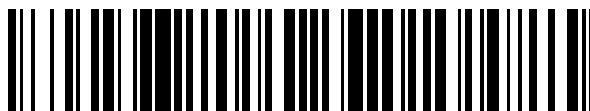


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 309**

51 Int. Cl.:

C07C 209/16 (2006.01)
C07D 207/20 (2006.01)
C07D 207/06 (2006.01)
C07C 213/02 (2006.01)
C07C 215/08 (2006.01)
C07D 265/30 (2006.01)
C07D 307/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2012 E 12707089 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2683686**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol bajo catálisis homogénea**

30 Prioridad:

08.03.2011 EP 11157288

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

18.08.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHAUB, THOMAS;
BUSCHHAUS, BORIS;
BRINKS, MARION KRISTINA;
SCHELWIES, MATHIAS;
PACIELLO, ROCCO;
MELDER, JOHANN-PETER y
MERGER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 543 309 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

Procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol bajo catálisis homogénea

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol de alcoholes primarios con amoniaco con escisión de agua en presencia de un catalizador de complejo, que
5 contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I).

Las aminas primarias son productos valiosos con un gran número de diferentes usos, por ejemplo como disolventes, estabilizadores, para la síntesis de agentes quelantes, como eductos para la producción de resinas sintéticas, inhibidores, sustancias tensioactivas, productos intermedios en la producción de aditivos de combustible (US
10 3.275.554 A, DE 2125039 A y DE 36 11 230 A), tensioactivos, fármacos y agentes fitoprotectores, endurecedores para resinas epoxídicas, catalizadores para poliuretanos, productos intermedios para la preparación de compuestos de amonio cuaternario, plastificantes, inhibidores de corrosión, resinas sintéticas, intercambiadores de iones, agentes auxiliares textiles, colorantes, aceleradores de la vulcanización y/o emulsionantes.

Las aminas primarias se preparan actualmente por la aminación de alcohol heterogéneamente catalizada de alcoholes con amoniaco. El documento WO 2008/006752 A1 describe un procedimiento para la preparación de aminas por reacción de alcoholes primarios con amoniaco en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende dióxido de circonio y níquel. El documento WO 03/051508 A1 se refiere a un procedimiento para la aminación de alcoholes usando catalizadores de Cu/Ni/Zr/Sn heterogéneos específicos. Por el documento EP 0 696 572 A1 se conocen catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel, óxido de cobre, óxido de circonio y óxido de molibdeno para la aminación de alcoholes con amoniaco e hidrógeno. En los documentos citados anteriormente, las reacciones se llevan a cabo a temperaturas en el intervalo de 150 a 210°C y presiones de amoniaco en el intervalo de 30 a 200 bar.
15
20

La aminación catalizada homogéneamente de monoalcoholes con aminas primarias y secundarias ha sido conocida desde la década de 1970, en donde, en la mayoría de los casos, se describen catalizadores de rutenio o iridio. En comparación con las reacciones catalizadas heterogéneamente, la aminación catalizada homogéneamente procede a temperaturas significativamente más bajas de 100 a 150°C. La reacción de alcoholes con aminas primarias y secundarias se describe, por ejemplo, en las siguientes publicaciones: US 3708539; Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, tetrahedron Lett. 1981, 22, 2667-2670; S. Bähn, S. Imm, K. Mevius, L. Neubert, A. Tillack, J. M. J. Williams, M. Beller, Chem. Eur. J. 2010, DOI: 10.1002/chem.200903144; A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881-8885; D. Hollmann, S. Bähn, A. Tillack, M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8291-8294; A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bähn, M. Beller, Eur. J. Org. Chem. 2008, 4745-4750; M. H. S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1766-1774; O. Saidi, A. J. Blacker, M. M. Farah, S. P. Marsden, J. M. J. Williams, Chem. Commun. 2010, 46, 1541-1543; A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, Tet. Lett. 2006, 47, 8881-8885; A. Del Zlotto, W. Baratta, M. Sandri, G. Verardo, P. Rigo, Eur. J. Org. Chem. 2004, 524-529; A. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, tetrahedron Lett. 2003, 44, 2687-2690; Y. Watanabe, Y. Morisaki, T. Kondo, T. Mitsudo J. Org. Chem. 1996, 61, 4214-4218, B. Blank, M. Madalska, R. Kempe, Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 749-750, A. Martinez-Asencio, D. J. Ramon, M. Yus, tetrahedron Lett. 2010, 51, 325-327. La mayor desventaja de los sistemas descritos anteriormente es que con estos procedimientos es posible sólo la aminación de alcoholes con aminas primarias y secundarias, con la formación de aminas secundarias y terciarias. La reacción de alcoholes con amoniaco, que es la reacción de aminación económicamente más atractiva, no se describe en estos trabajos.
25
30
35
40

S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, Angew. Chem. 2010, 122, 8303-8306 y D. Pingen, C. Müller, D. Vogt, Angew. Chem. 2010, 122, 8307-8310 describen la aminación homogéneamente catalizada con catalizadores de rutenio de alcoholes secundarios tales como ciclohexanol con amoniaco. El documento EP 0 320 269 A2 da a conocer la aminación catalizada por paladio de alcoholes alílicos primarios con amoniaco para dar alilaminas primarias. El documento WO 2010/018570 y C. Gunanathan, D. Milstein, Angew. Chem. Int. Ed. 08, 47, 8661-8664 describen la aminación de alcoholes primarios con amoniaco para dar las aminas primarias con la ayuda de un catalizador de rutenio especial con ligandos de pinza a base de acridina.
45

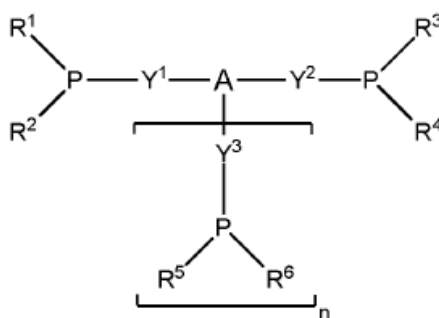
R. Kawahara, K.I. Fujita, R. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. DOI: 10.1021/ja107274w describe la aminación de alcoholes primarios con amoniaco usando un catalizador de iridio, que tiene como ligandos Cp* (1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo) y amoniaco. Sin embargo, usando el sistema catalizador descrito en ese documento, con la reacción de alcoholes primarios con amoniaco, se obtienen exclusivamente las aminas terciarias deseadas.
50

El documento EP 0 234 401 A1 describe la reacción de dietilenglicol con amoniaco en presencia de un compuesto de carbonilo de rutenio. En el procedimiento descrito en el documento EP 0 234 401 A1, se forma el producto de monoaminación (monoetanolamina). Sin embargo, es desventajoso que las aminas secundarias y terciarias (di-trietanolamina) y productos cíclicos (N-(hidroxietil)piperazina y N,N'-bis(hidroxietil)piperazina) se forman como productos secundarios
55

Aunque en el estado de la técnica se describen procedimientos para la reacción catalizada homogéneamente de alcoholes primarios para dar aminas primarias, existe no obstante una gran necesidad de procedimientos de preparación alternativos, mejorados con ligandos de fosfano con ligandos de fosfano más sencillos y de fácil acceso.

5 Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol bajo catálisis homogénea de alcoholes primarios con amoniaco con escisión de agua, en el que no se utilice ningún catalizador de complejo a base de acridina y en el que se evite en la formación de productos secundarios indeseados tal como aminas secundarias y terciarias así como aminas cíclicas.

10 El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de aminas primarias, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-NH₂), mediante aminación de alcohol de eductos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH), con amoniaco con escisión de agua, llevándose a cabo la aminación de alcohol bajo catálisis homogénea en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I),



(I)

15 en la que

n es 0 o 1;

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶

son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenílfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

20

A

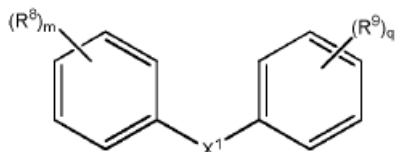
es

25

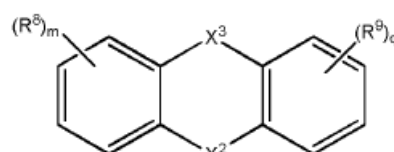
i) un grupo puente seleccionado del grupo N, O, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S. seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

30

ii) un grupo puente de fórmula II o III:



(II)



(III)

m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;

5 R^8, R^9 se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C_1-C_{10} , F, Cl, Br, OH, OR^7 , NH_2 , NHR^7 y $N(R^7)_2$, en los que R^7 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} ;
 X^1, X^2 son independientemente entre sí NH, O o S;
 X^3 es un enlace, NH, NR^{10} , O, S o $CR^{11}R^{12}$;
 R^{10} es alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
10 seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;
 R^{11}, R^{12} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , alcoxilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalcoxilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} , ariloxilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
15 seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;

20 Y^1, Y^2, Y^3 son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o al menos monosustituido,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR^7 , CN, NH_2 , NHR^7 , $N(R^7)_2$ y alquilo C_1-C_{10} , en los que R^7 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} .

25 Sorprendentemente, se ha encontrado que con los catalizadores de complejo usados en el procedimiento de acuerdo con la invención que comprenden por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando de donador de fósforo de fórmula general (I), se obtienen aminas primarias con rendimientos mejorando considerablemente en comparación con los procedimientos descritos en el estado de la técnica. Además, se evita en gran medida la formación de productos secundarios indeseados, tal como aminas secundarias y terciarias así como aminas cíclicas.

30 Eductos

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan como eductos alcoholes, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-OH)$.

35 Como eductos son adecuados prácticamente todos los alcoholes, que cumplan los requisitos especificados anteriormente. Los alcoholes pueden ser de cadena lineal, ramificados o cíclicos. Además, los alcoholes pueden llevar sustituyentes que exhiben un comportamiento inerte bajo las condiciones de reacción de la aminación de alcohol, por ejemplo alcoxi, alqueniloxi, alquilamino, dialquilamino y halógenos (F, Cl, Br, I). De acuerdo con la invención, además de monoalcoholes, también dioles, trioles, polioles y alcanolaminas que tienen por lo menos un grupo funcional de la fórmula $(-CH_2-OH)$ se pueden usar como eductos.

40 Los monoalcoholes que se usan de acuerdo con la invención son alcoholes que presentan sólo un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-OH)$. Los dioles, trioles y polioles que se usan de acuerdo con la invención son alcoholes que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-OH)$ y uno, dos o más grupos hidroxilo adicionales. Las alcanolaminas que se usan de acuerdo con la invención son compuestos que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-OH)$ y por lo menos además un grupo amino primario, secundario o terciario.

Alcoholes adecuados son, por ejemplo, aquellos de fórmula general (IV):



en la que

50 R^a se selecciona del grupo hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} y heteroarilo C_5-C_{14} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR^7 , CN, NH_2 , NHR^7 o $N(R^7)_2$, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} y heteroarilo C_5-C_{14} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, en los que R^7 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} .

55 Preferentemente se aminan por ejemplo los siguientes alcoholes: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, 2-etilhexanol, tridecanol, alcohol estearílico, alcohol

palmitílico, alcohol bencílico, 2-fenil-etanol, 2-(p-metoxifenil)etanol, 2-(3,4-dimetoxifenil)etanol, alcohol alílico, alcohol propargílico, 2-hidroximetilfurano, hidroximetilfurfural, ácido láctico y serina.

5 Como eductos pueden usarse todos los dioles conocidos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH). Ejemplos de dioles, que pueden usarse como eductos en el procedimiento de acuerdo con la invención son 1,2-etanodiol (etilenglicol), 1,2-propanodiol (1,2-propilenglicol), 1,3-propanodiol (1,3-propilenglicol), 1,4-butanodiol (1,4-butilenglicol), 1,2-butanodiol (1,2-butilenglicol), 2,3-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 2,4-dimetil-2,5-hexanodiol, éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-buteno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles tal como 1,2-polipropilenglicol y 1,3-polipropilenglicol, politetrahidrofurano, dietanolamina, 1,4-bis-(2-hidroxietil)piperazina, diisopropanolamina, N-butildietanolamina, 2,5-(dimetanol)furano, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y N-metildietanolamina. 2,5-(Dimetanol)furano se denomina también 2,5-bis(hidroximetil)furano.

Se prefieren dioles que presentan dos grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH).

15 Dioles preferidos en particular son 1,2-etanodiol (etilenglicol), 1,2-propanodiol (1,2-propilenglicol), 1,3-propanodiol (1,3-propilenglicol), 1,4-butanodiol (1,4-butilenglicol), 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles tal como 1,2-polipropilenglicol y 1,3-polipropilenglicol, politetrahidrofurano, dietanolamina, diisopropanolamina, N-butildietanolamina, 2,5-(dimetanol)furano y N-metildietanolamina.

20 Como eductos pueden usarse todos los trioles conocidos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH). Ejemplos de trioles, que pueden usarse como eductos en el procedimiento de acuerdo con la invención, son glicerol, trimetilolpropano y trietanolamina.

Se prefieren trioles, que presentan por lo menos dos grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH).

25 Trioles preferidos en particular son glicerol y trietanolamina.

30 Como eductos pueden usarse todos los polioles conocidos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH). Ejemplos de polioles, que pueden usarse como eductos en el procedimiento de acuerdo con la invención, son 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol), sorbitol, inositol, azúcares y polímeros con grupos hidroxilo primarios (-CH₂-OH) tal como por ejemplo glucosa, manosa, fructosa, ribosa, desoxiribosa, galactosa, n-acetil-glucosamina, fucosa, ramnosa, sacarosa, lactosa, celobiosa, maltosa y amilosa, celulosa, almidón y xantana.

Se prefieren polioles que presentan por lo menos dos grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH).

Polioles preferidos en particular son celulosa, poli(alcohol vinílico) y glucosa.

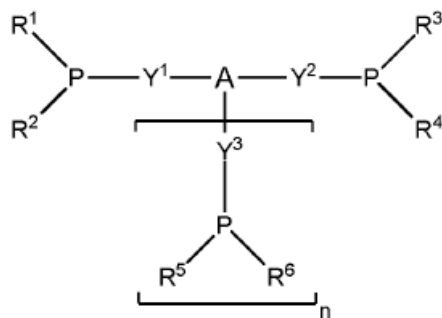
35 Como eductos pueden usarse todas las alcanolaminas conocidas, que presentan por lo menos un grupo hidroxilo primario (-CH₂-OH). Ejemplos de alcanolaminas, que pueden usarse como eductos en el procedimiento de acuerdo con la invención, son monoaminoetanol, 3-aminopropan-1-ol, 2-aminopropan-1-ol, 4-aminobutan-1-ol, 2-aminobutan-1-ol, 3-aminobutan-1-ol, 5-aminopentan-1-ol, 2-aminopentan-1-ol, 6-aminohexan-1-ol, 2-aminohexan-1-ol, 7- aminoheptan-1-ol, 2-aminoheptan-1-ol, 8-aminooctan-1-ol, 2-aminooctan-1-ol, N-(2-hidroxietil)anilina, N-(2-aminoetil)etanolamina, 1-(2-hidroxietil)piperazina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, N-butiletanolamina, N-etiletanolamina, N-metiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-(2-hidroxietil)-1,3-propandiamina, 3-(2-hidroxietil)amino-1-propanol, 3-dimetilamino-1-propanol, N,N-dibutiletanolamina, N,N-dimetil-isopropilamina y N,N-dietiletanolamina.

40 Se prefieren alcanolaminas, que presentan por lo menos un grupo hidroxilo primario (-CH₂-OH) y por lo menos un grupo amino primario de fórmula (-CH₂-NH₂).

Alcanolamina preferida en particular es monoaminoetanol.

Catalizador de complejo

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica (nomenclatura según IUPAC) así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I),



(I)

en la que

n

es 0 o 1;

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶

son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenilfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

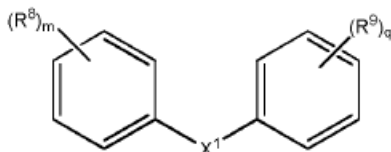
A

es

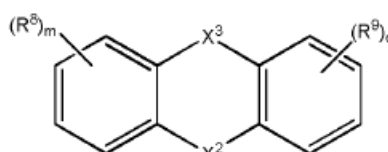
i) un grupo puente seleccionado del grupo N, O, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

o

ii) un grupo puente de fórmula II o III:



(II)



(III)

m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;

R⁸, R⁹ se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ y N(R⁷)₂,

en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

X¹, X² son independientemente entre sí NH, O o S;

X³ es un enlace, NH, NR¹⁰, O, S o CR¹¹R¹²;

R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

R¹¹, R¹² son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que

- 5 contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄, ariloxilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
- Y¹, Y², Y³ son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o al menos monosustituido, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR⁷, CN, NH₂, NHR⁷, N(R⁷)₂ y alquilo C₁-C₁₀, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀.

15 A es de acuerdo con la invención un grupo puente. Para el caso de que A se seleccione del grupo alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ y grupo puentes de fórmula (II) o (III), para el caso (n = 0) dos átomos de hidrógeno del grupo puente están sustituidos por enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹ e Y². Para el caso (n = 1) tres átomos de hidrógeno del grupo puente están sustituidos por tres enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹, Y² e Y³.

Para el caso de que A sea P (fósforo), el fósforo forma para el caso (n=0) dos enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹ e Y² y un enlace a un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄ y fenilo. Para el caso (n=1) el fósforo forma tres enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹, Y² e Y³.

20 Para el caso de que A sea N (nitrógeno), el nitrógeno forma para el caso (n = 0) dos enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹ e Y² y un enlace a un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄ y fenilo. Para el caso (n = 1) el nitrógeno forma tres enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹, Y² e Y³.

Para el caso de que A sea O (oxígeno), n = 0. El oxígeno forma dos enlaces a los sustituyentes adyacentes Y¹ e Y².

25 Los elementos de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica comprenden hierro, cobalto, rutenio, rodio, osmio e iridio. Se prefieren catalizadores de complejo que contienen por lo menos un elemento seleccionado de rutenio e iridio.

En una forma de realización preferida el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I), en la que

n es 0 o 1;

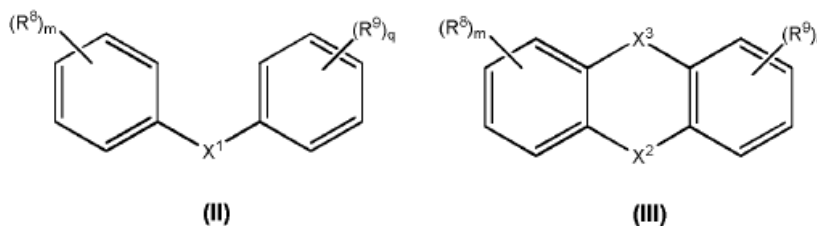
30 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

A es

35 i) un grupo puente seleccionado del grupo alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

o

40 ii) un grupo puente de fórmula (II) o (III):



m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;

R⁸, R⁹ se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ y N(R⁷)₂,

45 en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

X¹, X² son independientemente entre sí NH, O o S;

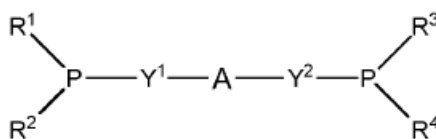
X³ es un enlace, NH, NR¹⁰, O, S o CR¹¹R¹²;

R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

5 R¹¹, R¹² son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄, ariloxilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

Y¹, Y², Y³ son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido.

10 En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (V),



(V)

en la que

15 R¹, R², R³, R⁴ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenílfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
20 seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

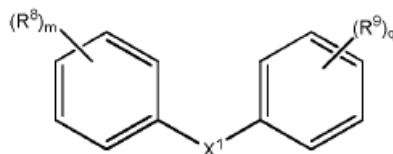
A

es

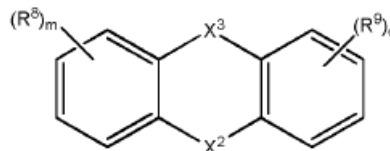
25 i) un grupo puente seleccionado del grupo N, O, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂,
30 en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

o

ii) un grupo puente de fórmula II o III:



(II)



(III)

35 m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;
R⁸, R⁹ se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ y N(R⁷)₂,
en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

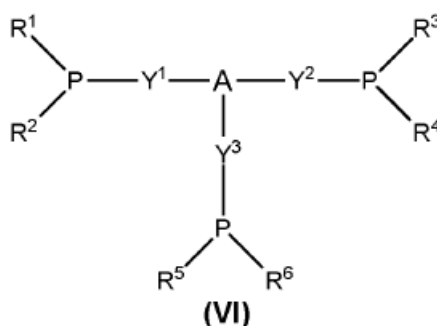
40 X¹, X² son independientemente entre sí NH, O o S,
X³ es un enlace, NH, NR¹⁰, O, S o CR¹¹R¹²;

R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y

5 alquilo C₁-C₁₀;
 R¹¹, R¹² son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄, ariloxilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

10 Y¹, Y² son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o al menos monosustituido, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR⁷, CN, NH₂, NHR⁷, N(R⁷)₂ y alquilo C₁-C₁₀, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀.

15 En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (VI),



en la que

20 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difosfina, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

25 A es un grupo puente seleccionado del grupo N, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

35 Y¹, Y², Y³ son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o al menos monosustituido, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR⁷, CN, NH₂, NHR⁷, N(R⁷)₂ y alquilo C₁-C₁₀, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀.

40 En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (V), en la que

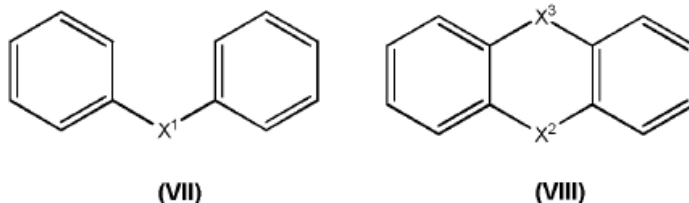
R¹, R², R³, R⁴ son independientemente entre sí metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, o mesitilo;

A es

45 i) un grupo puente seleccionado del grupo metano, etano, propano, butano, ciclohexano, benceno, naftaleno y antraceno:

o

ii) un grupo puente de fórmula (VII) o (VIII):



X^1 , X^2 son independientemente entre sí NH, O o S;

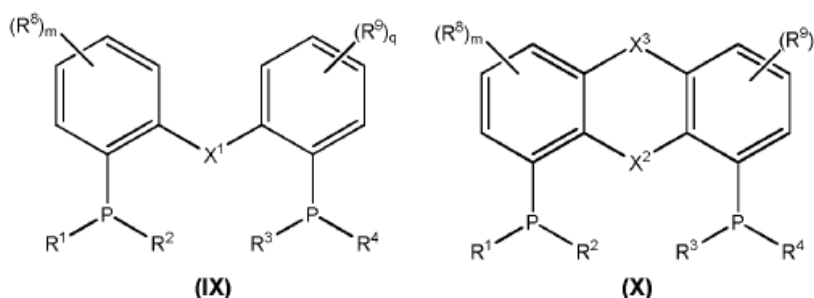
X^3 es un enlace, NH, O, S o $CR^{11}R^{12}$;

R^{11} , R^{12} son independientemente entre sí no sustituido alquilo C_1 - C_{10} ;

Y^1 , Y^2

son independientemente entre sí un enlace, metileno o etileno.

En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (IX) o (X),



en la que para m , q , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , X^1 , X^2 y X^3 son válidas las definiciones y preferencias expuestas anteriormente.

En una forma de realización especialmente preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado del grupo rutenio e iridio así como por lo menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb), 2,3-bis(diciclohexilfosfino)etano (dcpe), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), 1,1'-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9,9-dimetil-9H-xanthen-4,5-diil]bis[1,1-difenil]fosfina (t-Bu-xantphos), bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (triphos). Además preferentemente el ligando donador de fósforo es 1,1'-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil]bis[1,1-difenil]fosfina (t-Bu-xantphos).

En una forma de realización especialmente preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de complejo, que contiene rutenio así como por lo menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (triphos).

En una forma de realización especialmente preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de complejo, que contiene iridio así como por lo menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (triphos).

En el contexto de la presente invención, por alquilo C_1 - C_{10} se entienden grupos saturados e insaturados, ramificados y no ramificados. Se prefieren grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono (alquilo C_1 - C_6). Son más preferidos grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (alquilo C_1 - C_4).

Ejemplos de grupos alquilo saturados son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, amilo y hexilo.

Ejemplos de grupos alquilo insaturados (alquenoilo, alquinoilo) son vinilo, alilo, butenilo, etinilo y propinilo.

5 El grupo alquilo C₁-C₁₀ puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo F, Cl, Br, hidroxilo (OH), alcoxilo C₁-C₁₀, ariloxilo C₅-C₁₀, alquilariloxilo C₅-C₁₀, heteroariloxilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, oxo, cicloalquilo C₃-C₁₀, fenilo, heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, heterociclilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, naftilo, amino, alquilamino C₁-C₁₀, arilamino C₅-C₁₀, heteroarilamino C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, dialquilamino C₁-C₁₀, diarilamino C₁₀-C₁₂, alquilarilamino C₁₀-C₂₀, acilo C₁-C₁₀, aciloxilo C₁-C₁₀, NO₂, carboxilo C₁-C₁₀, carbamoilo, carboxamida, ciano, sulfonilo, sulfonilamino, sulfino, sulfinilamino, tiol, alquiltiol C₁-C₁₀, ariltiol C₅-C₁₀ o alquilsulfonilo C₁-C₁₀. La definición anterior para alquilo C₁-C₁₀ es válida para alquilo C₁-C₃₀ y para alcano C₁-C₆ según el sentido.

10 Por cicloalquilo C₃-C₁₀ se entienden en el presente caso grupos monocíclicos y policíclicos, saturados, insaturados. Ejemplos de cicloalquilo C₃-C₁₀ son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo. Los grupos cicloalquilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, tal como se definió anteriormente con respecto al grupo alquilo C₁-C₁₀.

La definición mencionada anteriormente para cicloalquilo C₃-C₁₀ es válida para cicloalcano C₃-C₁₀ según el sentido.

15 En el contexto de la presente invención, por arilo C₅-C₁₄ se entiende un sistema de anillo aromático con 5 a 14 átomos de carbono. El sistema de anillo aromático puede ser monocíclico o bicíclico. Ejemplos de grupos arilo son fenilo, naftilo tal como 1-naftilo y 2-naftilo. El grupo arilo puede estar no sustituido o sustituido, con uno o varios sustituyentes tal como se definió anteriormente en alquilo C₁-C₁₀.

20 La definición mencionada anteriormente para arilo C₅-C₁₄ es válida para compuesto aromático C₅-C₁₄ según el sentido.

25 En el contexto de la presente invención por heteroarilo C₅-C₁₀ se entiende un sistema heteroaromático que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo N, O y S. Los grupos heteroarilo pueden ser monocíclicos o bicíclicos. Para el caso de que nitrógeno sea un átomo de anillo, la presente invención comprende también N-óxidos de los heteroarilos que contienen nitrógeno. Ejemplos de heteroarilos son tienilo, benzotienilo, 1-naftotienilo, tiantrenilo, furilo, benzofurilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, purinilo, isoquinolinilo, quinolinilo, acridinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo, piperidinilo, carbolinilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, isoxazolilo. Los grupos heteroarilo pueden estar no sustituidos o sustituidos, con uno o varios sustituyentes, que se definieron anteriormente en alquilo C₁-C₁₀.

30 La definición mencionada anteriormente para heteroarilo C₅-C₁₀ es válida para compuesto heteroaromático C₅-C₆ según el sentido.

35 En el contexto de la presente invención, por heterociclilo C₃-C₁₀ se entienden sistemas de anillo de cinco a diez miembros, que contienen por lo menos un heteroátomo del grupo N, O y S. Los sistemas de anillo pueden ser mono o bicíclicos. Ejemplos de sistemas de anillo heterocíclicos adecuados son piperidinilo, pirrolidinilo, pirrolinilo, pirazolinilo, pirazolidinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piranilo, tiopiranilo, piperazinilo, indolinilo, dihidrofurano, tetrahidrofurano, dihidrotiofenilo, tetrahidrotiofenilo, dihidropiranilo y tetrahidropiranilo.

La definición mencionada anteriormente para heterociclilo C₃-C₁₀ es válida para heterocicloalcano C₃-C₁₀ según el sentido.

Aminación de alcohol

40 Los catalizadores homogéneos pueden generarse tanto directamente en su forma activa como a partir de precursores habituales con la adición de los ligandos correspondientes sólo en las condiciones de reacción. Precursores habituales son por ejemplo [Ru(p-cimeno)Cl₂]₂, [Ru(benceno)Cl₂]_n, [Ru(CO)₂Cl₂]_n, [Ru(CO)₃Cl₂]₂ [Ru(COD)(alilo)], [RuCl₃*H₂O], [Ru(acetilacetato)₃], [Ru(DMSO)₄Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)Cl], [Ru(PPh₃)₃(CO)Cl]₂, [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)₂], [Ru(PPh₃)₃Cl]₂, [Ru(ciclopentadienil)(PPh₃)₂Cl], [Ru(ciclopentadienil)(CO)₂Cl], [Ru(ciclopentadienil)(CO)₂H], [Ru(ciclopentadienil)(CO)₂]₂, [Ru(pentametilciclopentadienil)(CO)₂Cl], [Ru(pentametilciclopentadienil)(CO)₂H], [Ru(pentametilciclopentadienil)(CO)₂]₂, [Ru(indenil)(CO)₂Cl], [Ru(indenil)(CO)₂H], [Ru(indenil)(CO)₂]₂, rutenoceno, [Ru(binap)Cl₂], [Ru(bipiridin)₂Cl₂*2H₂O], [Ru(COD)Cl₂]₂, [Ru(pentametilciclopentadienil)(COD)Cl], [Ru₃(CO)₁₂], [Ru(tetrafenilhidroxi-ciclopentadienil)(CO)₂H], [Ru(PMe₃)₄(H)₂], [Ru(PEt₃)₄(H)₂], [Ru(PnPr₃)₄(H)₂], [Ru(PnBu₃)₄(H)₂], [Ru(PnOctil₃)₄(H)₂], [IrCl₃*H₂O], KIrCl₄, K₃IrCl₆, [Ir(COD)Cl]₂, [Ir(cicloocteno)₂Cl]₂, [Ir(eteno)₂Cl]₂, [Ir(ciclopentadienil)Cl]₂, [Ir(pentametilciclopentadienil)Cl]₂, [Ir(cilopentadienil)(CO)₂], [Ir(pentametilciclopentadienil)(CO)₂], [Ir(PPh₃)₂(CO)(H)], [Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)], [Ir(PPh₃)₃(Cl)].

55 En el contexto de la presente invención, por bajo catálisis homogénea se entiende que la parte catalíticamente activa del complejo de catalizador está presente en forma por lo menos parcialmente disuelta en el medio de reacción líquido. En una forma de realización preferida, por lo menos el 90 % del complejo de catalizador usado en el procedimiento está presente en forma disuelta en el medio de reacción líquido, más preferentemente por lo menos el 95 %, de manera especialmente preferente más del 99 %, con la mayor preferencia el complejo de catalizador está presente en forma disuelta completamente en el medio de reacción líquido (100 %), en cada caso con respecto a la cantidad total en el medio de reacción líquido.

La cantidad de componente de metal del catalizador, preferentemente rutenio o iridio, asciende en general a de 0,1 a 5000 ppm en peso, en cada caso con respecto al medio de reacción líquido total.

5 La reacción tiene lugar en la fase líquida en general a una temperatura de 20 a 250°C. Preferentemente el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 100 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 110 a 160°C.

10 La reacción puede llevarse a cabo en general a una presión absoluta total de 0,1 a 20 MPa, que puede ser tanto la presión propia del disolvente a la temperatura de reacción como la presión de un gas tal como nitrógeno, argón o hidrógeno. Preferentemente el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una presión absoluta total en el intervalo de 0,5 a 15 MPa, en particular preferentemente a una presión absoluta total en el intervalo de 1 a 10 MPa.

El tiempo de reacción medio asciende en general a de 15 minutos a 100 horas.

El agente de aminación (amoniaco) puede ser usado en cantidades estequiométricas, subestequiométricas o superestequiométrica con respecto a los grupos hidroxilo a ser aminados.

15 En una forma de realización preferida se usa amoniaco con un exceso molar de 1,5 a 250 veces, preferentemente con un exceso molar de 2 a 100 veces, en particular con un exceso molar de 2 a 10 veces por mol en el educto de grupos hidroxilo que van a reaccionar. Son posibles también mayores excesos de amoniaco.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto en un disolvente como sin disolvente. Como disolvente son adecuados disolventes polares y no polares, que pueden usarse en forma pura o en mezclas. Por ejemplo, en el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse sólo un disolvente no polar o un disolvente polar. Es también posible usar mezclas de dos o más disolventes polares o mezclas de dos o más disolventes no polares o mezclas de de uno más disolventes polares con uno o más disolventes no polares. También el producto puede usarse como disolvente en forma pura o en mezclas con disolventes polares o no polares.

25 Como disolventes no polares adecuados se tienen en cuenta, por ejemplo, hidrocarburos saturados e insaturados tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y mesitileno, y éteres lineales y cíclicos tales como THF, éter dietílico, 1,4-dioxano, MTBE (éter metil terc-butílico), diglima y 1,2-dimetoxietano. Se da preferencia al uso de tolueno, xilenos o mesitileno. Dependiendo de la polaridad del producto, el producto también se puede usar como disolvente no polar para la reacción.

30 Como disolventes polares adecuados se tienen en cuenta, por ejemplo, agua, dimetilformamida, formamida, alcohol terc-amílico y acetonitrilo. Se da preferencia al uso de agua. El agua puede añadirse antes de la reacción, se forma durante la reacción como el agua de reacción, o bien se añade después de la reacción, además del agua de reacción. Dependiendo de la polaridad del producto, el producto también se puede usar como disolvente polar para la reacción. Un disolvente preferido adicional es alcohol terc-amílico.

35 Para la reacción en la fase líquida, el amoniaco, el material de partida que tiene por lo menos un grupo funcional de la fórmula (-CH₂-OH), opcionalmente junto con uno o más disolventes, se introducen en un reactor junto con el catalizador de complejo.

40 La introducción de amoniaco, educto, opcionalmente disolvente y catalizador de complejo de la presente pueden tener lugar simultáneamente o por separado el uno del otro. La reacción se puede llevar a cabo de manera continua, en el procedimiento semicontinuo, en el procedimiento por lotes, mezclado de nuevo en el producto como disolvente o no volver a mezclarse en una operación directa.

45 Para el procedimiento de acuerdo con la invención, todos los reactores pueden usarse en principio que fundamentalmente son adecuados para el gas/reacciones líquidos bajo la temperatura indicada y la presión indicada. Se discuten reactores estándar adecuados para el gas/líquido y para sistemas de reacción líquido/líquido, por ejemplo, en K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04_087, capítulo 3.3 "Reactors for gas-liquid reactions". Los ejemplos que se pueden mencionar son los reactores de tanque agitado, reactores tubulares o reactores de columna de burbujeo.

50 Durante la reacción de aminación, por lo menos un grupo hidroxilo primario (-CH₂-OH) del material de partida se hace reaccionar con amoniaco para dar un grupo amino primario (-CH₂-NH₂), donde se forma, en cada caso, un mol de agua de la reacción por mol de grupo hidroxilo reaccionado.

De este modo, durante la reacción de alcanolaminas que tienen sólo un grupo hidroxilo primario (-CH₂-OH), se forman las diaminas correspondientes. La reacción de monoaminoetanol por lo tanto conduce al correspondiente 1,2-diaminoetano.

Durante la reacción de eductos que, además del grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH), tienen un grupo hidroxilo adicional (dioles), preferentemente sólo el grupo de alcohol primario (-CH₂-OH) se amina. La reacción de 1,2-etilenglicol por lo tanto conduce a la monoetanolamina correspondiente. También es posible aminar ambos grupos hidroxilo para dar 1,2-diaminoetano.

- 5 En el caso de la reacción de eductos que, además del grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH), tienen dos grupos hidroxilo adicionales (trioles), preferentemente sólo un grupo de alcohol primario (-CH₂-OH) se amina. También es posible hacer reaccionar dos o tres grupos hidroxilo con amoníaco para dar las correspondientes diaminas primarias o triaminas. La formación de las monoaminas primarias, diaminas o triaminas se puede controlar aquí a través de la cantidad de amoníaco usado y mediante las condiciones de reacción.
- 10 En el caso de la reacción de eductos que, además del grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH), tienen más de tres grupos hidroxilo adicionales (polioles), preferentemente sólo un grupo de alcohol primario (-CH₂-OH) se amina. También es posible hacer reaccionar dos, tres o más grupos hidroxilo con amoníaco para dar las correspondientes monoaminas primarias, diaminas, triaminas o poliaminas. La formación de las monoaminas primarias, diaminas, triaminas y poliaminas se puede controlar aquí a través de la cantidad de amoníaco usado y a través de las
- 15 condiciones de reacción.

El producto de reacción que se forma durante la reacción generalmente comprende los productos correspondientes de aminación, opcionalmente uno o más disolventes, el complejo de catalizador, cualquier material de partida sin reaccionar y el amoníaco, y también el agua de reacción que se forma.

- 20 Cualquier exceso de amoníaco presente, los disolventes opcionalmente presentes, el complejo catalizador y el agua de reacción se eliminan del producto de reacción. El producto de aminación obtenido puede ser trabajado aún más. El exceso de amoníaco, el complejo catalizador, opcionalmente el disolvente o disolventes y cualquier material de partida sin reaccionar puede ser devuelto a la reacción de aminación.

- 25 Si se lleva a cabo la reacción de aminación sin disolventes, a continuación, el catalizador de complejo homogéneo se disuelve en el producto después de la reacción. Esto puede permanecer en el producto o se separa de ella por medio de un procedimiento adecuado. Posibilidades para la separación del catalizador son, por ejemplo, lavando con un disolvente no miscible con el producto en el que el catalizador se disuelve mejor a través de la elección apropiada de los ligandos que en el producto. Opcionalmente, la concentración del catalizador se reduce por medio de la extracción de múltiples etapas a partir del producto. El agente de extracción usado es preferentemente un disolvente adecuado también para la reacción de destino, tal como tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como
- 30 hexanos, heptanos y octanos, y éteres acíclicos o cíclicos, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano, que, después de la concentración por evaporación, puede ser usado de nuevo para la reacción junto con el catalizador extraído. También es posible eliminar el catalizador con un material absorbente adecuado. La eliminación puede tener lugar también mediante la adición de agua a la fase de producto, si se lleva a cabo la reacción en un disolvente no miscible en agua. Si el catalizador aquí se disuelve preferentemente en el disolvente, que se puede separar con el
- 35 disolvente de la fase acuosa del producto y, opcionalmente, puede volver a usar. Esto puede ser provocado por la elección de ligandos adecuados. Las mono-, di-, tri- o poliaminas acuosas resultantes se pueden usar directamente como soluciones de amina de grado técnico. También es posible separar el producto de aminación del catalizador por destilación.

- 40 Si se lleva a cabo la reacción en un disolvente, entonces este puede ser miscible con el producto de aminación y puede ser separado por destilación después de la reacción. También es posible usar disolventes que tienen una falta de miscibilidad con los productos de aminación o los materiales de partida. Los disolventes adecuados para este propósito que se pueden mencionar son, por ejemplo, tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos, acíclicos o cíclicos y éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano. A través de la elección apropiada de los ligandos de fosfina, el catalizador se disuelve preferentemente en la fase de disolvente, es
- 45 decir, en la fase sin producto que comprende. Los ligandos de fosfina también se pueden seleccionar de tal manera que el catalizador se disuelve en el producto de aminación. En este caso, el producto de aminación puede ser separado del catalizador por destilación.

- El disolvente también puede ser miscible con los materiales de partida y el producto bajo las condiciones de reacción y sólo formar una segunda fase líquida que comprende la mayoría del catalizador después del enfriamiento. Los
- 50 disolventes que presentan esta propiedad, que se pueden mencionar son, por ejemplo, tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos. El catalizador se puede separar entonces junto con el disolvente y puede volver a usarse. La fase de producto también se puede mezclar con agua en esta variante. La fracción del catalizador contenida en el producto, entonces se puede separar por medio de materiales absorbentes adecuados tales como, por ejemplo, ácido poliacrílico y sales de los mismos, poliestirenos sulfonados y sales de los mismos,
- 55 carbonos activos, montmorillonitas, bentonitas y también zeolitas, o de lo contrario dejarse en el producto.

La reacción de aminación se puede llevar a cabo en dos fases. Para la forma de realización del procedimiento de reacción de dos fases, disolventes no polares adecuados son, en particular, tolueno, benceno, xilenos, alcanos, tales como hexanos, heptanos y octanos, en combinación con ligandos de fosfina lipófilos sobre el catalizador de metal de transición, como resultado de lo cual el catalizador de metal de transición se acumula en la fase no polar. En esta

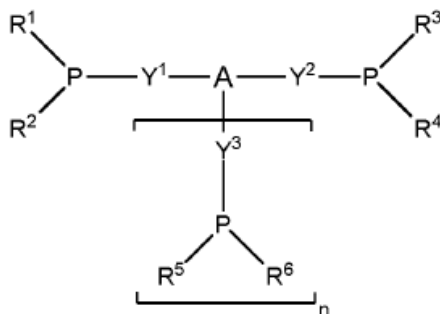
forma de realización, en la que el producto y también el agua de reacción y materiales de partida sin reaccionar opcionalmente forman una segunda fase enriquecida con estos compuestos, la mayoría del catalizador se puede separar de la fase de producto por separación de fases simple y puede volver a usarse.

5 Si los productos secundarios volátiles o eductos sin reaccionar o de lo contrario el agua formada durante la reacción o añadida después de la reacción para mejorar la extracción son no deseados, estos pueden ser separados del producto sin problemas por destilación.

10 También puede ser ventajoso eliminar continuamente el agua formada durante la reacción de la mezcla de reacción. El agua de reacción se puede separar directamente por destilación de la mezcla de reacción o como azeótropo con la adición de un disolvente adecuado (agente de arrastre) y el uso de un separador de agua, o se puede eliminar mediante la adición de agentes auxiliares de extracción de agua.

15 La adición de bases puede tener un efecto positivo en la formación de producto. Las bases adecuadas que pueden mencionarse en la presente son hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, alcoholatos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos, de los cuales se pueden usar de 0,01 a 100 equivalentes molares, con respecto al catalizador de metal usado.

Otro objetivo de la presente invención es el uso de un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I)



(I)

20 en la que

n es 0 o 1;

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶

son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenilfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

25

A

es

30

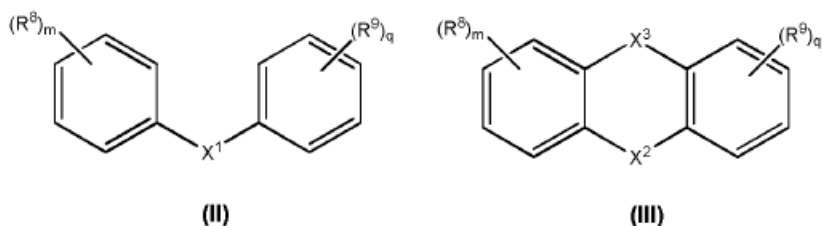
i) un grupo puente seleccionado del grupo N, O, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ o compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,

35

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

o

ii) un grupo puente de fórmula II o III:



m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;

R^8 , R^9 se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C_1-C_{10} , F, Cl, Br, OH, OR^7 , NHR^7 y $N(R^7)_2$,

en los que R^7 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} ;

X^1 , X^2 son independientemente entre sí NH, O o S;

X^3 es un enlace, NH, NR^{10} , O, S o $CR^{11}R^{12}$;

R^{10} es alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} que contiene no sustituido o al menos monosustituido por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;

R^{11} , R^{12} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , alcoxilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalcoxilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o al menos monosustituido que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} , ariloxilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;

Y^1 , Y^2 , Y^3

son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o al menos monosustituido,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR^7 , CN, NH_2 , NHR^7 , $N(R^7)_2$ y alquilo C_1-C_{10} ,

en los que R^7 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} .

para la preparación bajo catálisis homogénea de aminas primarias, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-NH_2)$, mediante aminación de alcohol de eductos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-OH)$, con amoniaco.

Para el uso del catalizador de complejo para la preparación bajo catálisis homogénea de aminas primarias, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-NH_2)$, mediante aminación de alcohol de eductos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula $(-CH_2-OH)$, con amoniaco son válidas las definiciones y preferencias descritas para el procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos.

Ejemplos

Procedimiento general para la aminación catalítica de acuerdo con la invención de alcoholes con amoniaco:

Ligando L, sal de metal M, disolvente y el alcohol indicado se dispusieron previamente bajo atmósfera de Ar en un autoclave Parr de 160 ml (empresa hte, (acero fino V4A)) con agitador de cuchilla inclinada acoplado magnéticamente (velocidad de agitación: 200-500 revoluciones por minuto). La cantidad indicada de amoniaco o bien se precondensó a temperatura ambiente o bien se dosificó directamente a partir de la botella de gas a presión de NH_3 . En caso de usarse hidrógeno, esto tuvo lugar mediante dosificación por presión diferencial iterativa. El autoclave de acero se calentó eléctricamente hasta la temperatura indicada y se calentó durante el tiempo indicado con agitación (500 revoluciones por minuto) (medición de temperatura interna). Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, descompresión del autoclave y desgasificación del amoniaco a presión normal se analizó la mezcla de reacción por medio de CG (30 m RTX5 amina 0,32 mm 1,5 μm). Una purificación de los productos respectivos puede tener lugar por ejemplo mediante destilación. Los resultados para la aminación de octanol (Tablas 1a y 1b), 1,4-butanodiol (Tabla 2), dietilenglicol (Tabla 3), 1,9-nonanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol (Tabla 4) y 1,2-dimetanolfurano (Tabla 5) se indican a continuación:

ES 2 543 309 T3

Nombre de ligando (L)	CAS	IUPAC
Triphos	22031-12-5	1,1,1-tris(difenilfosfino-metil)etano
Xantphos	161265-03-8	4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno
S-Phos	657408-07-6	2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo
Rhodaphos	22031-14-7	1,1,1-tris(diethylfosfino-metil)etano
DPPEPP	23582-02-7	bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina
Tetraphos	23582-03-8	tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina
tBu-Xantphos	221462-97-1	1,1'-[2,7-bis(1,1-dimetiletiletil)-9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil]bis[1,1-difenil]fosfina
tBuPPyP	338800-13-8	2,6-bis[(di-terc-butilfosfino)metil]piridina
DPEPhos	166330-10-5	bis[2-(difenilfosfanil)fenil] éter
Depe	6411-21-8	1,2-bis(diethylfosfino)etano
dppb	7688-25-7	1,4-bis(difenilfosfino)butano

Tabla 1a

Nº a)	Disolvente	T[°C]	NH ₃ [Eq.] ^{f)}	Presión de reacción [bar]	Sal de metal [M]	Met. [M] (% en moles)	Ligando [L]	Lig. [L] (% en moles)	Conver- sión ^{b)}	Selecti- vidad ^{c)}
1	p-Xileno	155	6	42	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10			6,1	1,4
2	p-Xileno	155	6	41	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	Triphos	0,10	58,6	83,6
3	Tolueno	180	6	40	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	99,1	91,8
5	p-Xileno	155	6	43	[Ru(COD)metilalil ₂]	0,10	Tetraphos	0,10	13,1	21,4
6	p-Xileno	155	6	43	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	Xantphos	0,10	29,8	77,1
7	p-Xileno	155	6	42	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	trifenilfosfina	0,30	6,4	0,4
8	p-Xileno	155	6	41	[Ru(COD)metilalil ₂]	0,10	Sphos	0,10	3,5	21,7
9	Tolueno	155	6	42	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	DPPEPP	0,10	46,9	74,4
10	Tolueno	155	6	44	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	Rhodaphos	0,10	24,0	44,8
11 ^{d)}	p-Xileno	160	6	n. d.	[Ru(COD)metilalil ₂]	0,20	DPEPhos	0,20	14,7	20,0
12 ^{d, e)}	p-Xileno	160	6	n. d.	[Ru(COD)Cl ₂]	0,20	depe	0,20	16,6	29,5
13 ^{d)}	p-Xileno	160	6	n. d.	[Ru(COD)metilalil ₂]	0,20	tBuPPyP	0,20	19,5	25,2
15	Tolueno	155	6	38	[Ir(COD)Cl ₂]	0,10	Triphos	0,20	2,4	1,3
16	Tolueno	155	6	42	[Ir(COD)Cl ₂]	0,10	Xantphos	0,20	11,6	48,8

a) 50 ml de disolvente; Tamaño de preparación: 50 mmol de octanol, Tiempo de reacción: 12 h; b) Evaluación por CG (% de superficie); c) Selectividad de producto por n-octilamina determinada por CG (% de superficie) d) 10 ml de disolvente; Tamaño de preparación: 25 mmol de sustrato e) Adición de 0,4 % en moles de K⁺tBu (con respecto a octanol); f) Equivalentes molares de NH₃ por función OH en el sustrato;

Tabla 1b

Nº a)	Disolvente	T [°C]	NH ₃ [Eq.] ^{d)}	Presión de reacción [bar]	Sal de metal [M]	Met. [M] (% en moles)	Ligando [L]	Lig. [L] (% en moles)	Conversión ^{b)}	Selectividad ^{c)}
1	Tolueno	180	6	41,8	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	DPPEPP	0,10	91,5	81,8
2	Tolueno	155	6	43,2	[Ru(COD)Cl ₂]	0,10	t-Bu-Xantphos	0,10	18,7	67,3
3 ^{e)}	Tolueno	155	6	39,2	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos	0,2	47,0	83,8
4 ^{f)}	Tolueno	155	6	42,2	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos	0,2	70,4	84,5
5 ^{g)}	Tolueno	155	6	43,0	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos	0,2	50,7	85,6
6 ^{h)}	Tolueno	155	6	42,1	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos	0,2	67,2	85,9
7	THF	155	6	39,9	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	dppb	0,2	35,2	75,2

a) 50 ml de disolvente; Tamaño de preparación: 50 mmol de octanol, Tiempo de reacción: 12 h; b) Evaluación por CG (% de superficie); c) Selectividad de producto por n-octilamina determinada por CG (% de superficie) d) Equivalentes molares de NH₃ por función OH en el sustrato; e) Adición de 50 mmol H₂O; f) Adición de 50 mmol de hexilamina; g) Adición de 25 mmol de H₂O; h) Adición de 25 mmol de hexilamina.

Tabla 2

Nº a)	T [°C]	NH ₃ [Eq.] ^e	Presión de reacción [bar]	Sal de metal [M]	Met. [M] (% en moles) ^f	Ligando [L]	Lig. [L] (% en moles) ^f	Selectividad ^{c)}			
								Conversión b)	a :	b :	c
1	155	6	49	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos	0,1	74,7	59,1	0,7	6,7
2	155	6	66 ^{d)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos	0,1	61,8	78,0	0,6	5,4
3	180	6	49	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos	0,2	99,9	1,7	4,7	37,7
4	155	6	45	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Xantphos	0,1	35,0	81,8	0,0	6,4
5	155	6	47	[Ru(COD)metilalil ₂]	0,1	Tetraphos	0,1	6,0	8,5	0,0	1,6
6	155	6	39	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Rhodaphos	0,2	39,8	17,5	0,0	4,6
7	155	6	38	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	DPPEPP	0,2	66,6	68,1	0,1	11,0

a) 50 ml de tolueno; Tamaño de preparación: 25 mmol de 1,4-butanodiol, Tiempo de reacción: 12 h; b) Evaluación por CG (% de superficie); c) Selectividad de producto determinada por CG (% de superficie); d) Inyectado en frío: 5 bar H₂, 8 bar NH₃; e) Equivalentes molares de NH₃ por función OH en el sustrato, f) % en moles con respecto al número de funciones OH en el sustrato;

Tabla 3

Nº a)	T [°C]	NH ₃ [Eq.] ^e	Presión de reacción [bar]	Sal de metal [M]	Met. [M] (% en moles) ^f	Ligando [L]	Lig. [L] (% en moles) ^f	Conversión ^b	Selectividad ^c		
									a:	b:	c
1	155	6	41	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos	0,1	51,0	66,2	0,9	5,9
2	155	6	59 ^d	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos	0,1	16,2	87,3	0,1	2,3
3	180	6	41	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos	0,2	97,6	26,4	13,4	54,0
4	180	6	43	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Xantphos	0,1	27,7	67,1	0,2	5,3
5	155	6	44	[Ru(COD)metlail] ₂	0,1	Tetraphos	0,1	3,9	0,0	0,0	1,1
6	155	6	40	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Rhodaphos	0,2	21,8	4,8	0,0	1,3
7	155	6	38	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	DPPEPP	0,2	21,5	46,0	0,0	1,8

a) 50 ml de tolueno; Tamaño de preparación: 25 mmol de dietilenglicol, Tiempo de reacción: 12 h; b) Evaluación por CG (% de superficie); c) Selectividad de producto determinada por CG (% de superficie); d) Inyectado en frío: 5 bar H₂, 8 bar NH₃; e) Equivalentes molares de NH₃ por función OH en el sustrato, f) % en moles con respecto al número de funciones OH en el sustrato

Tabla 4

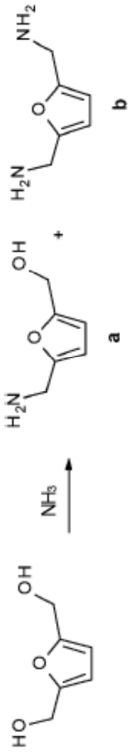
Nº e)	Sustrato	T [°C]	Tiempo de reacción [t]	NH ₃ [Eq.] ^{e)}	Presión de reacción [bar]	Disolvente (libre de agua)	Sal de metal [M]	Met. [M] (% en moles) ^{f)}	Ligando [L]	Lig. [L] (% en moles) ^{g)}	Conversión ^{b)}	Selectividad ^{c)}	
												a	b
1	1,6-Hexanodiol	155	12	6	42	Tolueno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,10	Triphos	0,10	83,0	61,3	25,7
2	1,6-Hexanodiol	155	12	6	36	Tolueno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,10	Xantphos	0,10	33,4	84,9	4,6
3	1,6-Hexanodiol	155	12	6	40	Tolueno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,10	DPPEPP	0,10	70,7	66,5	16,0
4	1,6-Hexanodiol	155	12	6	44	Tolueno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,10	Rhodaphos	0,10	35,1	53,0	2,0
5	1,10-Decanodiol	155	24	6	39	Tolueno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	85,7	43,0	44,4
6	1,10-Decanodiol	180	24	6	43	Tolueno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	93,3	2,0	90,1
7 ^{d)}	1,9-Nonanodiol	155	24	12	14	Mestileno	[RuHCl(CO)(PPH ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	79,3	54,0	31,1

a) 50 ml de disolvente; Tamaño de preparación: 25 mmol de diol; b) Evaluación por CG (% de superficie); c) Selectividad de producto determinada por CG (% de superficie); d) Tamaño de preparación: 50 mmol Sustrato; e) Equivalentes molares de NH₃ por función OH en el sustrato; f) % en moles con respecto al número de funciones OH en el sustrato

Tabla 5

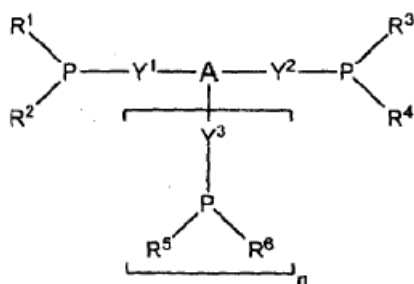
Nº a)	Sustrato	T [°C]	Tiempo de reacción [h]	Conc. [mol/l]	NH ₃ [Eq.] ^{d)}	Presión de reacción [bar]	Disolvente (libre de agua)	Sal de metal [M]	Met. [M] (% en moles) ^{e)}	Ligando [L]	Lig. [L] (% en moles) ^{e)}	Conversión ^{b)}	Selectividad ^{c)} a : b
1	2,5-dimetanol-furano	140	24	1	6	15	THF	[RuH-CI(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	46,8	63,1 : 10,2

a) 40 ml de disolvente; Tamaño de preparación: 40 mmol de diol; b) Evaluación por CG (% de superficie); c) Selectividad de producto determinada por CG (% de superficie); d) Equivalentes molares de NH₃ por función OH en el sustrato; e) % en moles con respecto al número de funciones OH en el sustrato;



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aminas primarias, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-NH₂), mediante aminación de alcohol de eductos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH), con amoniaco con escisión de agua, llevándose a cabo la aminación de alcohol bajo catálisis homogénea en presencia de por lo menos un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I),



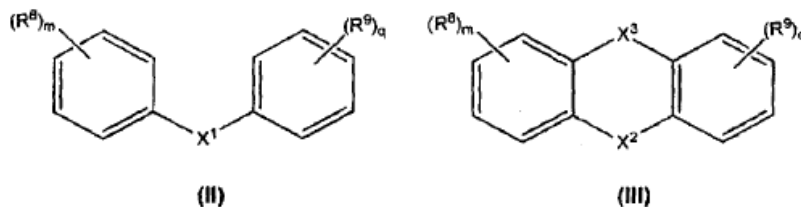
(I)

en la que

10 n es 0 o 1,
 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenílfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
 15 seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

A es

20 i) un grupo puente seleccionado del grupo de N, O, P, alcano C₁-C₈, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S y compuesto aromático C₅-C₁₄,
 seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂,
 en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀;
 o
 25 ii) un grupo puente de fórmula (II) o (III):



(II)

(III)

30 m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4,
 R⁸, R⁹ se seleccionan independientemente entre sí del grupo de alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ y N(R⁷)₂,
 en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;
 X¹, X² son independientemente entre sí NH, O o S,
 X³ es un enlace, NH, NR¹⁰, O, S o CR¹¹R¹²,
 R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
 35 seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
 R¹¹, R¹² son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un

heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄, ariloxilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

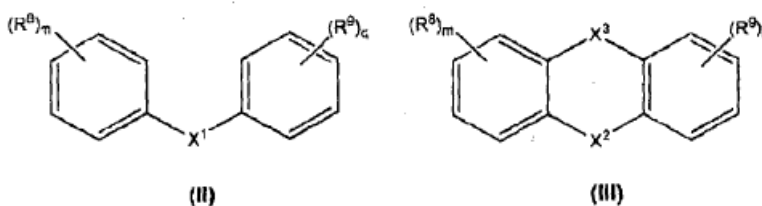
5 Y¹, Y², Y³ son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituidos o al menos monosustituidos, seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR⁷, CN, NH₂, NHR⁷, N(R⁷)₂ y alquilo C₁-C₁₀, en los que R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

10 n es 0 o 1;
R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenilfosfina, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
A es

15 i) un grupo puente seleccionado del grupo de N, O, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ no sustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S y compuesto aromático C₅-C₁₄;

20 o
ii) un grupo puente de fórmula II o III:



m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;
R⁸, R⁹ se seleccionan independientemente entre sí del grupo de alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ y N(R⁷)₂,

25 en donde R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

X¹, X² son independientemente entre sí NH, O o S;

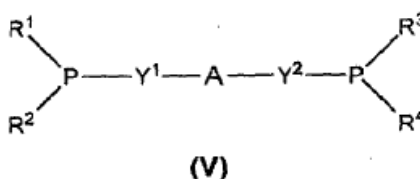
X³ es un enlace, NH, NR¹⁰, O, S o CR¹¹R¹²;

30 R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₆-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

R¹¹, R¹² son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄, ariloxilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

35 Y¹, Y², Y³ son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituidos.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de complejo contiene por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (V):

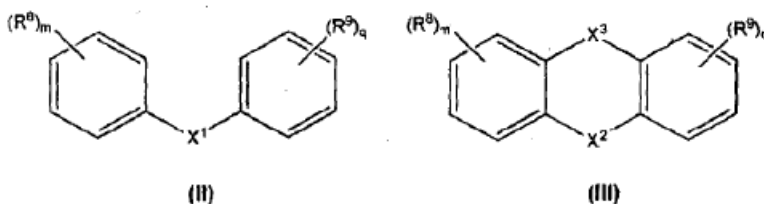


40 en la que

R¹, R², R³, R⁴ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-difenilfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un

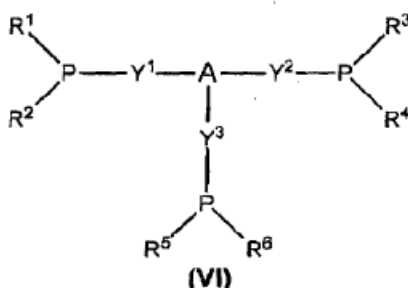
heteroátomo seleccionado de N, O y S,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
A es

- 5 i) un grupo puente seleccionado del grupo de N, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀
no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O
y S, compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S
y compuesto aromático C₅-C₁₄,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂,
10 NHR⁷ o N(R⁷)₂,
en donde R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;
o
ii) un grupo puente de fórmula II o III:



- 15 m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;
R⁸, R⁹ se seleccionan independientemente entre sí del grupo de alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂,
NHR⁷ y N(R⁷)₂,
en donde R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;
X¹, X² son independientemente entre sí NH, O o S;
20 X³ es un enlace, NH, NR¹⁰, O, S o CR¹¹R¹²;
R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos
que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀
que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
25 R¹¹, R¹² son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alcoxilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxilo
C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un
heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄, ariloxilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por
lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
30 Y¹, Y² son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o
hexametileno no sustituidos o al menos monosustituidos,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR⁷, CN, NH₂, NHR⁷, N(R⁷)₂ y alquilo
C₁-C₁₀,
en donde R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀.

- 35 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de complejo contiene por lo
menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (VI):



en la que

- 40 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no
sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S,
seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
A es un grupo puente seleccionado del grupo de N, P, alcano C₁-C₈, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀

no sustituidos o al menos monosustituidos que contienen por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene por lo menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y compuesto aromático C₅-C₁₄,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₄, F, Cl, Br, OH, OR⁷, NH₂, NHR⁷ o N(R⁷)₂,

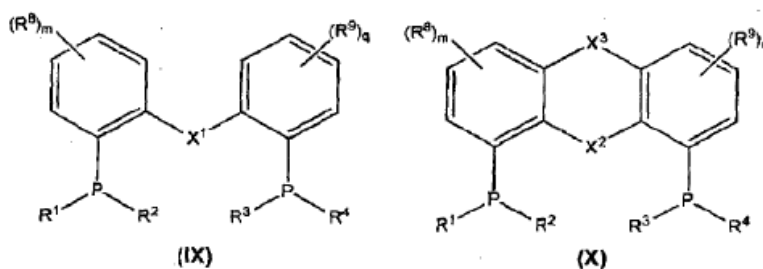
en donde R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

Y¹, Y², Y³ son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituidos o al menos monosustituidos,

seleccionándose los sustituyentes del grupo que consiste en: F, Cl, Br, OH, OR⁷, CN, NH₂, NHR⁷, N(R⁷)₂ y alquilo C₁-C₁₀,

en donde R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de complejo contiene por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (IX) o (X),



en las que m, q, R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, X¹, X² y X³ presentan los significados mencionados en la reivindicación 1.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de complejo contiene por lo menos un elemento seleccionado del grupo de rutenio e iridio así como por lo menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, 1,2-bis(difenilfosfino)propano (dppp), 1,2-bis(difenilfosfino)butano (dppb), 2,3-bis(diciclohexilfosfino)etano (dcpe), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (triphos).

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de complejo contiene rutenio así como por lo menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo de 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfino-metil)etano (triphos).

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el catalizador de complejo contiene rutenio y un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo de bis(2-difenilfosfino-etil)fenilfosfina y triphos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de complejo contiene iridio así como por lo menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo de 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (triphos).

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el educto contiene por lo menos dos grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH).

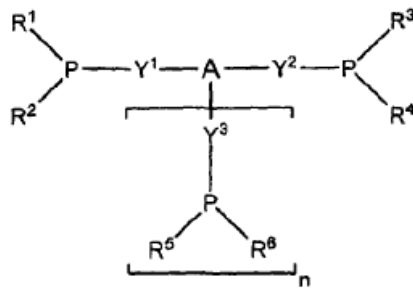
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la aminación de alcohol se lleva a cabo en presencia de un disolvente no polar.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el disolvente no polar se selecciona del grupo que consiste en hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, mesitileno, THF, dietil éter, 1,4-dioxano, MTBE, diglima y 1,2-dimetoxietano saturados.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la aminación de alcohol se lleva a cabo a de 20 a 250 °C y a presiones absolutas de 0,1 a 20 MPas.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la aminación de alcohol tiene lugar con la adición de bases.

15. Uso de un catalizador de complejo, que contiene por lo menos un elemento seleccionado de los grupos 8 y 9 de la Tabla Periódica así como por lo menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (I),



5 en la que A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Y¹, Y² e Y³ presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, para la preparación bajo catálisis homogénea de aminas primarias, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-NH₂), mediante aminación de alcohol de eductos, que presentan por lo menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH), con amoniaco.