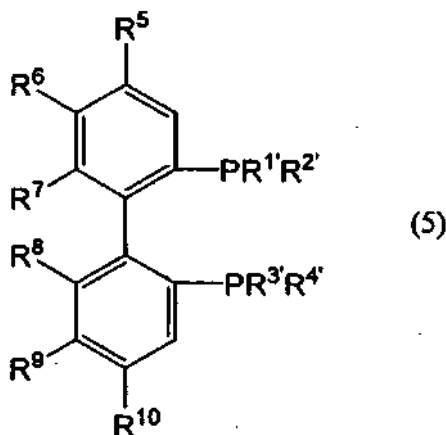
(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 pueden formar un anillo; y Q representa un grupo arileno divalente, un grupo bifenildiilo, un grupo binaftalenodiilo, un grupo bipyridinadiilo, un grupo paraciclofanodiilo, o un grupo ferrocenodiilo, opcionalmente sustituido).

[16] El procedimiento para la preparación de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [11] a [15], en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina ópticamente activa.

[17] El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [11] a [16], en el que la difosfina ópticamente activa indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina

ópticamente activa representada por la siguiente Fórmula (5)

[Comp. quim. 10]



(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo fenilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo, y cualquiera de los cuales está opcionalmente sustituido con un grupo sustituyente seleccionado entre un grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo alquilo halogenado o un grupo dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y dos de R^5 , R^6 y R^7 pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, y dos de R^8 , R^9 y R^{10} pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido; y R^7 y R^8 pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, con la condición de que R^7 y R^8 no son un átomo de hidrógeno).

[18] El procedimiento para la preparación del complejo de rutenio de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores [11] a [16], en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (4) y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (5) son un grupo 3,5-xililo.

[19] El procedimiento de preparación el complejo de rutenio que tiene un grupo anión en lugar de un ion halógeno como X en la Fórmula (1), en el que el compuesto de rutenio que tiene un ion halógeno como X en la Fórmula (1) se hace reaccionar con otro compuesto que tiene un grupo anión.

[20] El procedimiento de acuerdo con el apartado [19], en el que el compuesto que tiene un grupo anión es carboxilato de metales alcalinos o sulfonato de metales alcalinos.

[21] El procedimiento de acuerdo con [20], en el que el carboxilato de metal alcalino es acetato sódico; el sulfonato de metal alcalino es trifluorometanosulfonato sódico.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona un nuevo complejo de rutenio y un procedimiento de preparación un compuesto de alcohol ópticamente activo usando el complejo como catalizador. Los catalizadores del nuevo complejo de rutenio de la presente invención muestran una buena reactividad en la reducción asimétrica de un compuesto carbonílico, especialmente tasa de conversión y selectividad, también muestran enantioselectividad, etc., en comparación con los catalizadores de complejo de rutenio ópticamente activo convencionales que tienen ligandos de difosfina y diamina, y por lo tanto es altamente útil industrialmente.

Además, ya que el complejo de rutenio es caro, es preferente minimizar la cantidad de complejo de rutenio que se usa para la reacción. En este sentido, de acuerdo con la invención, se proporciona un complejo que tiene una alta actividad catalítica que requiere menos cantidad de catalizador para la reacción que el complejo de reducción asimétrica convencional.

Descripción de realizaciones

A continuación en el presente documento, se explicará la presente invención con detalle.

El complejo de rutenio representado por la Fórmula (1) de la invención se caracteriza por que se incluye en el mismo un grupo arileno divalente representado por -Ar-, y se caracteriza específicamente por que un extremo del grupo arileno se une al átomo de rutenio con un enlace Ru-carbono y el otro extremo se une al átomo de carbono de la

cadena de carbono de un compuesto de diamina que actúa como ligando con un enlace carbono-carbono. Además se caracteriza por que cualquiera de los dos átomos de nitrógeno del compuesto de diamina que actúa como ligando tiene hibridación sp^3 . Además, el grupo arileno puede tener un grupo sustituyente tal como un grupo alcoxi.

5 Una de las características del complejo de rutenio de la invención es que es un complejo de rutenio que tiene una estructura de rutenaciclo.

Algunos ejemplos del grupo arileno opcionalmente sustituido que está representado por Ar en el complejo de rutenio de Fórmula (1) de la invención incluyen un grupo arileno divalente monocíclico, policíclico o de tipo anillo condensado que tiene de 6 a 36 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, y más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo heteroarileno divalente monocíclico, policíclico o de tipo anillo condensado que tiene un anillo de 3 a 8 miembros, y preferentemente de 5 a 8 miembros en el que se incluyen de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3 o 1 o 2 heteroátomos que consisten en un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre. Algunos ejemplos de un grupo arileno preferente incluyen un grupo fenileno, un grupo naftalenodiilo, un grupo piridinadiilo, un grupo tiofenodiilo y un grupo furandiilo, y un grupo fenileno es particularmente preferente. Aunque la posición a la que se une el grupo arileno divalente no se limita de forma específica, son preferentes las posiciones de dos átomos de carbono adyacentes (es decir, posición orto).

Además, algunos ejemplos de un grupo sustituyente que está sustituido en el grupo arileno incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un átomo de halógeno, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, y un grupo sililo trisustituido.

A continuación en el presente documento, se explicará el grupo sustituyente que está sustituido en el grupo arileno.

20 Algunos ejemplos de grupo alquilo lineal o ramificado, que puede estar sustituido con un átomo de halógeno tal como F, incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo s-butilo, un grupo t-butilo y un grupo trifluorometilo.

25 Algunos ejemplos del grupo alcoxi lineal o ramificado incluyen un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo isobutoxi y un grupo t-butoxi.

30 Algunos ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen un grupo cicloalquilo saturado o insaturado monocíclico, policíclico o de tipo anillo condensado que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, y preferentemente de 5 a 7 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo. En el anillo de estos grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos uno o dos o más grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o grupos alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Algunos ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de flúor.

35 Algunos ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antrilo, un grupo fenantrilo y un grupo bifenilo. El grupo arilo puede tener uno o dos o más grupos sustituyentes, y algunos ejemplos del grupo sustituyente incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono como se han descrito anteriormente.

40 Algunos ejemplos del grupo heteroarilo incluyen grupo cíclico de 5 miembros o 6 miembros que tiene un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo furilo, un grupo tienilo y un grupo piridilo.

Algunos ejemplos del grupo sililo trisustituido incluyen un grupo sililo que está trisustituido con el grupo alquilo o el grupo arilo descritos anteriormente, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo terc-butildimetilsililo, un grupo difenildimetilsililo y un grupo dimetilfenilsililo.

Algunos ejemplos del grupo aniónico representado por X en el complejo de rutenio de Fórmulas (1), (2) y (3) incluyen un ion hidruro (H); un ion de halógeno tal como un ion cloruro (Cl), un ion bromuro (Br), o un ion yoduro (I) y un anión complejo tal como BH_4^- , BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , un grupo acetoxi (OAc) y un grupo trifluorometano sulfonilo (OTf). Entre estos, es preferente un ion de halógeno.

50 A continuación se explicarán en el presente documento los grupos representados por R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} en el complejo de rutenio de Fórmulas (1), (2) y (3).

Algunos ejemplos del grupo alquilo C_1 - C_{20} incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un

grupo decilo, un grupo dodecilo, y un grupo hexadecilo.

5 Algunos ejemplos del grupo alqueno C_2-C_{20} incluyen un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono y más preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo etenilo, un grupo n-propenilo, un grupo isopropenilo, un grupo 1-butenilo, un grupo 1-buten-2-ilo, un grupo pentenilo, y un grupo hexenilo.

Algunos ejemplos del grupo alcoxi C_1-C_{20} incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono al que está unido un átomo de oxígeno, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo isobutoxi y un grupo t-butoxi.

10 Los ejemplos del grupo alquilo C_1-C_5 halogenado, incluyen un grupo trifluorometilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo triclorometilo.

Algunos ejemplos del grupo cicloalquilo C_3-C_8 incluyen un grupo cicloalquilo saturado o insaturado monocíclico, policíclico o de tipo anillo condensado que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y preferentemente de 5 a 7 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo.

Algunos ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de flúor.

15 Algunos ejemplos del grupo heteroarilo incluyen un grupo cíclico de 5 miembros o 6 miembros que tiene un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo furilo, un grupo tienilo y un grupo piridilo.

20 Algunos ejemplos del grupo sililo trisustituido incluyen un grupo sililo que está trisustituido con el grupo alquilo o el grupo arilo descritos anteriormente, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo terc-butildimetilsililo, un grupo difenildimetilsililo y un grupo dimetilfenilsililo.

25 Algunos ejemplos del grupo aralquilo C_7-C_{20} incluyen un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 15 átomos de carbono y más preferentemente de 7 a 10 átomos de carbono en el que un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono está unido a un grupo arilo monocíclico, policíclico o de tipo anillo condensado que tiene de 6 a 19 átomos de carbono y preferentemente de 6 a 14 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo bencilo, un grupo α -metilbencilo, un grupo α,α -dimetilbencilo, un grupo 2-feniletilo y un grupo 3-fenilpropilo.

30 Por otra parte, los ejemplos del sustituyente del grupo alquilo C_1-C_{20} , grupo alqueno C_2-C_{20} , grupo alcoxi C_1-C_{20} , grupo alquilo C_1-C_5 halogenado, grupo cicloalquilo C_3-C_8 , grupo heteroarilo, grupo sililo trisustituido, y grupo aralquilo C_7-C_{20} que se han descrito anteriormente incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado, grupo alcoxi lineal o ramificado, grupo cicloalquilo, átomo de halógeno, grupo arilo, grupo heteroarilo, y grupo sililo trisustituido.

35 Algunos ejemplos de un grupo arilo en el grupo arilo opcionalmente sustituido incluyen un grupo arilo monocíclico, policíclico o de tipo anillo condensado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 14 átomos de carbono, y más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antrilo, un grupo fenantrilo y un grupo bifenilo, y es preferente un grupo fenilo. El grupo arilo puede tener uno o más de dos, incluyen un grupo sustituyentes y algunos ejemplos del grupo sustituyente incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como un grupo metilo, un grupo isopropilo y un grupo t-butilo, y; un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo s-butoxi y un grupo t-butoxi como se han descrito anteriormente.

40 Los ejemplos de un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido incluyen un grupo cíclico de 5 miembros o 6 miembros que tiene un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo furilo, un grupo tienilo y un grupo piridilo. Y los ejemplos del sustituyente de los que el grupo heterocíclico tiene uno o más de dos, incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como un grupo metilo, un grupo isopropilo, y un grupo t-butilo; un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo isobutoxi y un grupo t-butoxi.

45 Además, algunos ejemplos del grupo alquileo formado por R^b y R^c incluyen un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo propileno y un grupo tetrametileno, y estos grupos alquileo están opcionalmente sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

50 Algunos ejemplos del grupo alquilendioxi formado por R^b y R^c incluyen un grupo alquilendioxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metilendioxi, un grupo etilendioxi, y un grupo trimetilendioxi.

Los ejemplos del grupo alquileo formado por R^{N1} y R^a incluyen un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo propileno y un grupo tetrametileno, y estos grupos alquileo están opcionalmente sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

La difosfina (también denominada bisfosfina) representada por $P \curvearrowright P$ en el complejo de rutenio de Fórmulas (1), (2) y (3) no se limita de forma específica si es una difosfina que se puede coordinar con el rutenio. Algunos ejemplos de la misma incluyen las representadas por la siguiente Fórmula (4)



(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 pueden formar un anillo. Q representa un grupo arileno divalente, un grupo bifenildiilo, un grupo binaftalenodiilo, un grupo bipyridinadiilo, un grupo paraciclofanodiilo, o un grupo ferrocenodiilo, opcionalmente sustituido).

Algunos ejemplos del grupo arilo opcionalmente sustituido representado por R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la fórmula anterior incluyen un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antrilo, un grupo fenantrilo y un grupo bifenilo.

Estos grupos arilo pueden tener uno o dos o más grupos sustituyentes y los ejemplos del grupo sustituyente incluyen un grupo alquilo y un grupo alcoxi.

Algunos ejemplos del grupo alquilo como grupo sustituyente para el grupo arilo incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo isobutilo y un grupo t-butilo.

Algunos ejemplos del grupo alcoxi como grupo sustituyente para el grupo arilo incluyen un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo isobutoxi y un grupo t-butoxi.

Además, algunos ejemplos del grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido representado por R^1 , R^2 , R^3 y R^4 incluyen un grupo cicloalquilo de 5 miembros o 6 miembros, y los ejemplos preferentes del grupo cicloalquilo incluyen un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo. En el anillo de estos grupos cicloalquilo, pueden estar sustituidos uno o dos o más grupos sustituyentes tales como un grupo alquilo o un grupo alcoxi, que se han mencionado anteriormente como grupo sustituyente para el grupo arilo.

Algunos ejemplos del grupo alquilo opcionalmente sustituido incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y algunos ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo isobutilo y un grupo t-butilo. Estos grupos alquilo están opcionalmente sustituidos con uno o dos o más grupos sustituyentes tales como un grupo alcoxi que se ha mencionado anteriormente como grupo sustituyente para el grupo arilo.

Además, algunos ejemplos del anillo que se puede formar por R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 incluyen un anillo que incluye un átomo de fósforo al que están unidos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , incluyendo un anillo de 4 miembros, 5 miembros o 6 miembros. Algunos ejemplos específicos incluyen un anillo de fosfetano, un anillo de fosforano, un anillo de fosfano, un anillo de 2,4-dimetil fosfetano, un anillo de 2,4-dietil fosfetano, un anillo de 2,5-dimetil fosforano, un anillo de 2,5-dietil fosforano, un anillo de 2,6-dimetil fosfano y un anillo de 2,6-dietil fosfano, y estos compuestos de anillo pueden ser ópticamente activos.

Además, algunos ejemplos de Q incluyen un grupo arileno divalente, un grupo bifenildiilo, un grupo binaftalenodiilo, un grupo bipyridinadiilo, un grupo paraciclofanodiilo, y un grupo ferrocenodiilo, opcionalmente sustituidos.

Algunos ejemplos del grupo arileno divalente incluyen un grupo arileno divalente que deriva del grupo arilo que se ha descrito anteriormente. Algunos ejemplos preferentes del grupo arileno incluyen un grupo fenileno. Algunos ejemplos del grupo fenileno incluyen un grupo o- o m-fenileno, y el grupo fenileno está opcionalmente sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo isobutilo y un grupo t-butilo; un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono tal como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo isobutoxi y un grupo t-butoxi; un grupo hidroxilo; un grupo amino, o, un grupo amino sustituido.

El grupo bifenildiilo, el grupo binaftalendiilo y el grupo bipiridinadiilo tienen preferentemente una estructura de tipo 1,1'-biaril-2,2'-diilo en la que se induce una estructura asimétrica axial, y el grupo bifenildiilo, el grupo binaftalendiilo y el grupo bipiridinadiilo están opcionalmente sustituidos con el grupo alquilo y el grupo alcoxi descritos anteriormente, por ejemplo, un grupo alquilendioxi tal como un grupo metilendioxi, un grupo metilendioxi y un grupo trimetilendioxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, y un grupo amino sustituido.

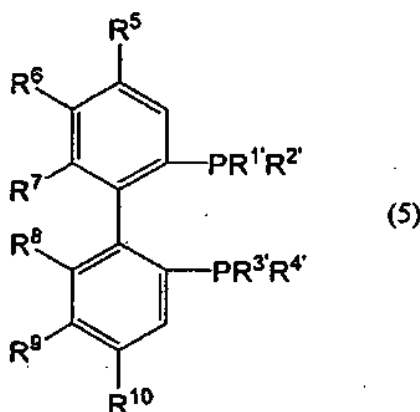
El grupo paraciclofanodiilo puede estar opcionalmente sustituido con el grupo alquilo y el grupo alcoxi descritos anteriormente, por ejemplo, un grupo alquilendioxi tal como un grupo metilendioxi, un grupo etilendioxi y un grupo trimetilendioxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, y un grupo amino sustituido. Además, el grupo ferrocenodiilo también está opcionalmente sustituido y algunos ejemplos del grupo sustituyente incluyen un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo alquilendioxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, y un grupo amino sustituido como se han descrito anteriormente.

Algunos ejemplos del grupo amino sustituido incluyen un grupo amino que está sustituido con uno o dos grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

Algunos ejemplos específicos de la difosfina representada por la Fórmula (4) incluyen difosfinas ópticamente activas que son bien conocidas en la técnica, y algunos ejemplos preferentes incluyen el compuesto representado por la siguiente Fórmula (5).

Se puede mencionar la difosfina ópticamente activa representada por la siguiente fórmula.

[Comp. quim. 11]



(en la fórmula, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} y R^{4'} representan cada uno independientemente un grupo fenilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo, y cualquiera de los cuales está opcionalmente sustituido con un grupo sustituyente seleccionado entre un grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo alquilo halogenado o un grupo dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, dos de R⁵, R⁶ y R⁷ pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido y dos de R⁸, R⁹ y R¹⁰ pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido. Además, R⁷ y R⁸ pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, con la condición de que R⁷ y R⁸ no sean un átomo de hidrógeno).

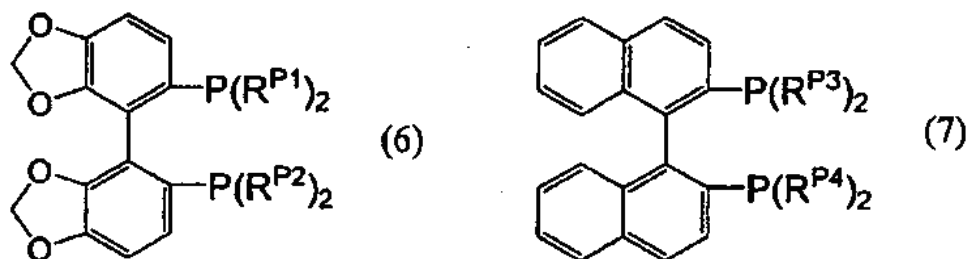
Con respecto al grupo alquilo, grupo alcoxi, halógeno, grupo alquileo, y grupo alquilendioxi de la anterior Fórmula (5), se pueden mencionar los que se han descrito anteriormente. El anillo aromático que está formado por dos grupos puede formar un anillo aromático de 6 miembros junto con un átomo adyacente. El anillo aromático formado de ese modo está opcionalmente sustituido con un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

Algunos ejemplos preferentes de la Fórmula (5) incluyen casos en los que R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} y R^{4'} representan cada uno independientemente un grupo fenilo que está opcionalmente sustituido en número singular o plural con un grupo sustituyente seleccionado entre un grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y R⁶ y R⁷ forman un grupo tetrametileno; un grupo metilendioxi que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de flúor; o forman un anillo de benceno junto con un átomo de carbono adyacente; y R⁸ y R⁹ forman un grupo

tetrametileno; un grupo metilendioxi que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de flúor; o forman un anillo de benceno junto con un átomo de carbono adyacente.

Además, algunos ejemplos específicos de difosfina ópticamente activa más preferente de la invención incluyen la difosfina ópticamente activa representada por la siguiente Fórmula (6) o Fórmula (7).

[Comp. quim. 12]



Los ejemplos específicos de R^{P1} y R^{P2} en la Fórmula (6) y los ejemplos específicos de R^{P3} y R^{P4} en la Fórmula (7) incluyen un grupo fenilo, un grupo p-tolilo, un grupo m-tolilo, un grupo o-tolilo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 3,5-di-t-butilfenilo, un grupo p-t-butilfenilo, un grupo p-metoxifenilo, un grupo 3,5-di-t-butil-4-metoxifenilo, un grupo p-clorofenilo, un grupo m-clorofenilo, un grupo p-fluorofenilo y un grupo m-fluorofenilo.

- Algunos ejemplos específicos de la difosfina representada por la Fórmula (4), (5), (6) y (7) de la invención incluyen
- 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (binap);
 - 2,2'-bis[di(p-tolil)fosfino]-1,1'-binaftilo (tolbinap);
 - 2,2'-bis[di(m-tolil)fosfino]-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis[di(3,5-xilil)fosfino]-1,1'-binaftilo (xylbinap);
 - 2,2'-bis[di(p-t-butilfenil)fosfino]-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis[di(p-metoxifenil)fosfino]-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis[di(3,5-di-t-butil-4-metoxifenil)fosfino]-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis[di(ciclopentil)fosfino]-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis[di(ciclohexil)fosfino]-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(difenilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(di-p-tolilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(di-m-tolilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(di-3,5-xililfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo (xilil-H8-binap);
 - 2,2'-bis(di-p-t-butilfenilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(di-p-metoxifenilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(di-p-clorofenilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(diciclopentilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - 2,2'-bis(diciclohexilfosfino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftilo;
 - ((4,4'-bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diil)bis(difenilfosfina) (segphos);
 - (4,4'-bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina) (dm-segphos);
 - ((4,4'-bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diil)bis(di(3,5-di-t-butil-4-metoxifenil)fosfina);
 - ((4,4'-bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diil)bis(di(4-metoxifenil)fosfina);
 - ((4,4'-bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diil)bis(diciclohexilfosfina);
 - ((4,4'-bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diil)bis(bis(3,5-di-t-butilfenil)fosfina);
 - 2,2'-bis(di-3,5-xililfosfino)-6,6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo (xilil-MeO-biphep);
 - 2,2'-bis(difenilfosfino)-6,6'-dimetil-1,1'-bifenilo;
 - 2,2'-bis(di-p-tolilfosfino)-6,6'-dimetil-1,1'-bifenilo;
 - 2,2'-bis(di-o-tolilfosfino)-6,6'-dimetil-1,1'-bifenilo;
 - 2,2'-bis(di-m-fluorofenilfosfino)-6,6'-dimetil-1,1'-bifenilo;
 - 2,2'-bis(difenilfosfino)-6,6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo;
 - 2,2'-bis(di-p-tolilfosfino)-6,6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo;
 - 2,2',6,6'-tetrametoxi-4,4'-bis(di-3,5-xililfosfino)-3,3'-bipiridina (xilil-p-phos);
 - 2,2',6,6'-tetrametoxi-4,4'-bis(difenilfosfino)-3,3'-bipiridina;
 - 2,2',6,6'-tetrametoxi-4,4'-bis(di-p-tolilfosfino)-3,3'-bipiridina;
 - 2,2',6,6'-tetrametoxi-4,4'-bis(di-o-tolilfosfino)-3,3'-bipiridina;
 - 4,12-bis(di-3,5-xililfosfino)-[2.2]-paraciclofano;
 - 4,12-bis(di-p-tolilfosfino)-[2.2]-paraciclofano;
 - 1,1'-bis(2,4-dietilfosfotano)ferroceno;
 - 1,13-bis(difenilfosfino)-7,8-dihidro-6H-dibenzo[f,h][1,5]dioxonina;
 - 1,13-bis(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)-7,8-dihidro-6H-dibenzo[f,h][1,5]dioxonina (xilil-C3-tunephos); y
 - 6,6'-bis(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)-2,2',3,3'-tetrahidro-5,5'-bi-1,4-benzodioxina (xilil-synphos).

Además de los descritos anteriormente, algunos ejemplos del compuesto de bisfosfina que se pueden usar para la invención incluyen N,N-dimetil-1-[1',2-bis(difenilfosfino)ferrocenil]etilamina;

2,3-bis(difenilfosfino)butano;

1-ciclohexil-1,2-bis(difenilfosfino)etano;

5 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano;

1,2-bis[(o-metoxifenil)fenilfosfino]etano; 1,2-bis(2,5-dimetilfosforano)etano;

N,N'-bis(difenilfosfino)-N,N'-bis(1-feniletil)etilendiamina; 1,2-bis(difenilfosfino)propano;

2,4-bis(difenilfosfino)pentano; ciclohexilanisilmetilfosfina; 2,3-bis(difenilfosfino)-5-norborneno;

3,4-bis(difenilfosfino)-1-bencilpirrolidina; alcohol 1-[1',2-bis(difenilfosfino)ferrocenil]etilico;

10 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-d ciclopentano, sódico;

2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-5,5'-disulfonato, sódico;

2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-5,5'-disulfonato;

1,1-(2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-6,6'-diil)bis(metileno)guanidina;

1,1-(2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-6,6'-diil)bis(metileno)guanidina;

15 (6,6'-bis(tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)silil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(6,6'-bis(tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)silil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

sal de bromuro de hidrógeno de (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diil)dimetanamina;

sal de bromuro de hidrógeno de (2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diil)dimetanamina;

(4,4'-bis(trimetilsilil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

20 (4,4'-bis(trimetilsilil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(4,4'-bis(triisopropilsilil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(4,4'-bis(triisopropilsilil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

ácido 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diildifosfónico;

ácido 2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diildifosfónico;

25 tetraetil-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diildifosfonato, tetraetil-2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diildifosfonato;

(4,4'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(4,4'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(4,4'-dicloro-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

30 (4,4'-dicloro-1,1''-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(4,4'-dibromo-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(4,4'-dibromo-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(4,4'-dimetil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(4,4'-dimetil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

35 (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diil)bis(difenilmetanol);

(2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-4,4'-diil)bis(difenilmetanol);

(4,4'-bis(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hexacosafuoro-7-(perfluorohexil)tridecan-7-il)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(4,4'-bis(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hexacosafuoro-7-(perfluorohexil)tridecan-7-il)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

40 (7,7'-dimetoxi-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);

(7,7'-dimetoxi-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

4,4'-di-terc-butil-4,4',5,5'-tetrahidro-3H,3'H-3,3'-bidinafto[2,1-c:1',2'-e]fosfapina;

1,2-bis(3H-dinafto[2,1-c:1',2'-e]fosfapin-4(5H)-il)benzeno, 3,3'-bis(difenilfosfino)-4,4'-bifenantreno;

45 3,3'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-4,4'-bifenantreno;

(3,3'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(metileno)bis(difenilfosfina);

(3,3'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(metileno)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

2,2'-bis(difenilfosfinooxi)-1,1'-binaftilo;

2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfinooxi)-1,1'-binaftilo;

50 (3,3'-dimetil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(difenilfosfina);

(3,3'-dimetil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(3,3'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(difenilfosfina);

(3,3'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(3,3'-bis(3,5-dimetilfenil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(difenilfosfina);

55 (3,3'-bis(3,5-dimetilfenil)-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(di(3,5-xilil)fosfina);

(3,3'-difenil-1,1'-binaftil-2,2'-diil)bis(oxi)bis(bis(3,5-dimetilfenil)fosfina);

N2,N2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-2,2'-diamina;

N2,N2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-1,1'-binaftil-2,2'-diamina;

(SP)-1-[(S)- α -(dimetilamino)-2-(difenilfosfino)bencil]-2-difenilfosfinoferroceno;

60 (RP)-1-[(R)- α -(dimetilamino)-2-(difenilfosfino)bencil]-2-difenilfosfinoferroceno;

(R)-1-[(RP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etildifenilfosfina;

(S)-1-[(SP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etildifenilfosfina;

(R)-1-[(RP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etildiciclofosfina;

(S)-1-[(SP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etildiciclofosfina;

65 (R)-1-[(RP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etildi(2-norbonil)fosfina;

(S)-1-[(SP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etildi(2-norbonil)fosfina;

- (R)-1-[(RP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etilidi(3,5-xilil)fosfina;
 (S)-1-[(SP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etilidi(3,5-xilil)fosfina;
 (R)-1-[(RP)-2-[2-[di(3,5-xilil)fosfino]fenil]ferrocenil]etilidi(3,5-xilil)fosfina;
 (S)-1-[(SP)-2-[2-[di(3,5-xilil)fosfino]fenil]ferrocenil]etilidi(3,5-xilil)fosfina;
 5 (R)-1-[(RP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etilbis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]fosfina;
 (S)-1-[(SP)-2-[2-(difenilfosfino)fenil]ferrocenil]etilbis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]fosfina;
 (R)-1-[(RP)-2-[2-bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)fosfino]fenil]ferrocenil]etilbis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]fosfina;
 (S)-1-[(SP)-2-[2-bis(4-metoxi-3,5-dimetilfenil)fosfino]fenil]ferrocenil]etilbis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]fosfina;
 3,3',4,4'-tetrametil-1,1'-difenil-2,2',5,5'-tetrahidro-1H,1'H-2,2'-bifosfol;
 10 1,1'-di-terc-butil-2,2'-bifosforano;
 2,2'-di-terc-butil-2,2',3,3'-tetrahidro-1H,1'H-1,1'-bisisofosfoindol;
 1,2-bis(2,4-dimetilfosfetan-1-il)etano;
 1,2-bis(2,5-dimetilfosforan-1-il)etano;
 1,2-bis(2,4-dimetilfosfetan-1-il)benceno;
 15 1,2-bis(2,5-dimetilfosforan-il)benceno;
 3,4-bis(2,5-dimetilfosforan-1-il)furan-2,5-diona;
 3,4-bis(2,5-dietilfosforan-1-il)furan-2,5-diona;
 3,4-bis(2,5-dimetilfosforan-1-il)-1-fenil-1H-pirrol-2,5-diona;
 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-3,4-bis(2,5-dimetilfosforan-1-il)-1H-pirrol-2,5-diona;
 20 1-[(1R,2S,4R,5S)-2,5-dimetil-7-fosfabciclo[2.2.1]heptan-7-il]-2-[(2R,5S)-2,5-dimetil-7-fosfabciclo[2.2.1]heptan-7-il)benceno;
 1,1'-(benzo[b]tiofeno-2,3-diil)bis(2,5-dimetilfosforano);
 (2,2',4,4'-tetrametil-3,3',4,4'-tetrahidro-2H,2'H-6,6'-bibenzo[b][1,4]dioxepin-7,7'-diil)bis(difenilfosfina);
 (2,2',4,4'-tetrametil-3,3',4,4'-tetrahidro-2H,2'H-6,6'-bibenzo[b][1,4]dioxepin-7,7'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 25 ((6R)-6,7-dimetil-6,7-dihidrodibenzo[e,g][1,4]dioxosin-1,12-diil)bis(difenilfosfina);
 ((6R)-6,7-dimetil-6,7-dihidrodibenzo[e,g][1,4]dioxosin-1,12-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (4,4',5,5',6,6'-hexametilbifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (4,4',5,5',6,6'-hexametilbifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (4,4',5,5',6,6'-hexametoxibifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 30 (4,4',5,5',6,6'-hexametoxibifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (5,5'-dicloro-4,4',6,6'-tetrametilbifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (5,5'-dicloro-4,4',6,6'-tetrametilbifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (5,5'-dimetoxi-4,4',6,6'-tetrametilbifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (5,5'-dimetoxi-4,4',6,6'-tetrametilbifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 35 2,2'-bis(difenilfosfino)-6,6'-dimetoxibifenil-3,3'-diol;
 2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-6,6'-dimetoxibifenil-3,3'-diol;
 (3,3',6,6'-tetrametoxibifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (3,3',6,6'-tetrametoxibifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (3,3'-diisopropil-6,6'-dimetoxibifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 40 (3,3'-diisopropil-6,6'-dimetoxibifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (6,6'-dimetoxi-3,3'-bis(p-toliloxi)bifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (6,6'-dimetoxi-3,3'-bis(p-toliloxi)bifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 2,2'-bis(difenilfosfino)-6,6'-dimetoxibifenil-3,3'-diilbis(2,2-dimetilpropanoato);
 2,2'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-6,6'-dimetoxibifenil-3,3'-diilbis(2,2-dimetilpropanoato);
 45 (5,5'-dicloro-6,6'-dimetoxibifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (5,5'-dicloro-6,6'-dimetoxibifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 diacetato de 6,6'-bis(difenilfosfino)bifenil-2,2'-diilo;
 diacetato de 6,6'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)bifenil-2,2'-diilo;
 6,6'-bis(difenilfosfino)bifenil-2,2'-diilbis(2,2-dimetilpropanoato);
 50 6,6'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)bifenil-2,2'-diilbis(2,2-dimetilpropanoato);
 6,6'-bis(difenilfosfino)bifenil-2,2'-diilbis(2-metilpropanoato);
 6,6'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)bifenil-2,2'-diilbis(2-metilpropanoato);
 diciclohexanocarboxilato de 6,6'-bis(difenilfosfino)bifenil-2,2'-diilo;
 diciclohexanocarboxilato de 6,6'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)bifenil-2,2'-diilo;
 55 (4,4',6,6'-tetraquis(trifluorometil)bifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (4,4',6,6'-tetraquis(trifluorometil)bifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (5-metoxi-4,6-dimetil-4',6'-bis(trifluorometil)bifenil-2,2'-diil)bis(difenilfosfina);
 (5-metoxi-4,6-dimetil-4',6'-bis(trifluorometil)bifenil-2,2'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 (2,2,2',2'-tetrametil-4,4'-bibenzo[d][1,3]dioxol-5,5'-diil)bis(difenilfosfina);
 60 (2,2,2',2'-tetrametil-4,4'-bibenzo[d][1,3]dioxol-5,5'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 6,6'-bis(difenilfosfino)-2,2',3,3'-tetrahidro-7,7'-bibenzofurano;
 6,6'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-2,2',3,3'-tetrahidro-7,7'-bibenzofurano;
 (2,2,2',2'-tetrafluoro-4,4'-bibenzo[d][1,3]dioxol-5,5'-diil)bis(difenilfosfina);
 (2,2,2',2'-tetrafluoro-4,4'-bibenzo[d][1,3]dioxol-5,5'-diil)bis(di(3,5-xilil)fosfina);
 65 2-(naftil)-8-difenilfosfino-1-[3,5-dioxa-4-fosfaciclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaftaleno-4-il]-1,2-dihidroquinolina;
 4,12-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-[2.2]-paraciclofano;

- 7,7'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-espirobiindano (Xyl-SDP);
 7,7'-bis(difenilfosfino)-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-espirobiindano (SDP);
 bis(2-difenilfosfinofenil) éter (DPEphos);
 4,5-bis(difenilfosfinometil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (DIOP);
 5 1,2-bis(difenilfosfino)propano (PROPHOS);
 2,3-bis(difenilfosfino)butano (CHIRAPHOS);
 1,2-bis[(2-metoxifenil)(fenil)fosfino]etano (DIPAMP);
 3,4-bis(difenilfosfino)-1-bencilpirrolidina (DEGUPHOS);
 2,3-bis(difenilfosfino)-biciclo[2.2.1]hepta-5-eno (NORPHOS);
 10 1-terc-butoxicarbonil-4-difenilfosfino-2-(difenilfosfinometil)pirrolidina (BPPM);
 (2,2'-bis-(dibenzofuran-3,3-diil)-bis-difenilfosfina (BIBFUP);
 2,2'-bis(difenilfosfino)-3,3'-binafto[b]furano (BINAPFu);
 2,2'-bis(difenilfosfino)-3,3'-bi[benzo[b]tiofeno] (BITIANP);
 N,N'-dimetil-7,7'-bis(di(3,5-xilil)fosfino)-3,3',4,4'-tetrahidro-8,8'-bi-2H-1,4-benzoxazina (Xyl-Solphos);
 15 2,3-bis(terc-butilmetilfosfino) quinoxalina (QuinoxP*);
 2,4-bis(difenilfosfino)pentano (SKEWPHOS);
 2,4-bis(di(3,5-xilil)fosfino)pentano (XylSKEWPHOS);
 4,4'-bis(difenilfosfino)-2,2',5,5'-tetrametil-3,3'-bitiofeno (TMBTP);
 3,3'-bis(difenilfosfonil)-1,1'-2,2'-biindol (N-Me-2-BINPO);
 20 (2,2',5,5'-tetrametil-3,3'-bitiofeno-4,4'-diil)bis(difenilfosfina) (BITIANP);
 (4,4',6,6'-tetrametil-3,3'-bibenzo[b]tiofeno-2,2'-diil)bis(difenilfosfina) (tetraMe-BITIANP);
 1,1'-bis(difenilfosfino)-3,3'-dimetil-1H,1'H-2,2'-biindol (BISCAP);
 2,2'-bis(difenilfosfino)-3,3'-bibenzofurano (BICUMP) y
 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bibenzo[d]imidazol (BIMIP).
- 25 La difosfina que se puede usar para la invención como se ha mostrado específicamente a modo de ejemplo anteriormente puede ser una difosfina ópticamente activa.

A continuación, se explicará un procedimiento de preparación el complejo de rutenio de la invención.

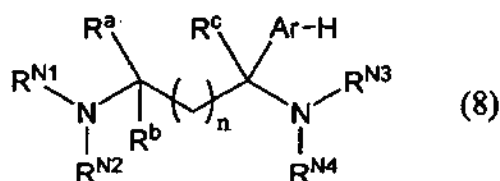
- El complejo de rutenio de la invención se puede preparar por reacción del complejo de rutenio presentado como la
 Fórmula (A) con un compuesto de diamina. Por otra parte, el complejo de rutenio de la invención se puede preparar
 30 por reacción del compuesto de rutenio representado como la Fórmula (B) con un compuesto de difosfina
 representado por $P \curvearrowright P$, y a continuación con el compuesto de diamina.

- El complejo de rutenio representado como la Fórmula (B) (denominado en lo sucesivo en el presente documento
 complejo de areno) es un producto comercial, o se puede preparar de acuerdo con un procedimiento conocido. Por
 otra parte, el complejo de rutenio representado como la Fórmula (A) (denominado en lo sucesivo en el presente
 35 documento complejo de areno-fosfina) es un producto comercial o se puede preparar por reacción del complejo de
 areno representado como la Fórmula (B) con un compuesto de difosfina representado por $P \curvearrowright P$, de acuerdo con
 un procedimiento conocido.

- Los ejemplos de areno representado como L en la Fórmula (A) o la Fórmula (B) incluyen un compuesto aromático
 C_6-C_{20} que puede tener un sustituyente complejable para un átomo de rutenio, preferentemente un compuesto
 40 aromático cíclico. Algunos ejemplos del areno preferente incluyen benceno; o-, m-, o p-xileno; o-, m-, o p-cimeno;
 trimetilbenceno, tal como mesitileno. Los ejemplos preferentes del complejo de rutenio representado como la
 Fórmula (B) incluyen un compuesto de rutenio que se coordina con un compuesto aromático tal como
 $[RuCl_2(\text{benceno})]_2$, $[RuCl_2(\text{p-cimeno})]_2$, y $[RuCl_2(\text{mesitileno})]_2$. Por otra parte, los ejemplos preferentes del compuesto
 45 de rutenio representado como la Fórmula (A) incluyen un compuesto de rutenio que se coordina con un compuesto
 aromático tal como $[RuCl(\text{benceno})(P \curvearrowright P)]Cl$, $[RuCl(\text{p-cimeno})(P \curvearrowright P)]Cl$ y $[RuCl(\text{mesitileno})(P \curvearrowright P)]Cl$.

Los ejemplos del compuesto de diamina incluyen el compuesto de diamina que tiene dos grupos amino terminales y
 más de uno de los grupos amino tiene un sustituyente en α de grupo arilo, estando el compuesto de diamina
 preferente representado por la siguiente Fórmula (8)

[Comp. quim. 13]



(en la fórmula, R^a , R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, o un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido o R^b y R^c pueden formar un grupo alquileo o un grupo alquilendioxi; R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; o R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alquileo, y n es un número entero de 0 a 3 y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

Los significados de cada símbolo de los grupos sustituyentes incluidos en la Fórmula (8) son los mismos que los que se han descrito anteriormente.

Algunos ejemplos específicos del compuesto de diamina representado por la Fórmula (8) usado en la invención incluyen 1,2-difeniletildiamina; 1,2-bis(4-metoxifenil)etilendiamina; 1-metil-2,2-difeniletildiamina;

1-isobutil-2,2-difeniletildiamina; 1-isopropil-2,2-difeniletildiamina (DPIPEN);

1-metil-2,2-bis(4-metoxifenil)etilendiamina (DAMEN);

1-isobutil-2,2-bis(4-metoxifenil)etilendiamina;

1-isopropil-2,2-bis(4-metoxifenil)etilendiamina (DAIPEN);

1-fenil-2,2-bis(4-metoxifenil)etilendiamina; 1,1-difeniletildiamina (1,1-DPEN);

1,1-bis(4-metoxifenil)etilendiamina (DAEN); y 1-isopropil-2,2-bis(3-metoxifenil)etilendiamina (3-DAIPEN). Estos compuestos de diamina pueden ser un compuesto de diamina ópticamente activo. En el caso de un compuesto de diamina ópticamente activo, se indica (R) o (S) delante de su nombre para mostrar la actividad óptica.

Específicamente, el procedimiento de preparación el complejo de rutenio de la invención es como sigue a continuación.

El procedimiento de preparación un complejo de areno-fosfina está descrito, véase por ejemplo J. CHEM. SOC., CHEM. COM-MUN 1208 (1989), y el complejo de rutenio de la invención se puede obtener haciendo reaccionar el complejo de areno-fosfina presente en forma de la solución preparada o en forma de una materia sólida obtenida después de cristalización, y secado del disolvente, etc., con el compuesto de diamina representado por la Fórmula (8) en una cantidad de al menos un equivalente, preferentemente de 1 a 20 equivalentes, más preferentemente de 1 a 10 equivalentes, y aún más preferentemente de 1,1 a 5 equivalentes con respecto al complejo de areno-fosfina.

Además, el procedimiento de preparación de la invención se realiza en presencia de un alcohol, y el alcohol se puede usar individualmente o en combinación con otro disolvente. Algunos ejemplos del alcohol usado en el presente documento incluyen un alcohol inferior tal como metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol y n-butanol. Algunos ejemplos preferentes del alcohol incluyen metanol y etanol. Además, aunque no se requiere necesariamente un aditivo, el complejo se puede producir eficazmente por adición de 0,1 a 2 equivalentes, preferentemente de 0,5 a 1,5 equivalentes y más preferentemente de 0,9 a 1,1 equivalentes de una base con respecto al complejo de areno-fosfina.

De ese modo, la invención proporciona un procedimiento de preparación el complejo de rutenio representado por la Fórmula (1) haciendo reaccionar el complejo de areno-fosfina y el compuesto de diamina representado por la Fórmula (8) en presencia de un alcohol inferior. Más específicamente, el procedimiento de la invención se realiza en presencia de una base, en particular una base orgánica.

Como base, se pueden mencionar una base inorgánica y una base orgánica. Algunos ejemplos de una base inorgánica incluyen carbonato potásico (K_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH), hidrogenocarbonato sódico ($NaHCO_3$), carbonato sódico (Na_2CO_3), hidrogenocarbonato potásico ($KHCO_3$), metóxido potásico ($KOCH_3$), metóxido sódico ($NaOCH_3$), metóxido de litio ($LiOCH_3$), etóxido sódico ($NaOCH_2CH_3$), acetato sódico (CH_3CO_2Na), isopropóxido potásico ($KOCH(CH_3)_2$), terc-butóxido potásico ($KOC(CH_3)_3$), naftaleniuro potásico ($KC_{10}H_8$), carbonato de cesio (Cs_2CO_3) y carbonato de plata (Ag_2CO_3). Algunos ejemplos de una base orgánica incluyen aminas orgánicas tales como trietilamina, dietilamina, diisopropilamina, diisopropiletilamina, N,N-dimetilanilina, piperidina, piridina, 4-dimetilaminopiridina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nona-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno, tri-n-butilamina y N-metilmorfolina.

Como catalizador para reducción asimétrica, el complejo de rutenio de la invención tiene una excelente actividad catalítica. Mediante el uso del complejo de rutenio de la invención como catalizador para reducción asimétrica, se pueden producir alcoholes mediante la reducción asimétrica de un grupo carbonilo. Algunos ejemplos del grupo carbonilo para el procedimiento de preparación de la invención incluyen un doble enlace carbono/oxígeno tal como un grupo ceto y un grupo éster. Un grupo carbonilo preferente incluye un grupo ceto. En particular, ya que es excelente en términos de enantioselectividad, etc., el catalizador para reducción asimétrica de la invención es adecuado para un procedimiento para producir alcoholes ópticamente activos a partir de un grupo ceto proquiral.

El procedimiento de preparación los alcoholes de la invención se puede realizar preferentemente con o sin un disolvente. Sin embargo, se realiza preferentemente en presencia de un disolvente. Como disolvente usado, son preferentes los que pueden disolver el sustrato y el catalizador, y se usa un disolvente individual o una mezcla de

disolventes. Algunos ejemplos específicos incluyen un hidrocarburo aromático tal como tolueno y xileno, un hidrocarburo alifático tal como hexano y heptano, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno y clorobenceno, un éter tal como éter dietílico, tetrahidrofurano, metil terc-butil éter y ciclopentilmetil éter, un alcohol tal como metanol, etanol, 2-propanol, alcohol n-butílico, 2-butanol y alcohol terc-butílico, y un poliol tal como etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol y glicerina. Entre estos, es preferente un éter o un alcohol. Los disolventes particularmente preferentes incluyen tetrahidrofurano, metanol, etanol y 2-propanol. La cantidad de uso del disolvente se puede seleccionar apropiadamente dependiendo de las condiciones de reacción, etc. La reacción se realiza con agitación si fuera necesario.

La cantidad de uso del catalizador varía con el sustrato reducido, las condiciones de reacción o el tipo de catalizador, etc., pero está generalmente en el intervalo de un 0,00001 % en moles a un 1 % en moles, y preferentemente de un 0,0001 % en moles a un 0,5 % en moles en términos de la proporción molar del metal de rutenio con respecto al sustrato a reducir.

Además, la reducción asimétrica de la invención se realiza preferentemente por adición de un compuesto de base. Algunos ejemplos del compuesto de base que se usa incluyen una base inorgánica y una base orgánica. Algunos ejemplos de la base inorgánica incluyen carbonato potásico (K_2CO_3), hidróxido potásico (KOH), hidróxido de litio (LiOH), hidrogenocarbonato sódico ($NaHCO_3$), carbonato sódico (Na_2CO_3), hidrogenocarbonato potásico ($KHCO_3$), e hidróxido sódico (NaOH). Algunos ejemplos de la base orgánica incluyen una sal de metal alcalino-alcalinotérreo tal como metóxido potásico ($KOCH_3$), metóxido sódico ($NaOCH_3$), metóxido de litio ($LiOCH_3$), etóxido sódico ($NaOCH_2CH_3$), isopropóxido potásico ($KOCH(CH_3)_2$), terc-butóxido potásico ($KOC(CH_3)_3$), y naftaleniuro potásico ($KC_{10}H_8$) y una amina orgánica tal como trietilamina, dietilamina, diisopropiletilamina, N,N-dimetilanilina, piperidina, piridina, 4-dimetilaminopiridina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nona-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno, tri-n-butilamina y N-metilmorfolina. Además, la base que se usa en la invención puede ser un hidruro metálico tal como hidruro sódico e hidruro potásico. Además, la base que se usa en la invención no se limita a las bases descritas anteriormente, y se puede usar hidrógeno y otro que pueda generar un complejo hidruro de rutenio amina-fosfina. Estas bases se pueden usar individualmente o en una combinación apropiada de dos o más. Algunos ejemplos preferentes del compuesto de base incluyen una base orgánica y una sal de metal alcalino-alcalinotérreo.

La cantidad de uso del compuesto de base es de 1 a 10000 equivalentes, y preferentemente de 10 a 5000 equivalentes en comparación con el número de moles del complejo de rutenio, o está en el intervalo de un 0,00001 % en moles a un 50 % en moles, y preferentemente de un 0,0001 % en moles a un 30 % en moles en términos de la proporción molar del compuesto de base con respecto al sustrato a reducir.

Con respecto al procedimiento de invención, la temperatura de reacción para realizar la hidrogenación asimétrica como reducción asimétrica es de -30 °C a 100 °C, y preferentemente de 0 °C a 50 °C. Si la temperatura de reacción es demasiado baja, puede permanecer sin reaccionar una gran cantidad de material de partida. Por otra parte, si es demasiado alta, los materiales de partida y el catalizador se pueden descomponer, y por lo tanto es indeseable. La presente invención también se caracteriza por que la hidrogenación asimétrica se puede realizar a baja temperatura, por ejemplo de -30 a 30 °C.

Con respecto a la invención, ya que el sistema catalítico tiene una actividad extremadamente alta, una presión de hidrógeno como la atmosférica (0,1 MPa) es suficiente para realizar la hidrogenación asimétrica. Sin embargo, es preferentemente de 0,1 MPa a 10 MPa, más preferentemente de 0,1 MPa a 6 MPa, y aún más preferentemente de 0,1 MPa a 3 MPa. Además, el tiempo de reacción es de 1 minuto a 72 horas, y preferentemente de 30 minutos a 48 horas para obtener una tasa de conversión lo suficientemente alta de los materiales de partida.

Con respecto a la reducción asimétrica de la invención, se realiza una reducción asimétrica por transferencia de hidrógeno por reacción del complejo de rutenio de la invención en presencia de un donador de hidrógeno. El donador de hidrógeno no se limita de forma específica si se usa generalmente para la reducción por transferencia de hidrógeno, incluyendo ácido fórmico o sus sales, y un alcohol en el que está presente un átomo de hidrógeno en la posición del átomo de carbono sustituido con un grupo hidroxilo, es decir, 2-propanol. Sin embargo, la combinación de 2-propanol y una base es preferente. Los ejemplos de la base que se puede usar en el presente documento incluyen aminas orgánicas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina y triisopropilamina y una base inorgánica tal como LiOH, NaOH, KOH y K_2CO_3 . La base se usa en una cantidad en exceso en comparación con el complejo de rutenio, por ejemplo, de 1 a 10.000 veces en proporción molar.

Si el donador de hidrógeno es líquido, se pueden usar generalmente como disolvente para la reacción. Sin embargo, también es posible usar un disolvente no donador de hidrógeno tal como tolueno, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido como cosolvente, individualmente o en forma de una mezcla para disolver los materiales de partida.

La cantidad de uso del complejo de rutenio como catalizador se selecciona generalmente dentro del intervalo de un 0,000001 % en moles a un 5 % en moles, y preferentemente de un 0,0001 % en moles a un 2 % en moles en términos de la proporción molar del complejo de rutenio en comparación con el sustrato a reducir.

La cantidad de uso del donador de hidrógeno en comparación con el sustrato a reducir es generalmente la misma cantidad molar o superior, y cuando el donador de hidrógeno es ácido fórmico o sus sales, se usa preferentemente dentro del intervalo de 1,5 veces la cantidad molar o superior, y también 20 veces la cantidad molar o inferior, y preferentemente 10 veces la cantidad molar o inferior. Por otra parte, cuando el donador de hidrógeno es 2-propanol o similar, el donador de hidrógeno se usa en un gran exceso con respecto al sustrato desde el punto de vista del equilibrio de reacción, y se usa habitualmente 1000 veces la cantidad molar o inferior.

La temperatura de reacción se selecciona dentro del intervalo de -70 a 100 °C, y preferentemente de 0 a 70 °C.

La presión de reacción no se limita de forma específica, y es generalmente de 0,05 a 02 MPa, preferentemente la presión atmosférica.

En tiempo de reacción es de 0,5 a 100 horas, y generalmente de 1 a 50 horas.

Después de completarse la reacción, el procedimiento de purificación que se usa generalmente, por ejemplo, extracción, filtración, cristalización, destilación y diversas cromatografías, se realiza individualmente o en una combinación apropiada para obtener los alcoholes deseados.

Ejemplos

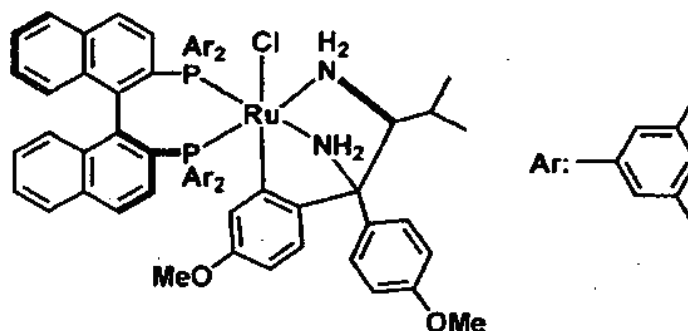
A continuación se describen en el presente documento los Ejemplos y la invención se describirá con mayor detalle. Sin embargo, la invención no se limita a los siguientes Ejemplos.

La medida del espectro de RMN ^1H y el espectro de RMN ^{31}P se realizó usando un equipo MERCURY plus 300 fabricado por Varian, Inc., y la medida de MS se realizó usando un equipo JMS-T100GCV fabricado por JEOL o un equipo LCMS-IT-TOF fabricado por Shimadzu Corporation.

(Ejemplo 1)

Preparación de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$:

[Comp. quim. 14]



En atmósfera de gas nitrógeno, se añadieron 3,07 g de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (5,0 mmol), 7,35 g de (S)-XylBINAP (10,0 mmol) y 110 ml de metanol a un matraz de 4 bocas de 200 ml. La mezcla se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimenoX}(\text{S})\text{-xylbinap})]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 736 mg de dietilamina (10 mmol) y 3,48 g de (S)-DAIPEN (11,1 mmol) a la solución de reacción, y se agitó durante 3 horas a 60 °C. Después de concentración, el residuo se disolvió en acetato de butilo y las sales precipitadas se separaron por filtración. El filtrado se concentró y se añadió heptano a la mezcla (110 ml) y se enfrió a -10 °C. Los cristales precipitados se filtraron para obtener el compuesto del título (11,62 g) con un rendimiento de un 98 %.

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

532 (d, $J = 38,6$ Hz), 61,0 (d, $J = 38,6$ Hz).

TOF-masas (FD): $m/z = 1184,3$ (valor teórico: 1184,4).

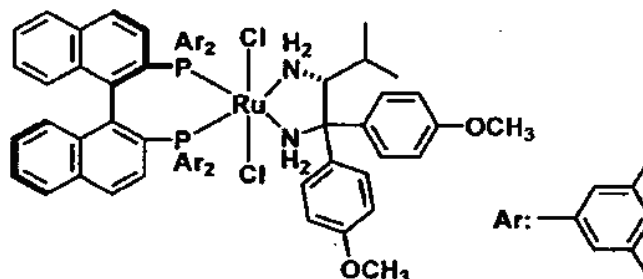
ESI: $m/z = 11843967$ (valor teórico: 1184,3890).

Análisis elemental (% en peso) Ru 8,6, P 52, Cl 3,1, H 5,77, C 71,48, N 2,29 [valor medido].

Análisis elemental (% en peso) Ru 8,5, P 5,2, Cl 3,0, H 6,2, C 72,0, N 2,4 [valor calculado].

(Ejemplo comparativo 1)**Preparación de trans-RuCl₂[(R)-xylbinap][(R)-daipen]:**

[Comp. quim. 15]



En atmósfera de gas nitrógeno, se añadieron 314,4 mg de (R)-DAIPEN (1 mmol) a la mezcla de 1,04 g de [RuCl(p-cimeno)((R)-xylbinap)]Cl (1 mmol) y 10 ml de tolueno y se agitó a 80 °C durante 2 horas. La solución de reacción se concentró para obtener el compuesto del título (1,2 g).

RMN ³¹P(C₆D₆): δ

44,1 (d, J = 373 Hz), 46,0 (d, J = 37,3 Hz).

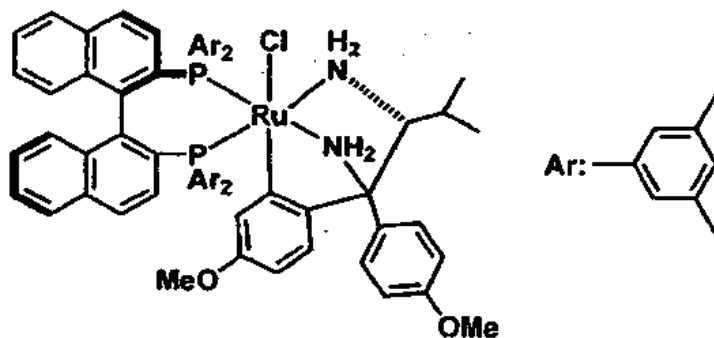
TOF-masas (FD): m/z = 12203 (valor teórico:1221,9).

Análisis elemental (% en peso) Ru 8,1, P 4,6, Cl 5,9, H 5,81, C 69,86, N 2,21 [valor medido].

Análisis elemental (% en peso) Ru 83, P 5,1, C15,8, H 6,1, C 69,8, N 23 [valor calculado].

(Ejemplo 2)**Preparación de RuCl[(R)-xylbinap][(R)-daipen]:**

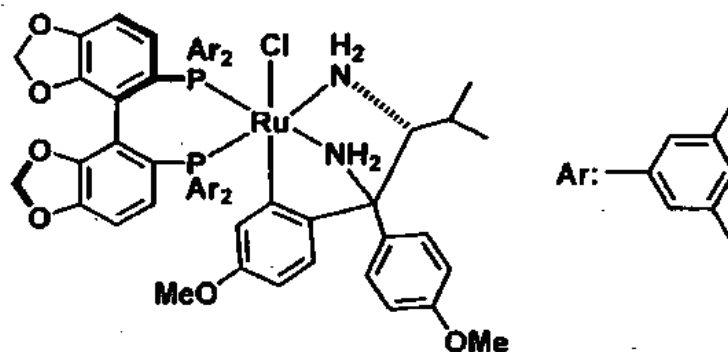
[Comp. quim. 16]



- 15 Excepto en que se cambió (S)-XylBINAP por (R)-XylBINAP y se cambió (S)-DAIPEN por (R)-DAIPEN, el experimento se realizó de la misma manera que el Ejemplo 1 para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 98 %.

(Ejemplo 3)**Preparación de RuCl[(R)-dm-segphos][(R)-daipen]:**

[Comp. quim. 17]



En atmósfera de gas nitrógeno, se añadieron 4,24 g de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (6,92 mmol), 10,00 g de (R)-DM-SEGPHOS (13,83 mmol) y 200 ml de metanol a un matraz de 4 bocas de 300 ml. La mezcla se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 1,40 g de trietilamina (13,8 mmol) y 6,52 g de (R)-DAIPEN (20,7 mol) a la solución de reacción, y se agitó durante 20 horas a 45 °C. La solución de reacción resultante se enfrió a -10 °C. Los cristales precipitados se filtraron para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 59 %.

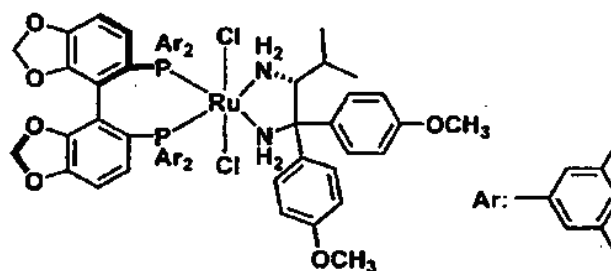
RMN $^{31}\text{P}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ

51,0 (d, J = 37,3 Hz), 55,8 (d, J = 37,4 Hz).

TOF-masas (FD): m/z = 1172,3 (valor teórico: 1172,3).

(Ejemplo comparativo 2)**Preparación de trans-RuCl₂[(R)-dm-segphos][(R)-daipen]:**

[Comp. quim. 18]



En atmósfera de gas nitrógeno, se añadieron 314,4 mg de (R)-DAIPEN (1 mmol) a la mezcla de 1,03 g de $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{R-dm-segphos})]\text{Cl}$ (1 mmol) y 10 ml de tolueno y se agitó a 80 °C durante 2 horas. La solución de reacción se concentró para obtener el compuesto del título (1,2 g).

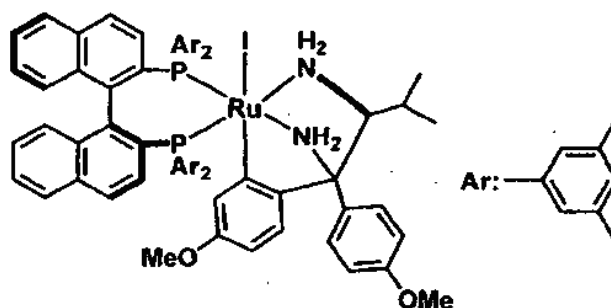
RMN $^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ

463 (d, J = 37,4 Hz), 47,0 (d, J = 38,6 Hz).

Como se muestra en los Ejemplos comparativos 1 y 2, cuando se hace reaccionar el compuesto de diamina en ausencia de un alcohol, solo se produce la forma trans que no tiene ningún enlace Ru-carbono.

(Ejemplo 4)**Preparación de RuI[(S)-xylbinap][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 19]



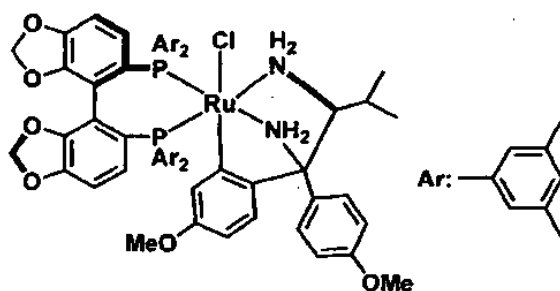
5 Excepto en que se cambió $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ por $[\text{RuI}_2(\text{p-cimeno})]_2$, el experimento se realizó de la misma manera que el Ejemplo 1 para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 55 %.

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

532 (d, $J = 38,6$ Hz), 62,6 (d, $J = 38,7$ Hz).

(Ejemplo 5)**Preparación de RuCl[(R)-dm-segphos][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 20]



10

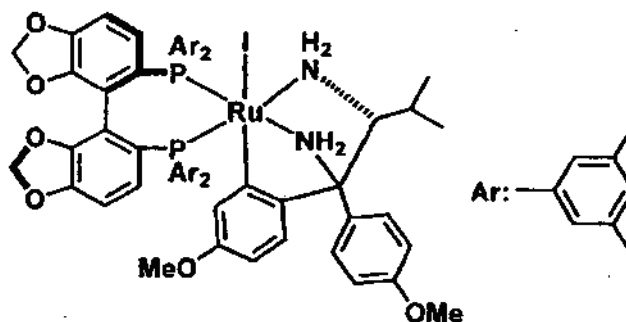
Excepto en que se cambió (R)-DAIPEN por (S)-DAIPEN, el experimento se realizó de la misma manera que el Ejemplo 3' para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 60 %.

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

52,6 (d, $J = 38,7$ Hz), 57,5 (d, $J = 38,6$ Hz).

15 (Ejemplo 6)**Preparación de RuI[(R)-dm-segphos][(R)-daipen]:**

[Comp. quim. 21]



Excepto en que se cambió $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ por $[\text{Ru}_2(\text{p-cimeno})]_2$, el experimento se realizó de la misma manera que el Ejemplo 3 para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 50 %.

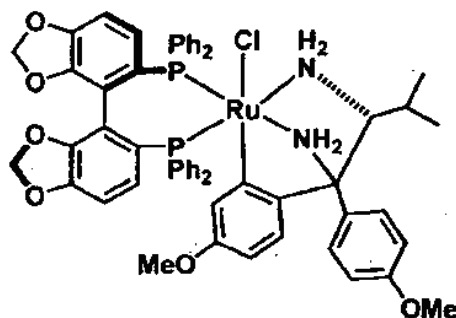
RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

52,1 (d, $J = 38,7$ Hz) 57,6 (d, $J = 38,7$ Hz).

5 (Ejemplo 7)

Preparación de $\text{RuCl}[(\text{R})\text{-segphos}][(\text{R})\text{-daipen}]$:

[Comp. quim. 22]



En atmósfera de gas nitrógeno, se añadieron 153,1 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,25 mmol), 305,3 mg de (R)-SEGPHOS (0,5 mmol), 18 ml de etanol y 15 ml de tolueno a un matraz de 4 bocas de 50 ml. La mezcla se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadió gota a gota una mezcla de 471 mg de (R)-DAIPEN (1,50 mmol) y 4 ml de etanol a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 20 horas a la misma temperatura. La solución de reacción resultante se enfrió a -20 °C. Los cristales precipitados se filtraron para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 36 %.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2): δ

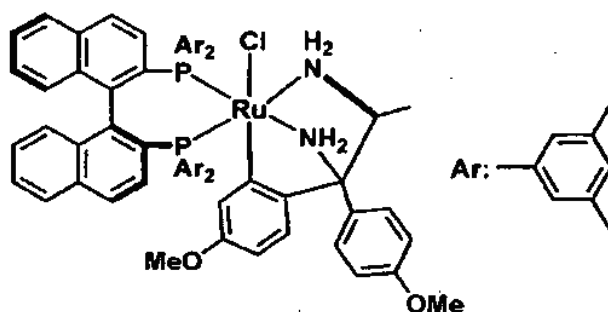
53,0 (d, $J = 38,7$ Hz), 57,7 (d, $J = 38,7$ Hz).

TOF-masas (FD): $m/z = 1060,8$ (valor teórico: 1060,2).

(Ejemplo 8)

Preparación de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-damen}]$:

[Comp. quim. 23]



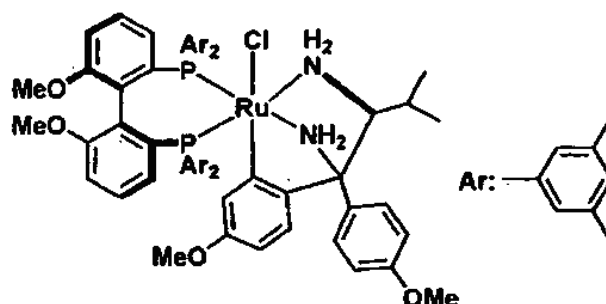
En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 612,8 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (1,0 mmol), 1,47 g de (S)-XylBINAP (2,0 mmol) y 15 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{S})\text{-xylbinap}]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 147 mg de dietilamina (2 mmol) y 0,86 g de (S)-1,1-bis(4-metoxifenil)propano-1,2-diamina (denominada en lo sucesivo el presente documento (S)-DAMEN) (3,0 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 3 horas a 60 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 59 % (135 g).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

54,4 (d, $J = 38,7$ Hz), 61,8 (d, $J = 38,7$ Hz).

(Ejemplo 9)**Preparación de RuCl[(S)-xilil-meo-biphep][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 24]

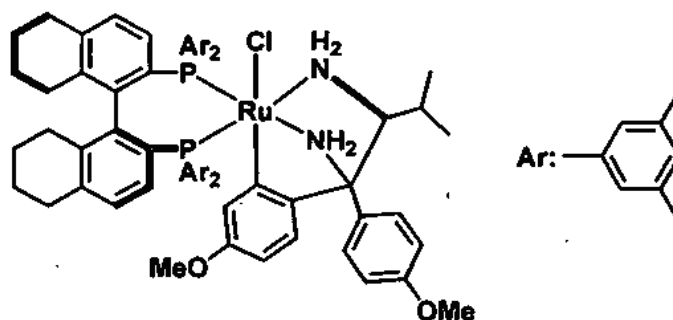


En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 44,0 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,072 mmol), 99,8 mg de (S)-Xilil-MeO-BIPHEP (0,144 mmol) y 3 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})((\text{S})\text{-xilil-meo-biphep})]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 14,5 mg de trietilamina (0,14 mmol) y 67,9 mg de (S)-DAIPEN (0,216 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 9 horas a 60 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 63 % (1043 mg).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 52,1 (d, J = 38,7 Hz), 58,6 (d, J = 39,9 Hz).
TOF-masas (FD): m/z = 1144.

(Ejemplo 10)**Preparación de RuCl[(S)-xilil-H8-binap][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 25]

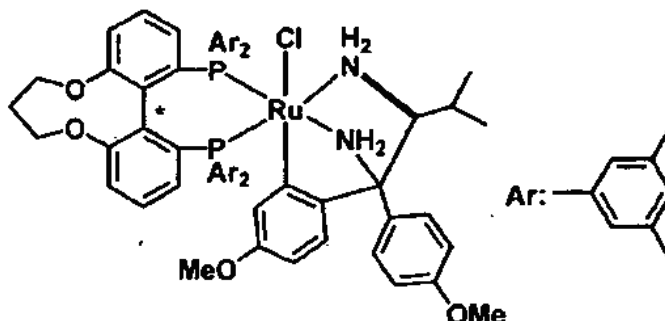


En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 61,2 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,1 mmol), 1492 mg de (S)-Xilil-H8-BINAP (0,2 mmol) y 3 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})((\text{S})\text{-xilil-H8-binap})]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 20,3 mg de trietilamina (0,2 mmol) y 94,3 mg de (S)-DAIPEN (0,3 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 8 horas a 60 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 46 % (110,0 mg).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 52,6 (d, J = 39,9 Hz), 55,0 (d, J = 39,6 Hz).

(Ejemplo 11)**Preparación de RuCl[(+)-xilil-c3-tunephos][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 26]



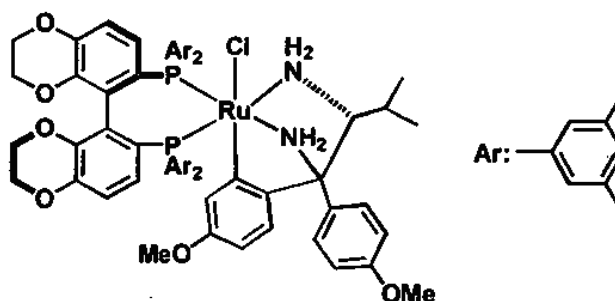
En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 61,2 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,1 mmol), 141,4 mg de (+)-Xilil-C₃-TUNEPHOS (0,2 mmol) y 3 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{+)-xilil-c3-tunephos}]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 20,3 mg de trietilamina (0,2 mmol) y 95,1 mg de (S)-DAIPEN (0,3 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 8 horas a 60 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 58 % (134,1 mg).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

53,6 (d, J = 38,7 Hz), 57,5 (d, J = 38,6 Hz).

(Ejemplo 12)**Preparación de RuCl[(R)-xilil-synphos][(R)-daipen]:**

[Comp. quim. 27]



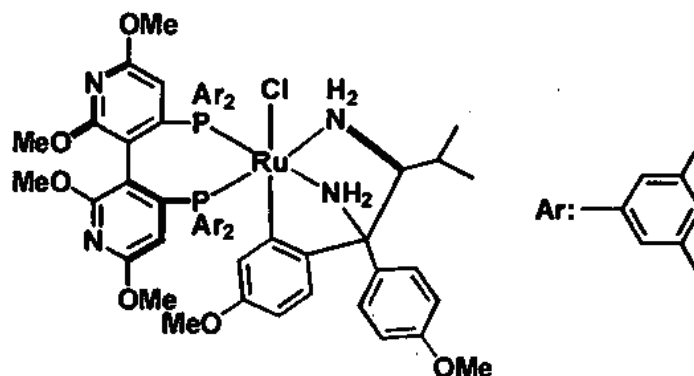
En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 612 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,1 mol), 150,3 mg de (R)-Xilil-SYNPHOS (0,2 mmol) y 3 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{R)-xilil-synphos}]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 20,3 mg de trietilamina (0,2 mmol) y 95,0 mg de (R)-DAIPEN (0,3 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 8 horas a 60 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 52 % (124,9 mg).

RMN ^{31}P (Tolueno- d_8): δ

52,0 (d, J = 40,1 Hz), 57,5 (d, J = 39,9 Hz).

(Ejemplo 13)**Preparación de RuCl[(S)-xilil-p-phos][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 28]



En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 61,2 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,1 mmol), 151,5 mg de (S)-Xilil-P-Phos (0,2 mmol) y 3 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimenoX(R)-xilil-P-phos})]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 20,3 mg de trietilamina (0,2 mmol) y 95,1 mg de (S)-DAIPEN (0,3 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 6 horas a 60 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 62 % (149,6 mg).

RMN ^{31}P (Tolueno- d_8): δ 52,1 (d, J = 38,6 Hz), 583 (d, J = 39,9 Hz).

En los siguientes ejemplos, se midió la tasa de conversión de 3-quinuclidinol mediante cromatografía de gases (HP-1, temperatura de inyección 250 °C, temperatura de detección 250 °C, temperatura inicial de la columna 100 °C (mantenida durante 5 min.) - tasa de elevación de la temperatura 10 °C/min - temperatura final 250 °C), y se midió la pureza óptica (% de ee) mediante cromatografía de alto rendimiento (CHIRALPAK AD-H, eluyente; hexano:2-propanol:diethylamina = 90:10:0,1) siguiendo la benzilación del producto.

(Ejemplo 14)**Preparación de (S)-3-quinuclidinol:**

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron 3-quinuclidinona (2,5 g, 20,0 mmol) y $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ (0,5 mg, 0,40 μmol , 1/50.000 veces la cantidad molar de 3-quinuclidinona) obtenido en el Ejemplo 1 anterior. Después de purgarse la autoclave con nitrógeno, se añadieron 2-propanol (15 ml) y solución en 2-propanol de t-butoxido potásico (0,1 mol/l, 1,0 ml, 0,1 mmol). Posteriormente, se purgó la autoclave con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 30 °C durante 6 horas a una presión de hidrógeno de 3 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción, se descubrió que la tasa de conversión es un 99 % o superior y la pureza óptica es un 91,2 % de ee.

(Ejemplo 15)**Preparación de (S)-3-quinuclidinol:**

Con respecto al Ejemplo 14, excepto en que se cambió la temperatura de reacción de 30 °C a 10 °C, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 14. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción, se descubrió que la tasa de conversión es un 99 % o superior y la pureza óptica es un 94,6 % de ee.

(Ejemplo comparativo 3)**Preparación de (S)-3-quinuclidinol:**

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron 3-quinuclidinona (1,0 g, 8,0 mmol) y $\text{trans-RuCl}_2[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ (0,5 mg, 0,40 μmol , 1/20.000 veces la cantidad molar de 3-quinuclidinona). Después de purgarse la autoclave con nitrógeno, se añadieron 2-propanol (6 ml) y solución en 2-propanol de t-butoxido potásico (0,1 mol/l, 0,4 ml, 0,04 mmol). Posteriormente, se purgó la autoclave con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 30 °C durante 6 horas a una presión de hidrógeno de 3 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción, se descubrió que la tasa de conversión es un 49,8 % y la pureza óptica es un 86,2 % de ee.

Cuando se comparó el Ejemplo 14 con el Ejemplo comparativo 3, se descubrió que la actividad catalítica del Ejemplo comparativo 3 es únicamente 1/5 o inferior de la actividad catalítica del Ejemplo 14, y la pureza óptica del producto obtenido es también inferior en el Ejemplo comparativo 3.

(Ejemplo 16)

5 Preparación de (R)-3-quinuclidinol:

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron 3-quinuclidinona (2,5 g, 20,0 mmol) y $\text{RuCl}[(\text{R})\text{-dm-segphos}][(\text{R})\text{-daipen}]$ obtenido en el Ejemplo 3 anterior (0,5 mg, 0,40 μmol , 1/50.000 veces el equivalente molar de 3-quinuclidinona). Después de purgado con nitrógeno, se añadieron 2-propanol (15 ml) y solución en 2-propanol de t-BuOK (0,1 mol/l, 1,0 ml, 0,1 mmol). Posteriormente, se purgó con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 30 °C durante 6 horas a una presión de hidrógeno de 3 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción, se descubrió que la tasa de conversión es un 99 % o superior y la pureza óptica es un 91,1 % de ee.

(Ejemplo 17)

Preparación de (R)-3-quinuclidinol:

Con respecto al Ejemplo 16, excepto en que se cambió la temperatura de reacción de 30 °C a 10 °C, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción, se descubrió que la tasa de conversión es un 99 % o superior y la pureza óptica es un 93,7 % de ee.

(Ejemplo comparativo 4)

Preparación de (R)-3-quinuclidinol:

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron 3-quinuclidinona (1,0 g, 8,0 mmol) y $\text{trans-RuCl}_2[(\text{R})\text{-dm-segphos}][(\text{R})\text{-daipen}]$ (0,5 mg, 0,40 μmol , 1/20.000 veces la cantidad molar de 3-quinuclidinona). Después de purgado con nitrógeno, se añadieron 2-propanol (6 ml) y solución en 2-propanol de t-BuOK (0,1 mol/l, 0,4 ml, 0,04 mmol). Posteriormente, se purgó la autoclave con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 30 °C durante 6 horas a una presión de hidrógeno de 3 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción, se descubrió que la tasa de conversión es un 26,7 % y la pureza óptica es un 89,7 % de ee.

Cuando se comparó el Ejemplo 16 con el Ejemplo comparativo 4, se descubrió que la actividad catalítica del Ejemplo comparativo 4 es únicamente 1/5 o inferior de la actividad catalítica del Ejemplo 16, y la pureza óptica del producto obtenido también es inferior en el Ejemplo comparativo 4.

Para los siguientes ejemplos, se midió la tasa de conversión de 3-(metilamino)-1-(2-tienil)propano-1-ol usando cromatografía líquida de alto rendimiento (Inertsil ODS-SP, eluyente; solución acuosa al 1 % de ácido fórmico : agua : metanol = 5 : 90 : 5 a 5 : 5 : 90), y se midió la pureza óptica (% de ee) usando cromatografía líquida de alto rendimiento (CHIRAL CD-Ph, eluyente; perclorato sódico 0,2 M : acetonitrilo = 30 : 70) siguiendo la benzoilación del producto.

(Ejemplo 18)

Preparación de (1S)-3-(metilamino)-1-(2-tienil)propan-1-ol:

En una corriente de nitrógeno, se añadieron a una autoclave 3-metilamino-1-tiofeno-2-il-propenona, $\text{RuCl}[(\text{R})\text{-xylbinap}][(\text{R})\text{-daipen}]$ obtenido en el Ejemplo 2 anterior (1/3000 veces la cantidad molar de 3-metilamino-1-tiofeno-2-il-propenona) e hidróxido de litio (50 veces la cantidad molar del catalizador de rutenio). Se añadió etanol (3 ml por 1 g de 3-metilamino-1-tiofeno-2-il-propenona), a continuación se purgó la autoclave con hidrógeno y a continuación se agitó durante 6 horas a 30 °C a una presión de hidrógeno de 4,5 MPa. Como consecuencia del análisis de la mezcla de reacción por HPLC, se descubrió que la tasa de conversión es un 100 %, la selectividad es un 99,3 %, y la pureza óptica es un 99 % de ee o superior. Además, la tasa de conversión y la selectividad se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

Tasa de conversión: $100 - (\% \text{ del área de HPLC del sustrato})$.

Selectividad: $(\% \text{ del área de HPLC del producto principal}) / (100 - (\% \text{ del área de HPLC del sustrato}))$.

45 (Ejemplo comparativo 5)

Con respecto al Ejemplo 18, excepto en que se cambió $\text{RuCl}[(\text{R})\text{-xylbinap}][(\text{R})\text{-daipen}]$ por la misma cantidad de $\text{trans-RuCl}_2[(\text{R})\text{-xylbinap}][(\text{R})\text{-daipen}]$, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 18. Como consecuencia del análisis de la mezcla de reacción por HPLC, se descubrió que la pureza óptica es un 99 % de ee o superior, pero la tasa de conversión es un 83,9 % y la selectividad es únicamente un 69,2 %.

50

(Ejemplo 19)**Preparación de (1S)-3-(metilamino)-1-(2-tienil)propan-1-ol:**

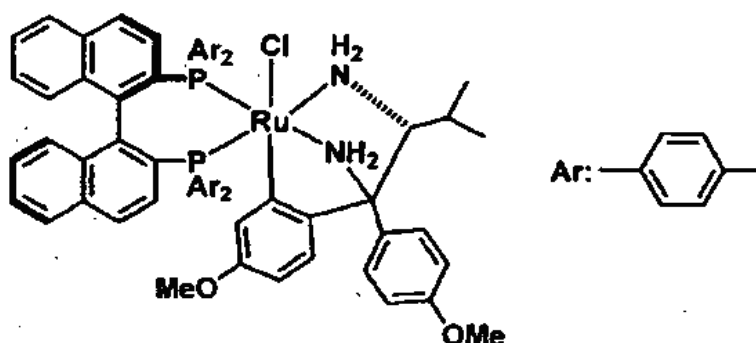
Con respecto al Ejemplo 18, excepto en que se cambió la cantidad de uso de $\text{RuCl}[(\text{R})\text{-xylbinap}][(\text{R})\text{daipen}]$ por 1/9000 veces la cantidad molar de 3-metilamino-1-tiofeno-2-il-propenona, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 18. Como consecuencia del análisis de la reacción resultante por HPLC, se descubrió que la tasa de conversión es un 99,3 %, la selectividad es un 95,0 %, y la pureza óptica es un 99 % de ee o superior.

(Ejemplo 20)**Preparación de (S)-1-feniletanol:**

En una corriente de nitrógeno, se añadieron acetofenona (20 mmol), $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ (1/100 veces la cantidad molar de acetofenona) y t-BuOK (5 veces la cantidad molar del catalizador de rutenio) a un tubo Schlenk. Se añadió 2-propanol (83 ml por 100 mg de acetofenona), y a continuación se agitó durante 10 minutos a 30 °C. Como consecuencia del análisis de la mezcla de reacción por cromatografía de gases (Chirasil-DEX CB), se descubrió que la tasa de conversión es un 94 %, y la pureza óptica es un 98,4 % de ee.

(Ejemplo 21)**Preparación de $\text{RuCl}[(\text{R})\text{-tolbinap}][(\text{R})\text{-daipen}]$:**

[Comp. quim. 29]



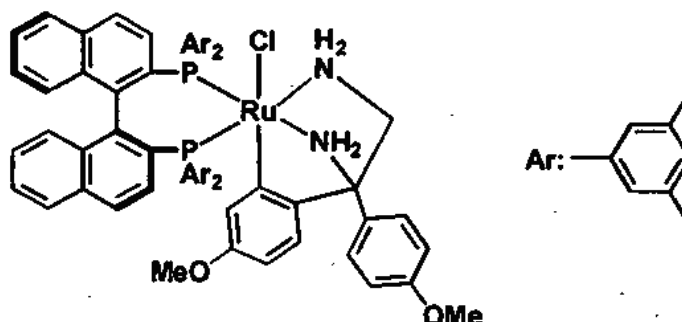
En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 1,0 g de $[\text{RuCl}(\text{p-cimenoX}(\text{R})\text{-tolbinap})]\text{Cl}$ (0,85 mmol), 440 mg de (R)-DAIPEN (1,28 mmol), 90 mg de trietilamina (0,94 mmol) y 10 ml de metanol se agitó durante 16 horas a 50 °C. La solución de reacción se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 26 % (250 mg).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

60,8 (d, J = 39,9 Hz), 53,0 (J=39,9 Hz).

(Ejemplo 22)**Preparación de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][\text{daen}]$:**

[Comp. quim. 30]



En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 153,1 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,25 mmol), 367,5 mg de (S)-XylBINAP (0,50 mmol) y 10 ml de metanol se calentó a 55 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimenoX}(\text{S})\text{-xylbinap})]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 36,6 mg de dietilamina (0,50 mmol), 149,8 mg de 1,1-bis(4-metoxi-fenil)etilendiamina (denominada en lo sucesivo el presente documento DAEN) (0,55 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 15 horas a 55 °C. La solución de reacción resultante se enfrió a 0 °C y los cristales precipitados se filtraron para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 66 % (377,6 mg).

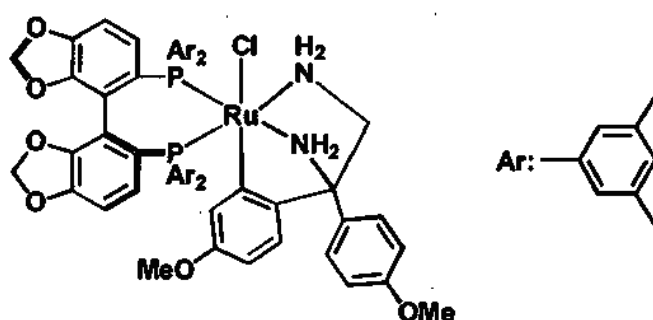
RMN $^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ

55,0 (d, J = 40,1 Hz), 613 (d, J = 38,7 Hz).

(Ejemplo 23)

Preparación de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-dm-segphos}][\text{daen}]$:

[Comp. quim. 31]



Excepto en que se cambió (S)-XylBINAP por (S)-DM-SEGPHOS, el experimento se realizó de la misma manera que el Ejemplo 23 para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 40 % (225,5 mg).

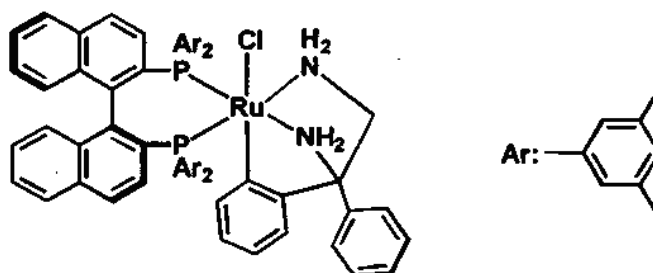
RMN $^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ

54,2 (d, J = 40,1 Hz), 57,5 (d, J = 40,1 Hz).

(Ejemplo 24)

Preparación de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][1,1\text{-DPEN}]$:

[Comp. quim. 32]



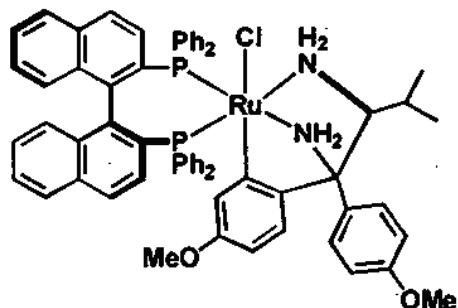
Excepto en que se cambió DAEN por 1,1-difeniletildiamina (denominada en lo sucesivo en el presente documento 1,1-DPEN), el experimento se realizó de la misma manera que el Ejemplo 23 para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 77 % (414,2 mg).

RMN $^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ

553 (d, J = 38,9 Hz), 60,7 (d, J = 40,1 Hz).

(Ejemplo 25)**Preparación de RuCl[(S)binap][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 33]



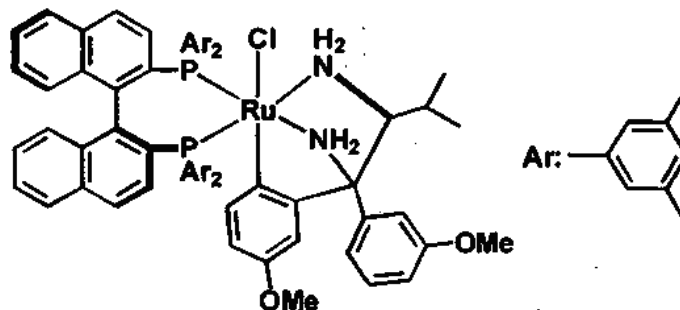
En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 1,0 g de [RuCl(p-cimenoX(S)-binap)]Cl (1,08 mmol), 376,4 mg de (S)-DAIPEN (1,18 mmol), 80 mg de dietilamina (1,08 mmol) y 10 ml de metanol se agitó durante 20 horas a 50 °C. La solución de reacción se enfrió a 0 °C y los cristales precipitados se filtraron para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 85 % (982,5 mg).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

54,6 (d, J = 40,1 Hz), 62,0 (d, J = 40,1 Hz).

(Ejemplo 26)**Preparación de RuCl[(S)-xylbinap][(S)-3-daipen]:**

[Comp. quim. 34]



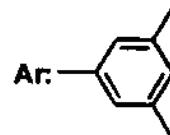
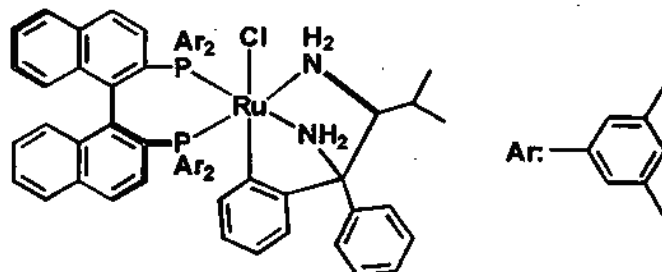
En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 643 mg de [RuCl₂(p-cimeno)]₂ (0,11 mmol), 162 mg de (S)XylBINAP (0,22 mmol) y 6 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar [RuCl(p-cimeno)((S)-xylbinap)]Cl. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 16 mg de dietilamina (0,21 mmol) y 72,3 mg de (S)-1-isopropil-2,2-bis(3-metoxifenil)etilendiamina (denominada en lo sucesivo el presente documento (S)-3-DAIPEN) (0,23 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 20 horas a 50 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 44 % (110 mg).

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ

53,4 (d, J = 38,8 Hz), 59,8 (d, J = 38,8 Hz).

(Ejemplo 27)**Preparación de RuCl[(S)-xylbinap][(S)-dpipen]:**

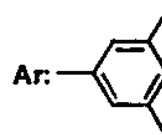
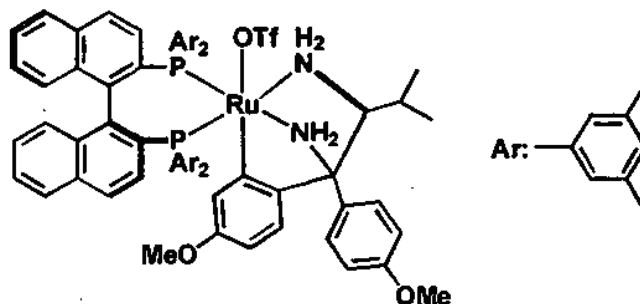
[Comp. quim. 35]



- 5 En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 643 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,11 mmol), 162 mg de (S)-XylBINAP (0,22 mmol) y 6 ml de metanol se calentó a 50 °C y se agitó durante 2 horas para preparar $[\text{RuCl}(\text{p-cimenoX}(\text{S})\text{-xylbinap})]\text{Cl}$. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 16 mg de dietilamina (0,21 mmol) y 58,0 mg de (S)-1-isopropil-2,2-difeniletildiamina (denominada en lo sucesivo en el presente documento (S)-DPIPEN) (0,23 mmol) a la solución de reacción, y a continuación se agitó durante 20 horas a 50 °C. La solución de reacción resultante se concentró y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 61 % (150 mg).
- 10 RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 53,0 (d, J = 38,9 Hz), 59,7 (d, J = 38,9 Hz).

(Ejemplo 28)**Preparación de Ru(OTf)[(S)-xylbinap][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 36]

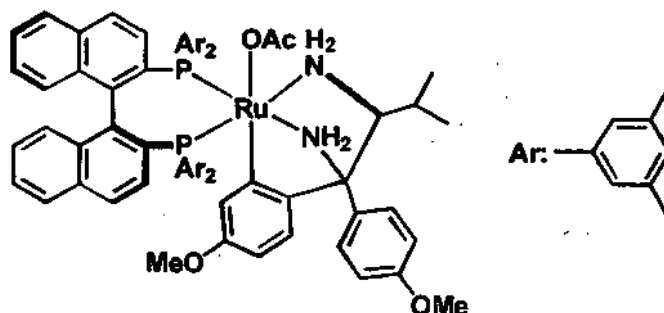


- 15 En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 1,00 g de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ (0,844 mmol), que se había obtenido en el Ejemplo 1, 159,7 mg de NaOTf ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$) (0,928 mmol) y 20 ml de tolueno se agitó durante 5 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se filtró y se retiró el disolvente en el filtrado a presión reducida para obtener casi cuantitativamente el compuesto del título (1,10 g).
- 20 RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 52,5 (d, J = 37,5 Hz), 58,6 (d, J = 37,5 Hz).
 RMN ^{19}F (C_6D_6): δ -59,2 (s).
 TOF-masas (FD): m/z = 1298,24 (valor teórico 1298,37).

25

(Ejemplo 29)**Preparación de Ru(OAc)[(S)-xylbinap][(S)-daipen]:**

[Comp. quim. 37]



En atmósfera de gas nitrógeno, una mezcla de 100 mg de RuCl[(S)-xylbinap][(S)-daipen] (0,0844 mmol), que se había obtenido en el Ejemplo 1, 13,8 mg de NaOAc (0,169 mmol) y 2 ml de tolueno se agitó durante 10 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró y se retiró el disolvente en el filtrado a presión reducida para obtener el compuesto del título con un rendimiento de un 93 % (95,2 mg).

RMN ^{31}P (C₆D₆): δ

51,0 (d, J = 37,4 Hz), 60,6 (d, J = 38,7 Hz).

ESI: m/z = 1209,4337 (valor teórico: 1209,4397([M+H]⁺)).

(Ejemplo 30)**Preparación de (S)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftol:**

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron RuCl[(R)-dm-segphos][(S)-daipen] obtenido en el Ejemplo 5 anterior (3,5 mg, 0,003 mol, 1/1,000 veces la cantidad molar de 1-tetralona). Después de purgado con nitrógeno, se añadieron 2-propanol (3 ml), 1-tetralona (439 mg, 3 mmol) y solución en 2-propanol de t-BuOK (0,1 mol/l, 0,3 ml, 0,03 mmol). Posteriormente, se purgó con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 25 °C durante 15 horas a una presión de hidrógeno de 1 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción usando cromatografía de gases (Chirasil-DEX CB), se descubrió que la tasa de conversión es un 99 % o superior y la pureza óptica es un 96 % de ee.

(Ejemplo comparativo 6)**Preparación de (S)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftol:**

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadió trans-RuCl₂[(R)-dm-segphos][(S)-daipen] (3,6 mg, 0,003 mol, 1/1000 veces la cantidad molar de 1-tetralona). Después de purgado con nitrógeno, se añadieron 2-propanol (3 ml), 1-tetralona (439 mg, 3 mmol) y solución en 2-propanol de t-BuOK (0,1 mol/l, 0,3 ml, 0,03 mmol). Posteriormente, se purgó con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 25 °C durante 15 horas a una presión de hidrógeno de 1 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción usando cromatografía de gases (Chirasil-DEX CB), se descubrió que la tasa de conversión es un 42 % y la pureza óptica es un 90 % de ee.

Cuando se comparó el Ejemplo 30 con el Ejemplo comparativo 5, se descubrió que la actividad catalítica del Ejemplo comparativo 5 es únicamente 1/2 o inferior de la actividad catalítica del Ejemplo 30, y la pureza óptica del producto obtenido también es inferior en el Ejemplo comparativo 5.

(Ejemplo 31)**Preparación de (S)-1-fenil-1,2-etanodiol:**

A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron 2-hidroxiacetofenona (340 mg, 2,5 mmol) y RuCl[(S)-xylbinap][(S)-daipen] obtenido en el Ejemplo 1 anterior (1,5 mg, 0,00125 mol, 1/2000 veces la cantidad molar de 2-hidroxiacetofenona). Después de purgado con nitrógeno, se añadieron metanol (1,25 ml) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno (1,9 mg, 0,0125 mmol). Posteriormente, se purgó con hidrógeno, y la mezcla se agitó a 30 °C durante 5 horas a una presión de hidrógeno de 1 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción usando cromatografía de gases (HP-1), se descubrió que la tasa de conversión era un 99 % o superior. La pureza óptica se midió mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (CHIRALPAK AS-H, eluyente; hexano : 2-propanol = 92 : 8), y se descubrió que era un 94 % de ee.

(Ejemplo 32)**Preparación de (S)-1-fenil-1,2-etanodiol:**

Con respecto al Ejemplo 31, excepto en que se cambió la cantidad de uso de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ (3,0 mg, 0,0025 mol, 1/1000 veces la cantidad molar de 2-hidroxiacetofenona) y se usó 2-propanol (2,5 ml) en lugar de metanol, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 31. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción usando cromatografía de gases (HP-1), se descubrió que la tasa de conversión era un 99 % o superior. La pureza óptica se midió mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (CHIRALPAK AS-H, eluyente; hexano : 2-propanol = 92 : 8), y se descubrió que era un 90 % de ee.

(Ejemplo comparativo 7)**10 Preparación de (S)-1-fenil-1,2-etanodiol:**

Con respecto al Ejemplo 32, excepto en que se usó $\text{trans-RuCl}_2[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ en lugar de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 32. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción por cromatografía de gases (HP-1), la tasa de conversión fue un 0 %, indicando que no se obtuvo nada del compuesto del título.

15 Cuando se comparó el Ejemplo 32 con el Ejemplo comparativo 7, se descubrió que $\text{trans-RuCl}_2[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ no tenía ninguna actividad catalítica.

(Ejemplo 33)**Preparación de (S)-1-(4-metoxifenil)-1,2-etanodiol:**

20 A una autoclave de 100 ml con un agitador, se añadieron 2-hidroxi-1-(4-metoxifenil)etanona (415 mg, 2,5 mmol) y $\text{Ru-Cl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ obtenido en el Ejemplo 1 anterior (3,0 mg, 0,0025 mol, 1/1000 veces la cantidad molar de 2-hidroxi-1-(4-metoxifenil)etanona). Después de purgado con nitrógeno, se añadieron metanol (2,5 ml) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno (3,8 mg, 0,025 mmol). Posteriormente, después de purgarse con hidrógeno, la mezcla se agitó a 30 °C durante 5 horas a una presión de hidrógeno de 1 MPa. Como consecuencia del análisis de la solución de reacción usando cromatografía de gases (HP-1), se descubrió que la tasa de conversión era un 99 % o superior. La pureza óptica se midió mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (CHIRALPAK AS-H, eluyente; hexano : etanol = 95:5), y se descubrió que era un 97 % de ee.

(Ejemplo 34)**Preparación de (S)-1-feniletanol:**

30 En atmósfera de gas nitrógeno, a una mezcla de acetofenona (120 mg, 1 mmol), $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ obtenido en el Ejemplo 1 anterior (6,1 mg, 1/200 veces la cantidad molar de acetofenona) y 10 ml de 2-propanol en un tubo Schlenk, se añadió solución en 2-propanol de t-BuOK (0,1 mol/l, 0,25 ml, 0,025 mmol) y se agitó a 26 °C durante 1 hora. Como consecuencia del análisis de la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases (Chirasil-DEX CB), se descubrió que la tasa de conversión es un 96 %, y la pureza óptica es un 99 % de ee.

(Ejemplo comparativo 8)

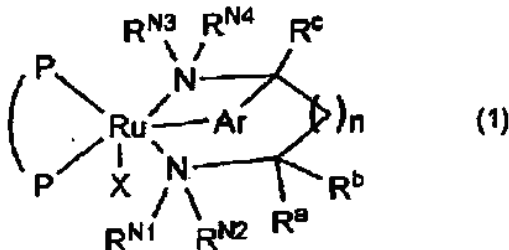
35 Con respecto al Ejemplo 34, excepto en que se usó $\text{trans-RuCl}_2[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$ en la misma cantidad en lugar de $\text{RuCl}[(\text{S})\text{-xylbinap}][(\text{S})\text{-daipen}]$, se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 34. Como consecuencia del análisis de la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases (Chirasil-DEX CB), se descubrió que la tasa de conversión es un 21 %, y la pureza óptica es un 90 % de ee.

40 Cuando se comparó el Ejemplo 34 con el Ejemplo comparativo 8, se descubrió que la actividad catalítica del Ejemplo comparativo 8 es únicamente 1/4 o inferior de la actividad catalítica del Ejemplo 34, y la pureza óptica del producto obtenido también es inferior en el Ejemplo comparativo 8.

REIVINDICACIONES

1. Complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (1)

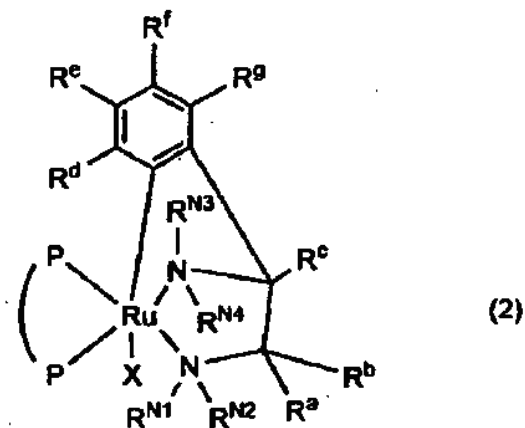
[Comp. quim. 38]



(en la fórmula, P—P representa difosfina y X representa un grupo aniónico; R^a, R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, y R^b y R^c pueden formar un grupo alqueno o un grupo alquendioxo; R^{N1}, R^{N2}, R^{N3}, y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, al menos uno de R^{N1}, R^{N2}, R^{N3}, y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno, y R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alqueno; n representa un número entero de 0 a 3; y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

2. El complejo de rutenio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el complejo de rutenio es un complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (2)

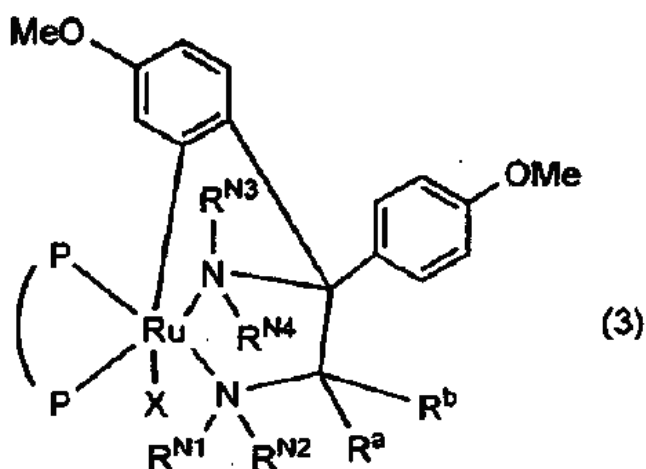
[Comp. quim. 39]



(en la fórmula, P—P representa difosfina, X representa un grupo aniónico; R^a, R^b, y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, y R^b y R^c pueden formar un grupo alqueno o un grupo alquendioxo. R^d, R^e, R^f y R^g representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo halogenado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, un grupo sililo trisustituido o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R^{N1}, R^{N2}, R^{N3} y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1}, R^{N2}, R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; y R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alqueno).

3. El complejo de rutenio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el complejo de rutenio es un complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (3)

[Comp. quim. 40]



(en la fórmula, $P \curvearrowright P$ representa difosfina, X representa un grupo aniónico, R^a y R^b representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2-C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7-C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3-C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; y R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alqueno).

4. El complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina representada por la siguiente Fórmula (4)

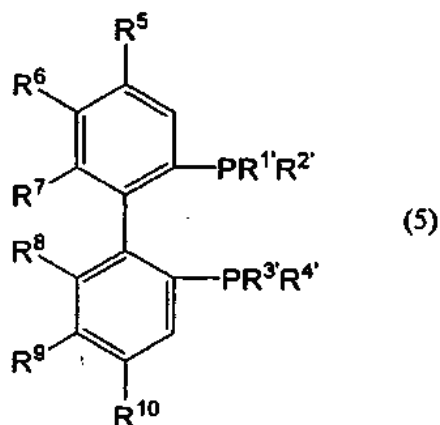


(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 pueden formar un anillo; y Q representa un grupo arileno divalente, un grupo bifenildiilo, un grupo binaftalenodiilo, un grupo bipyridinadiilo, un grupo paraciclofanodiilo, o un grupo ferrocenodiilo, opcionalmente sustituido).

5. El complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina ópticamente activa.

6. El complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la difosfina ópticamente activa indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina ópticamente activa representada por la siguiente Fórmula (5)

[Comp. quim. 41]



(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo fenilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo que está opcionalmente sustituido con un grupo sustituyente seleccionado entre un grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo alquilo halogenado o un grupo dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y dos de R^5 , R^6 y R^7 pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, dos de R^8 , R^9 y R^{10} pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido y R^7 y R^8 pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, con la condición de que cualquiera de R^7 y R^8 no sea un átomo de hidrógeno).

7. El complejo de rutenio de acuerdo con la reivindicación 6, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (4) y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (5) son un grupo 3,5-xililo.

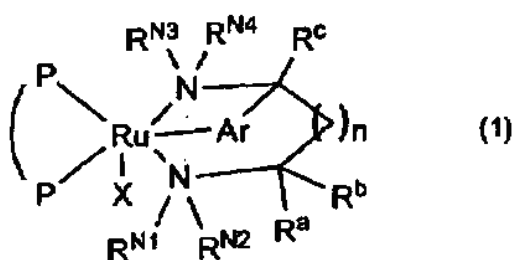
8. Catalizador de reducción asimétrica que comprende el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

9. Procedimiento de preparación alcoholes ópticamente activos, en el que se hidrogenó asimétricamente un grupo carbonilo mediante el catalizador de reducción asimétrica de acuerdo con la reivindicación 8 en presencia de un compuesto de base.

10. Procedimiento de preparación alcoholes ópticamente activos, en el que un grupo carbonilo es sometido a una reducción asimétrica por transferencia de hidrógeno usando el catalizador de reducción asimétrica de acuerdo con la reivindicación 8 en presencia de un compuesto de base.

11. Procedimiento de preparación el complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (1),

[Comp. quim. 42]



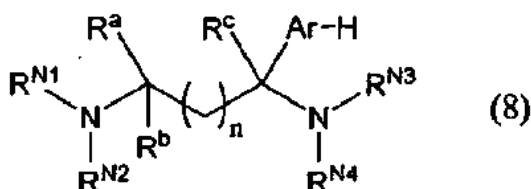
en el que el compuesto de rutenio representado por la siguiente Fórmula (A)



(en la fórmula (A), Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno, L representa un areno y $P \curvearrowright P$ representa bisfosfina)

se hace reaccionar con el compuesto que tiene la siguiente Fórmula (8)

[Comp. quim. 43]

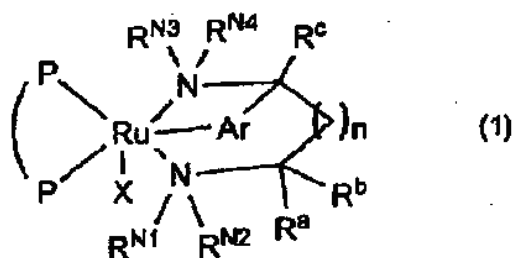


(en la fórmula, R^a , R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, o un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido o R^b y R^c pueden formar un grupo alquileo o un grupo alquilendioxi; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^1 , R^2 ,

R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; o R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alquileo, y n es un número entero de 0 a 3 y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

12. Procedimiento de preparación el complejo de rutenio representado por la siguiente Fórmula (1),

[Comp. quim. 44]



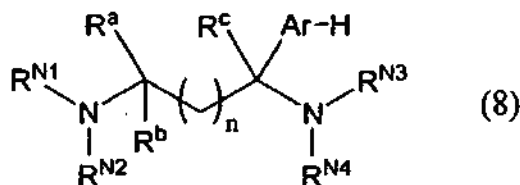
5 en el que el compuesto de rutenio representado por la siguiente Fórmula (B)



(en la fórmula (B), Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno, L representa un areno y m representa un número natural de 2 o superior)

10 se hace reaccionar con una difosfina representada como $P \sim P$ y a continuación con el compuesto que tiene la siguiente Fórmula (8)

[Comp. quim. 45]



(en la fórmula, R^a , R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, o un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido o R^b y R^c pueden formar un grupo alquileo o un grupo alquilendioxi; R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo alqueno C_2 - C_{20} opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo C_7 - C_{20} opcionalmente sustituido, o un grupo cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido, y al menos uno de R^{N1} , R^{N2} , R^{N3} y R^{N4} representa un átomo de hidrógeno; o R^{N1} y R^a pueden formar un grupo alquileo, y n es un número entero de 0 a 3 y Ar representa un grupo arileno opcionalmente sustituido).

13. El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en que la reacción se realizó en presencia de disolvente, en el que el disolvente usado es un disolvente de alcohol.

14. El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que además se añade una base.

15. El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la difosfina indicada como $P \sim P$ es una difosfina representada por la siguiente Fórmula (4)

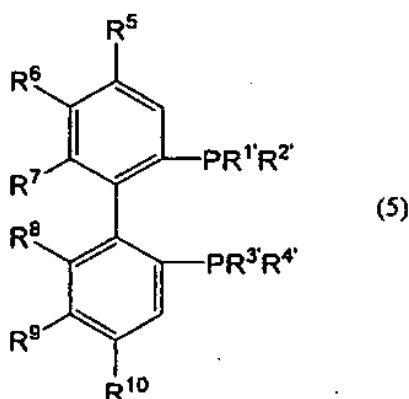


(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 pueden formar un anillo; y Q representa un grupo arileno divalente, un grupo bifenildiilo, un grupo binaftalenodiilo, un grupo bipyridinadiilo, un grupo paraciclofanodiilo, o un grupo ferrocenodiilo, opcionalmente sustituido).

16. El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que la difosfina indicada como $P \curvearrowright P$ de las reivindicaciones 11 a 15 es una difosfina ópticamente activa.

17. El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la difosfina ópticamente activa indicada como $P \curvearrowright P$ es una difosfina ópticamente activa representada por la siguiente Fórmula (5)

[Comp. quim. 46]



(en la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo fenilo, un grupo ciclopentilo; o un grupo ciclohexilo que está opcionalmente sustituido con un grupo sustituyente seleccionado entre un grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo alquilo halogenado o un grupo dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y dos de R^5 , R^6 y R^7 pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, y dos de R^8 , R^9 y R^{10} pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido; y R^7 y R^8 pueden formar un grupo alquileo opcionalmente sustituido; un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido; o un anillo aromático opcionalmente sustituido, con la condición de que R^7 y R^8 no sean un átomo de hidrógeno).

18. El procedimiento de preparación el complejo de rutenio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (4) y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula (5) son un grupo 3,5-xililo.