

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 933**

51 Int. Cl.:

C07C 213/02 (2006.01)

C07D 207/04 (2006.01)

C07D 207/20 (2006.01)

C07D 295/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2012 E 12706272 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2683680**

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

30 Prioridad:

08.03.2011 EP 11157335

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

07.09.2015

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

ES 2 544 933 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

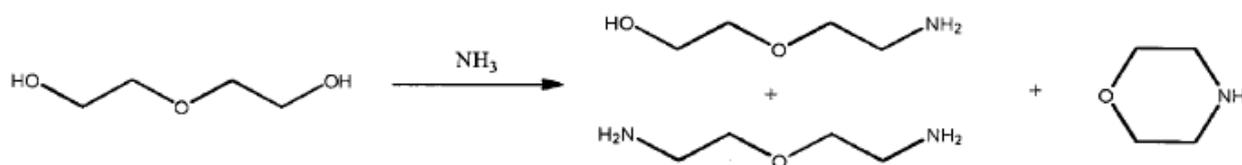
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol bajo catálisis homogénea de alcoholes y alcanolaminas con amoniaco con eliminación de agua en presencia de un catalizador de complejo, que contiene al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos y al menos un disolvente no polar.

Las aminas primarias son compuestos que presentan al menos un grupo amino primario (-NH₂). Las diaminas primarias presentan dos grupos amino primario. Las triaminas primarias presentan tres grupos amino primarios. Las poliaminas primarias presentan más de tres grupos amino primario.

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 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 diaminas y triaminas 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, fármacos, inhibidores, inhibidores de corrosión, poliuretanos, como endurecedores para resinas epoxídicas, y sustancias tensioactivas.

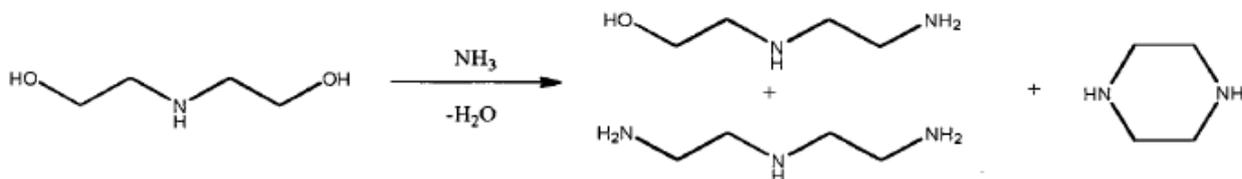
Las diaminas y triaminas primarias se preparan actualmente por la aminación de alcohol bajo catálisis heterogénea de dioles y trioles primarios con amoniaco. El documento WO 2008/006752 A1 describe un procedimiento para la preparación de aminas por reacción de alcoholes primarios o secundarios con amoniaco en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene 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. En los procedimientos bajo catálisis heterogénea descritos en los documentos anteriores se generan como productos principales sin embargo los productos de monoaminación con frecuencia indeseados y aminas cíclicas tal como piperazinas, pirrolidinas y morfolininas. Las diaminas primarias deseadas no se obtienen en los procedimientos descritos anteriormente o sólo en rendimientos extraordinariamente bajos. En los documentos mencionados anteriormente se describe en particular la reacción de dietilenglicol con amoniaco.



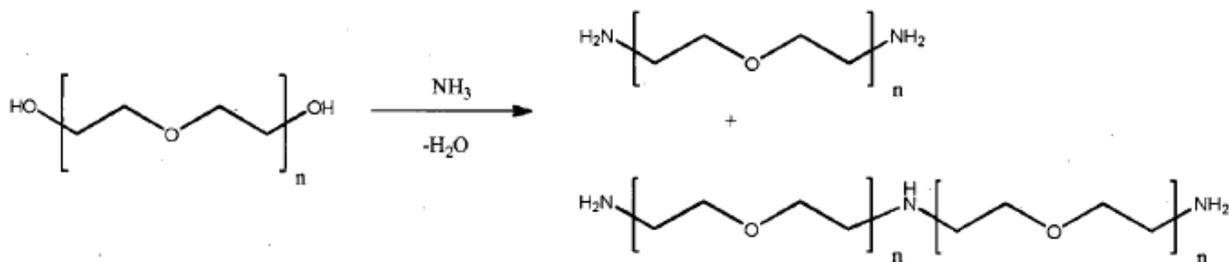
En este sentido se obtienen como productos principales monoaminodietilenglicol y morfolina. El diaminodietilenglicol doblemente aminado deseado no se obtiene en el caso de las reacciones de aminación de los documentos mencionados anteriormente o sólo en rendimientos extraordinariamente bajos.

El rendimiento más alto de diaminodietilenglicol con un 5 % se obtiene de acuerdo con el documento WO 03/051508 A1, generándose como productos secundarios el 22 % de morfolina y el 36 % de monoaminodietilenglicol.

En el caso de la aminación de dietanolamina con amoniaco se obtiene como producto principal piperazina. También en este caso se produce el producto de diaminación lineal deseado sólo en trazas, cuando se realizan altas conversiones de dietanolamina.



En el caso de la conversión de polieteroles en polieteraminas se observan con los procedimientos descritos anteriormente, debido a las duras condiciones de reacción que reinan en la aminación bajo catálisis heterogénea, en gran medida reacciones secundarias indeseadas hacia la amina secundaria dímica o producto de acoplamiento polimérico, tal como se ilustra a continuación por medio de dietilenglicol. Estos productos secundarios pueden separarse con dificultad del producto de diaminación primario deseado.



Un problema adicional que se observa en la aminación de polieteroles, en particular en el caso de derivados de polietileno y polipropilenglicol, es la descomposición de estos ésteres en las condiciones de reacción descritas anteriormente, ya que son necesarias, en particular, las altas temperaturas y una presión de soporte de hidrógeno. En estas condiciones de reacción se generan productos de descomposición gaseosos que hacen necesarias precauciones de seguridad especiales.

Así mismo, en el caso de la catálisis heterogénea de la aminación de alcoholes con amoníaco son desventajas las altas presiones necesarias para ello.

La aminación homogéneamente catalizada de alcoholes se conoce de los años de 1970, describiéndose en la mayoría de los casos catalizadores de rutenio o de iridio. La aminación homogéneamente catalizada transcurre, en comparación con reacciones heterogéneamente catalizadas, a temperaturas claramente más bajas de 100 a 150 °C. La reacción de monoalcoholes con aminas primarias y secundarias se describe por ejemplo en las siguientes publicaciones: el documento US 3.708.539; 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. Hamida, 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; EP 23 9943; N. Andrushko, V. Andrushko, P. Roose, K. Moonen, A. Börner, *ChemCatChem*, 2010, 2, 640-643; K. I. Fujita, R. Yamaguchi, *Synlett*, 2005, 4, 560-571; A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, *Tet. Lett.* 2006, 47, 8881-8885; A. Del Zotto, 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. Martínez-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 sólo es posible la aminación de alcoholes con aminas primarias y secundarias. La reacción de alcoholes con amoníaco para dar aminas primarias, que representa la reacción de aminación más atractiva desde el punto de vista económico, no se describe en estos trabajos. Tampoco se da ninguna indicación sobre una reintroducción eficiente de los catalizadores de metal noble.

La aminación homogéneamente catalizada de alcoholes con amoníaco se describe sólo en algunos trabajos (documento WO 2010/018570). S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8303-8306 y D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8307-8310 dan a conocer la aminación homogéneamente catalizada con catalizadores de rutenio de alcoholes secundarios tal como ciclohexanol con amoníaco. No obstante con los sistemas que se dan a conocer allí sólo es posible aminar alcoholes secundarios con amoníaco. La aminación de dioles y trioles no se describe en estos trabajos. Por el documento WO 2010/018570 y C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8661-8664 se conoce la aminación de alcoholes primarios con amoníaco para dar monoaminas primarias con ayuda de complejos de rutenio-fosfano. En el caso de la aminación se usan ligandos de tipo pinza especiales, a base de acridina. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 110 a 180 °C y presiones de NH₃ de hasta 7,5 bar. Como productos secundarios se forman en estas circunstancias con el uso de alcoholes primarios principalmente las iminas y dialquilaminas correspondientes. La formación de dialquilaminas es desventajosa en particular en el caso de la aminación de dioles, dado que en estas condiciones pueden formarse las aminas cíclicas, que entran así mismo en el grupo de las aminas secundarias. No se describe la aminación de dioles y trioles con amoníaco.

R. Kawahara, K.I. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* DOI: 10.1021/ja107274w describe la aminación de monoalcoholes primarios y trioles con amoníaco con el uso de un catalizador de iridios, que como ligando presenta Cp* (1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo) y amoníaco. Con el sistema de catalizador descrito en ese documento se obtienen con la conversión de monoalcoholes primarios con amoníaco sin embargo exclusivamente las aminas

terciarias indeseadas. La reacción de glicerol con amoniaco lleva exclusivamente a la quinolizidina bicíclica indeseada.

El documento EP 0 234 401 A1 describe la reacción de dietilenglicol con amoniaco en presencia de un compuesto de rutenio-carbonilo. En el procedimiento descrito en el documento EP 0 234 401 A1 se forman únicamente el producto de monoaminación (monoetanolamina), las aminas secundarias y terciarias (di- y trietanolamina) y productos cíclicos (N-(hidroxietil)piperazina y N,N'-bis(hidroxietil)piperazina). El 1,2-diaminoetano deseado no se obtiene en este procedimiento.

Todos los procedimientos descritos anteriormente para la reacción de alcoholes con amoniaco tienen la desventaja de que como productos principales no se forman las aminas primarias deseadas. Además, no se describe ningún concepto para la reintroducción de los catalizadores de metal noble caros, lo que sin embargo es necesario para una reacción técnica de estos procedimientos por motivos económicos.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol de mono-, di-, tri- y polioles así como de alcanolaminas con el agente de aminación deseado, amoniaco, en el que puede separarse y volver a usar el catalizador usado. La reacción transcurrirá en condiciones suaves y proporcionará mayores selectividades con respecto a la formación de aminas primarias que las reacciones heterogéneamente catalíticas, establecidas. En particular, se mejorará la selectividad en la preparación de aminas primarias lineales así como la selectividad en la preparación de di-, tri- y poliaminas.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante el siguiente procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol de alcoholes con amoniaco con eliminación de agua que comprende las etapas

(a) reacción bajo catálisis homogénea de una mezcla de reacción que contiene al menos un alcohol, amoniaco, al menos un disolvente no polar y al menos un catalizador que contiene al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos en la fase líquida, obteniéndose una mezcla de producto (P),

(b) separación de fases de la mezcla de productos (P) obtenida en la etapa (a) dado el caso después de la disminución de temperatura, disminución de presión y/o adición de al menos un disolvente polar, que presenta una brecha de miscibilidad con el disolvente no polar, con la obtención de al menos una fase de producto polar (A) y al menos una fase no polar (B) que contiene al menos una parte del catalizador usado y separación de la fase no polar (B),

(c) reintroducción de al menos una parte de la fase no polar (B) a la reacción en la etapa (a) y

(d) separación del producto de aminación de la fase de producto polar (A),

seleccionándose el disolvente no polar usado en (a) y el catalizador usado en la etapa (a), de modo que el catalizador se enriquece en la fase polar (B).

Sorprendentemente se estableció que con los catalizadores de complejo usados en el procedimiento de acuerdo con la invención, que contienen al menos un elemento seleccionado del grupo 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, pueden obtenerse aminas primarias, preferentemente di-, tri- y poliaminas así como alcanolaminas mediante la aminación homogéneamente catalizada de alcoholes con amoniaco con eliminación de agua. El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que proporciona mono-, di-, tri- y poliaminas primarias así como alcanolaminas en rendimientos claramente mejorados con respecto a los procedimientos descritos en el estado de la técnica. Además se reduce la formación de productos secundarios indeseados como aminas secundarias y terciarias así como aminas cíclicas con respecto al estado de la técnica. Mediante la elección correspondiente del catalizador y de los disolventes usados se obtiene después de la reacción un sistema de dos fases líquido, en el que el catalizador se enriquece preferentemente en la fase no polar y el producto de aminación preferentemente en la fase polar, de modo que el catalizador puede separarse y reusarse fácilmente con la fase no polar de la fase de producto.

Eductos

En el procedimiento de acuerdo con la invención como eductos se usan alcoholes que presentan al menos un grupo OH, preferentemente en forma del grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH) (grupo alcohol primario), o (>CH-OH) (grupo alcohol secundario). Preferentemente los alcoholes presentan al menos un grupo funcional adicional (-X), seleccionándose (-X) de grupos hidroxilo (-OH) y grupos amino primario (-NH₂). A este respecto se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera especialmente preferente eductos, en los que (-X) se selecciona del grupo de los grupos funcionales de Fórmulas (-CH₂-OH) y (>CH-OH) y (-CH₂-NH₂) y (>CH-NH₂). Los eductos presentan entonces al menos una unidad funcional de fórmula (-OH), preferentemente de fórmula (-CH₂-OH) y (>CH₂-OH) y/o al menos un grupo funcional adicional seleccionado del grupo de los grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH) y (>CH₂-OH) y (-CH₂-NH₂) y (>CH₂-NH₂). De manera muy especialmente preferente se usan de acuerdo con la invención los eductos descritos anteriormente, que dan como resultado en la reacción con NH₃ aminas primarias lineales, de manera muy especialmente preferente se usan dioles lineales, que presentan al menos 2 grupos OH, es decir, presentan dos grupos alcohol primario y/o secundario así como alcanolaminas

lineales, que presentan al menos un grupo alcohol primario o secundario en forma de (-CH₂-OH) o (>CH-OH).

Como eductos son adecuados prácticamente todos los alcoholes que satisfacen los requisitos mencionados anteriormente. Los alcoholes pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, preferentemente lineales. Los alcoholes pueden portar además sustituyentes que en las condiciones de reacción de la aminación de alcohol se comportan de manera inerte, por ejemplo alcoxilo, alqueniloxilo, alquilamino, dialquilamino y halógeno (F, Cl, Br, I).

Eductos adecuados, que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo monoalcoholes, dioles, trioles, polioles y alcanolaminas, que presentan al menos un grupo OH, preferentemente en forma de los grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH) o (>CH-OH) y al menos un grupo funcional adicional (-X), seleccionándose (-X) de grupos hidroxilo y grupos amino primario.

Además son adecuados dioles, trioles, polioles y alcanolaminas, que presentan al menos un grupo OH, y al menos una unidad OH primaria o secundaria funcional adicional o unidad NH₂.

Como eductos pueden usarse todos los dioles conocidos, que presentan al menos un grupo OH primario o secundario. 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, 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, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2,5-(dimetanol)-furano, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, diol C₃₆ (mezcla de isómeros de alcoholes de fórmula molecular (C₃₆H₇₄O₂)) y N-metildietanolamina, isosorbida (1,4:3,6 - dianhidroglucitol), isomanitol (1,4 : 3,6 - dianhidromanitol, diisopropanol-p-toluidina, N,N-di-(2-hidroxietil)anilinas, diisopropanolamina. 2,5-(Dimetanol)-furano se denomina también 2,5-bis(hidroximetil)furano.

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

Dioles especialmente preferidos 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.

Como eductos pueden usarse todos los trioles conocidos, preferentemente trioles, que presentan al menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH) o (>CH-OH), de manera especialmente preferente trioles con al menos dos grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH) o (>CH-OH). Ejemplos de trioles, que pueden usarse como eductos en el procedimiento de acuerdo con la invención, son glicerol, trimetilolpropano, triisopropanolamina y trietanolamina.

Trioles especialmente preferidos son glicerol, trimetilolpropano y trietanolamina.

Como eductos pueden usarse todos los polioles conocidos, preferentemente éstos contienen al menos un grupo funcional de fórmula (-CH₂-OH) o (>CH-OH). Ejemplos de polioles, que pueden usarse como eductos en el procedimiento de acuerdo con la invención, son poli(alcohol vinílico), 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol), sorbitol, inositol, azúcares y polímeros tal como por ejemplo glucosa, manosa, fructosa, ribosa, desoxirribosa, galactosa, N-acetil-glucosamina, fucosa, ramnosa, sacarosa, lactosa, celobiosa, maltosa y amilosa, celulosa, almidón y xantana.

Se prefieren polioles que presentan al menos dos grupos funcionales de fórmula (-CH₂-OH) o (>CH-OH).

Polioles especialmente preferidos son glucosa y celulosa.

Como eductos pueden usarse también todas las alcanolaminas conocidas, que presentan al menos un grupo OH, preferentemente un grupo hidroxilo primario o secundario y al menos un grupo amino primario (-NH₂). Las alcanolaminas se entienden en el contexto de la invención entre los alcoholes que van a usarse como eductos. 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, 2-(2-aminoetoxi)etanol, N-(2-hidroxietil)-1,3-propandiamina y aminodietilenglicol (2-(2-aminoetoxi)etanol).

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

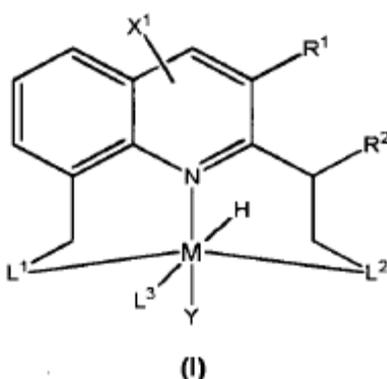
Alcanolaminas especialmente preferidas son monoaminoetanol, 3-aminopropan-1-ol, 2-aminopropan-1-ol, 4-aminobutan-1-ol y 2-(2-aminoetoxi)etanol.

Catalizador de complejo

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa al menos un catalizador de complejo, que contiene el al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos (nomenclatura según la IUPAC). Los elementos de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos comprenden hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Se prefieren catalizadores de complejo que contienen al menos un elemento seleccionado de rutenio e iridio.

10 El catalizador de complejo contiene preferentemente al menos ligando donador, en particular un ligando donador de fósforo. De manera especialmente preferente el catalizador de complejo contiene al menos un elemento seleccionado de rutenio e iridio y al menos un ligando donador de fósforo.

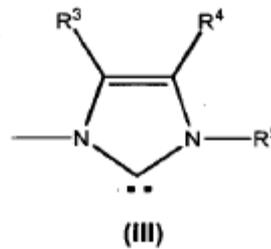
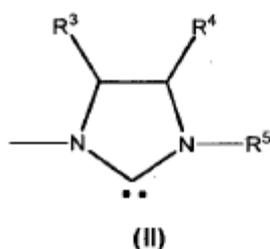
En una forma de realización el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo de fórmula general (I):



15 en la que

L¹ y L²

significan independientemente entre sí fosfina (PR^aR^b), amina (NR^aR^b), sulfuro, SH, sulfóxido (S(=O)R), heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S), arsina (AsR^aR^b), estibano (SbR^aR^b) o carbenos N-heterocíclicos de fórmula (II) o (III):



20

L³

significa donador de dos electrones monodentado seleccionado del grupo monóxido de carbono (CO), PR^aR^bR^c, NO⁺, AsR^aR^bR^c, SbR^aR^bR^c, SR^aR^b, nitrilo (RCN), isonitrilo (RNC), nitrógeno (N₂), trifluoruro de fósforo (PF₃), monosulfuro de carbono (CS), piridina, tiofeno, tetrahidrotiofeno y carbenos N-heterocíclicos de fórmula (II) o (III);

25 R¹ y R²

significan ambos hidrógeno o junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, un anillo de fenilo, que junto con la unidad de quinolinilo de fórmula (I) forma una unidad de acridinilo;

R, R^a, R^b, R^c, R³, R⁴ y R⁵

30

significan independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterocicilo C₃-C₁₀ no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₀ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;

Y

significa ligando monoaniónico seleccionado del grupo H, F, Cl, Br, I, OCOR, OCOCF₃,

OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR y N(R)₂ o moléculas neutras seleccionadas del grupo NH₃, N(R)₃ y R₂NSO₂R;

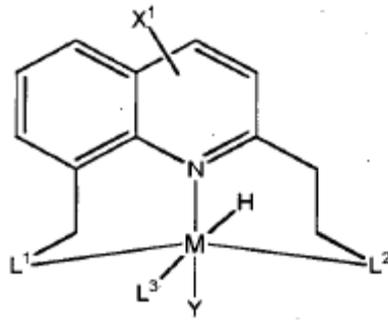
- 5 X¹ significa uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, o siete sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno, dos, tres, cuatro o cinco sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolinilo, seleccionándose X¹ independientemente entre sí del grupo que se compone de hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR², -OC(O)R, -C(O)OR, CN y derivados de borano, que pueden obtenerse a partir del catalizador de fórmula (I) mediante reacción con NaBH₄ y alcoxilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₀ y heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ y alquilo C₁-C₁₀;
- 10
- 15 y
- M significa hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino.

En este caso ha de indicarse que el catalizador de complejo de fórmula (I) para el caso de que Y sea una molécula neutra del grupo NH₃, NR₃, R₂NSO₂R, porta una carga positiva.

- 20 En una forma de realización preferida el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo disuelto de manera homogénea de fórmula (I), teniendo los sustituyentes el siguiente significado:

- L¹ y L², significan independientemente entre sí PR^aR^b, NR^aR^b, sulfuro, SH, S(=O)R, heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- 25 L³ significa donador de dos electrones monodentado, seleccionado del grupo CO, PR^aR^bR^c, NO⁺, RCN, RNC, N₂, PF₃, CS, piridina, tiofeno y tetrahidrotiofeno;
- R¹ y R² significan ambos hidrógeno o junto con los átomos de carbono, a los que están unidos un anillo de fenilo, que junto con la unidad de quinolinilo de fórmula (I) forma una unidad de acridinilo;
- 30 R, R^a, R^b, R^c, R³, R⁴ y R⁵ significan independientemente entre sí no sustituido alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₀ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- Y significa ligando monoaniónico seleccionado del grupo H, F, Cl, Br, OCOR, OCOCF₃, OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR o N(R)₂;
- 35 X¹ significa uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, o siete sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno, dos, tres, cuatro o cinco sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolinilo, seleccionándose X¹ independientemente entre sí del grupo que se compone de hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR², -OC(O)R, -C(O)OR, CN y derivados de borano, que pueden obtenerse a partir del catalizador de fórmula (I) mediante reacción con NaBH₄ y alcoxilo C₁-C₁₀ no sustituido, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₀ y heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- 40
- 45 y
- M rutenio o iridio.

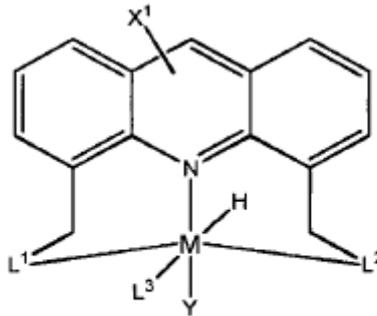
En una forma de realización preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo disuelto de manera homogénea, siendo R¹ y R² ambos hidrógeno y el catalizador de complejo un catalizador de fórmula (IV):



(IV)

y X^1 , L^1 , L^2 , L^3 e Y presentan los significados mencionados anteriormente.

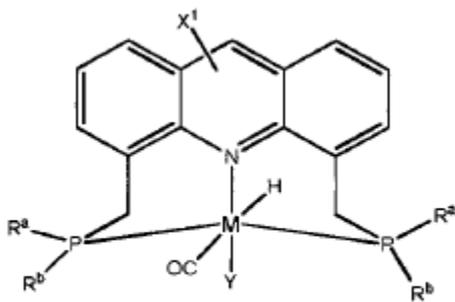
5 En una forma de realización preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo disuelto de manera homogénea, formando R^1 y R^2 junto con los átomos de carbono, a los que están unidos un anillo de fenilo, que junto con la unidad de quinolinilo de fórmula (I) forma una unidad de acridinilo y siendo el catalizador de complejo un catalizador de fórmula (V):



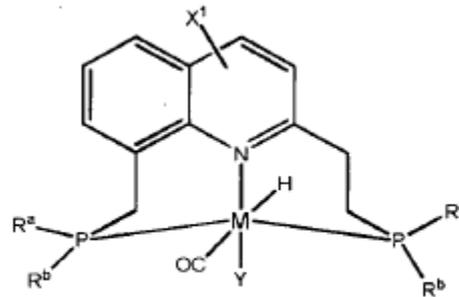
(V)

y X^1 , L^1 , L^2 , L^3 e Y presentan los significados mencionados anteriormente.

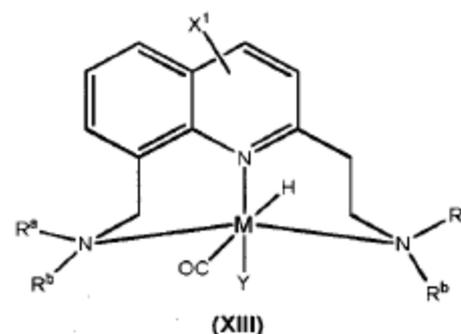
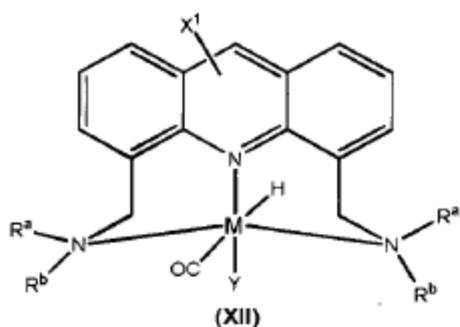
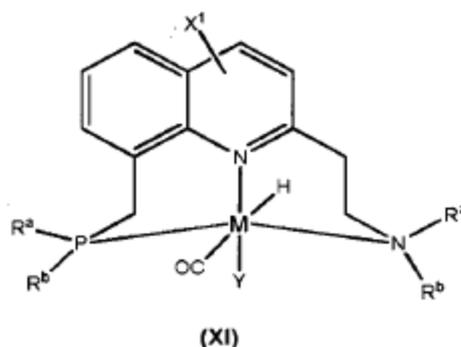
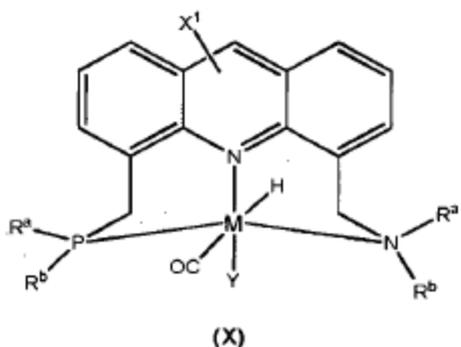
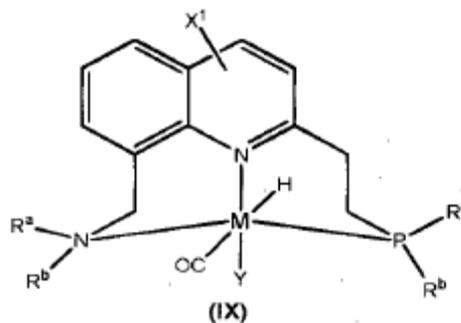
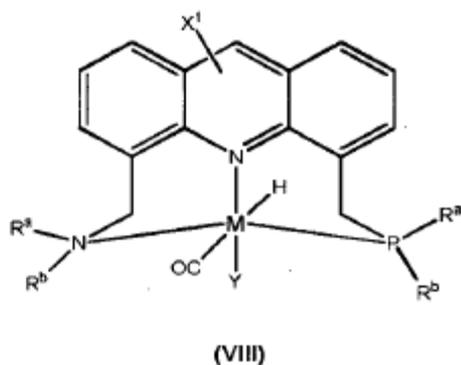
10 A continuación se exponen a modo de ejemplo algunos catalizadores de complejo (Fórmulas (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII)), que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención:



(VI)



(VII)



5 En una forma de realización preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo del grupo de los catalizadores de fórmula (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII), en las que

10 R^a y R^b significan independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{10} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;

Y significa ligando monoaniónico seleccionado del grupo H, F, Cl, Br, OCOR, $OCOCF_3$, OSO_2R , OSO_2CF_3 , CN, OH, OR, $N(R)_2$;

15 R significa alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{10} , heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;

20 X^1 significa uno, dos o tres sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno o dos sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolinilo, seleccionándose X^1 independientemente entre sí del grupo que se compone de hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH, NH_2 , NO_2 , $-NC(O)R$, $C(O)NR^2$, $-OC(O)R$, $-C(O)OR$, CN y derivados de borano, que pueden obtenerse a partir del catalizador de fórmula (I) mediante reacción con $NaBH_4$ y alcoxilo C_1-C_{10} no

sustituido, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₀ y heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

y

5 M significa rutenio o iridio.

En una forma de realización preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo del grupo de los catalizadores de fórmula (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII), en las que

10 R^a y R^b significan independientemente entre sí metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo o mesitilo;

Y significa ligando monoaniónico seleccionado del grupo H, F, Cl, Br, OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂CF₃, CN y OH;

15 X¹ significa un sustituyente en un átomo de la unidad de acridinilo o un sustituyente en un átomo de la unidad de quinolinilo, seleccionándose X¹ del grupo que se compone de hidrógeno, F, Cl, Br, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR², -OC(O)R, -C(O)OR, CN y derivados de borano, que pueden obtenerse a partir del catalizador de fórmula (I) mediante reacción con NaBH₄ y alcoxilo C₁-C₁₀ no sustituido, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₀ y heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;

20 M significa rutenio o iridio.

En una forma de realización preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo del grupo de los catalizadores de fórmula (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII), en las que

25 R^a y R^b significan independientemente entre sí metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo o mesitilo;

Y significa ligando monoaniónico del grupo F, Cl, Br, I, OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂CF₃, CN y OH;

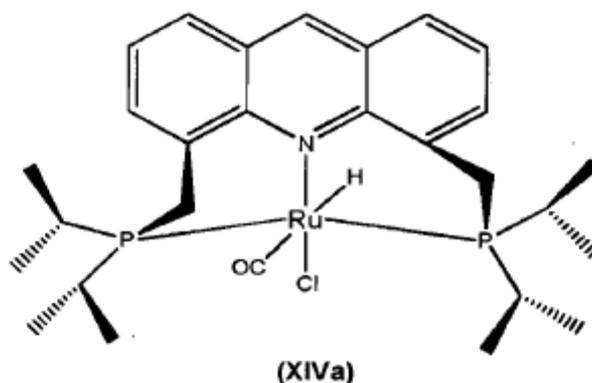
X¹ significa hidrógeno;

y

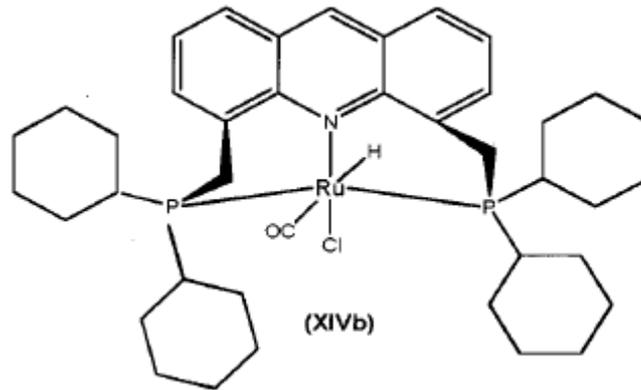
M significa rutenio o iridio.

30 En una forma de realización especialmente preferida L³ es monóxido de carbono (CO).

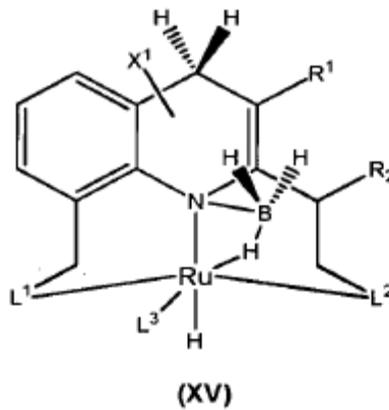
En una forma de realización especialmente preferida el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de complejo de fórmula (XIVa):



35 En una forma de realización preferida en particular el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de complejo de fórmula (XIVb):

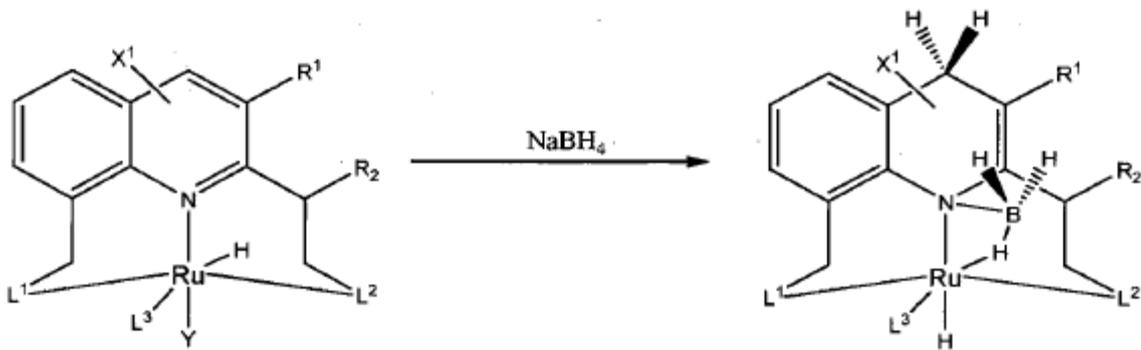


En una forma de realización especialmente preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo disuelto de manera homogénea de fórmula (XV), en la que R^1 , R^2 , R^3 , L^1 , L^2 y L^3 tienen los significados descritos anteriormente.



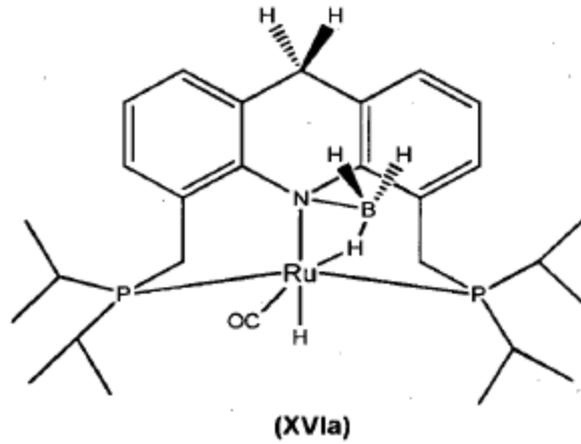
5

Los catalizadores de complejo de fórmula (XV) pueden obtenerse mediante reacción de catalizadores de fórmula (I) con borohidruro de sodio (NaBH_4). La reacción sigue a este respecto la ecuación de reacción general:

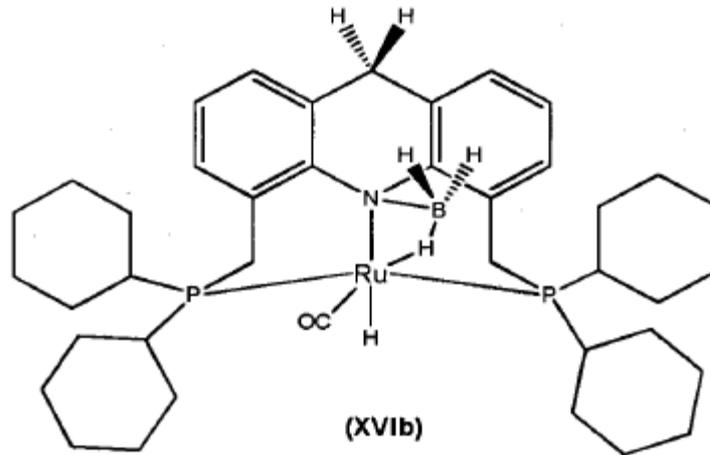


10

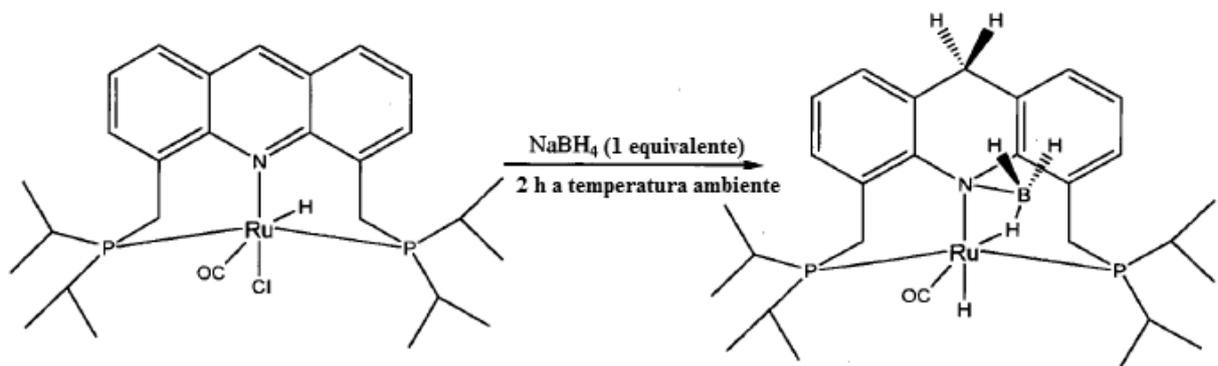
En una forma de realización especialmente preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de complejo de fórmula (XVIa):



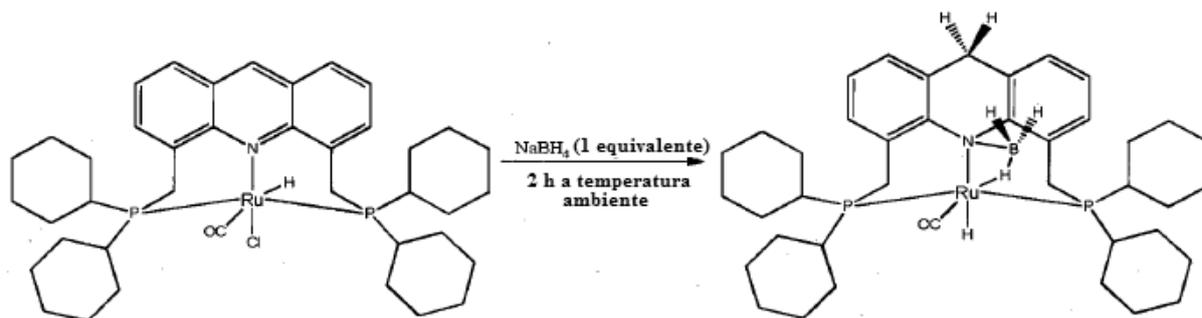
En una forma de realización especialmente preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de complejo de fórmula (XVIb):



- 5 El derivado de borano de fórmula (XVIa) se encuentra accesible de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



El derivado de borano de fórmula (XVIb) se encuentra accesible de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



En el contexto de la presente invención se entienden por alquilo C₁-C₁₀ grupos ramificados, no ramificados, saturados e insaturados. Se prefieren grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono (alquilo C₁-C₆). Son más preferidos grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (alquilo C₁-C₄).

- 5 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.

- 10 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 al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, oxo, cicloalquilo C₃-C₁₀, fenilo, heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, heterociclilo C₅-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, naftilo, amino, alquilamino C₁-C₁₀, arilamino C₅-C₁₀, heteroarilamino C₅-C₁₀ que contiene al 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, sulfinilo, sulfinilamino, tiol, alquiltiol C₁-C₁₀, ariltiol C₅-C₁₀ o alquilsulfonilo C₁-C₁₀.

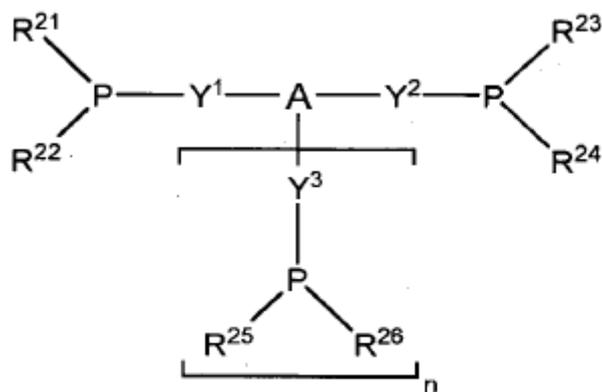
Por cicloalquilo C₃-C₁₀ se entienden en el presente caso grupos monocíclicos y policíclicos, saturados, insaturados. Ejemplos de cicloalquilo C₃-C₁₀ son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo. Los grupos cicloalquilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o varios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

- 20 En el contexto de la presente invención, por arilo C₅-C₁₀ se entiende un sistema de anillo aromático con 5 a 10 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.

- 25 En el contexto de la presente invención, por heteroarilo C₅-C₁₀ se entiende un sistema heteroaromático, que contiene al 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.

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

- 40 En una forma de realización adicional, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa al menos un catalizador de complejo, que contiene al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos (nomenclatura según la IUPAC) así como al menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (XXI),



(XXI)

en la que

n es 0 o 1;

R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶

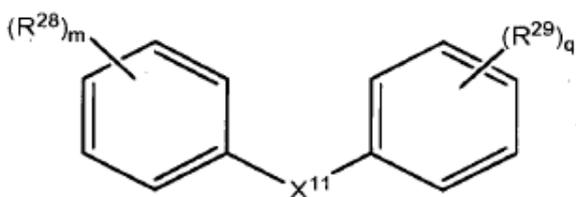
son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₀, alquil-C₁-C₄-difenílfosfina (-alquil C₁-C₄-P(fenil)₂), cicloalquilo C₅-C₁₀, heterociclilo C₃-C₁₀ no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C₅-C₁₄ o heteroarilo C₅-C₁₀ que contiene al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

A es

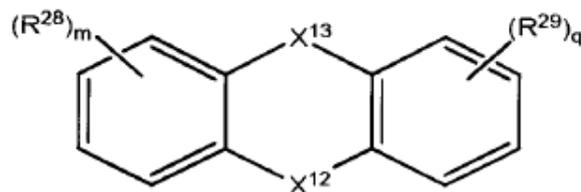
i) un grupo puente seleccionado del grupo no sustituido o por lo menos monosustituido N, O, P, alcano C₁-C₆, cicloalcano C₃-C₁₀, heterocicloalcano C₃-C₁₀ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C₅-C₁₄ y compuesto heteroaromático C₅-C₆ que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: alquilo C₁-C₄, fenilo, F, Cl, Br, OH, OR²⁷, NH₂, NHR²⁷ o N(R²⁷)₂, en los que R²⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

o

ii) un grupo puente de fórmula (XXII) o (XXIII):



(XXII)



(XXIII)

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

R²⁸, R²⁹

se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C₁-C₁₀, F, Cl, Br, OH, OR²⁷, NH₂, NHR²⁷ y N(R²⁷)₂, en los que R²⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₅-C₁₀;

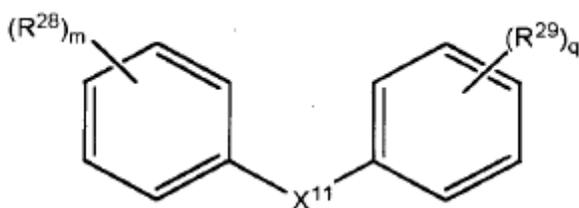
X¹¹, X¹²

son independientemente entre sí NH, O o S;

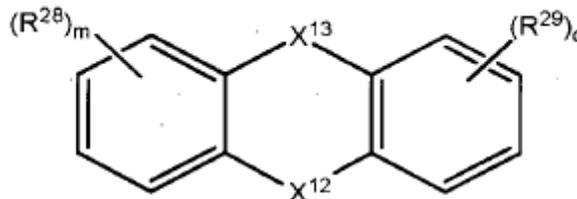
X¹³

es un enlace, NH, NR³⁰, O, S o CR³¹R³²;

- 5 R^{30} es alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;
- 10 R^{31} , R^{32} 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 por lo menos monosustituido que contiene al 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 al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;
- 15 Y^1 , Y^2 , Y^3 son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o por lo menos monosustituido, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, OR^{27} , CN, NH_2 , NHR^{27} , $N(R^{27})_2$ y alquilo C_1-C_{10} , en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} .
- 20 A es de acuerdo con la invención un grupo puente. Para el caso de que A se selecciona del grupo alcano C_1-C_6 , cicloalcano C_3-C_{10} , heterocicloalcano C_3-C_{10} , compuesto aromático C_5-C_{14} y compuesto heteroaromático C_5-C_6 no sustituido o por lo menos monosustituido y grupos puentes de fórmula (II) o (III), para el caso ($n = 0$) dos átomos de hidrógeno del grupo puente están sustituidos por enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 e Y^2 . Para el caso ($n = 1$) tres átomos de hidrógeno del grupo puente están sustituidos por tres enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 , Y^2 e Y^3 .
- 25 Para el caso de que A sea P (fósforo), el fósforo, para el caso ($n=0$) forma dos enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 e Y^2 y un enlace con un sustituyente seleccionado del grupo que se compone de alquilo C_1-C_4 y fenilo. Para el caso ($n=1$) el fósforo forma tres enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 , Y^2 e Y^3 .
- 30 Para el caso de que A sea N (nitrógeno), el nitrógeno para el caso ($n = 0$) forma dos enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 e Y^2 y un enlace con un sustituyente seleccionado del grupo que se compone de alquilo C_1-C_4 y fenilo. Para el caso ($n = 1$) el nitrógeno forma tres enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 , Y^2 e Y^3 .
- Para el caso de que A sea O (oxígeno), $n = 0$. El oxígeno forma dos enlaces con los sustituyentes adyacentes Y^1 e Y^2 .
- Se prefieren catalizadores de complejo, que contienen al menos un elemento seleccionado de rutenio e iridio.
- 35 En una forma de realización preferida el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo, que contiene al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos así como al menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (XXI), en la que
- 40 n es 0 o 1;
- R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- A es
- 45 i) un grupo puente seleccionado del grupo alcano C_1-C_6 , cicloalcano C_3-C_{10} , heterocicloalcano C_3-C_{10} no sustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C_5-C_{14} y compuesto heteroaromático C_5-C_6 que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- o
- ii) un grupo puente de fórmula (XXII) o (XXIII):



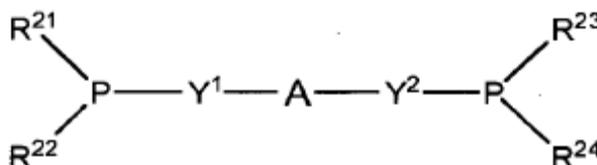
(XXII)



(XXIII)

- m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;
- R^{28} , R^{29} se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C_1-C_{10} , F, Cl, Br, OH, OR^{27} , NH_2 , NHR^{27} y $N(R^{27})_2$, en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} ;
- X^{11} , X^{12} son independientemente entre sí NH, O o S;
- X^{13} es un enlace, NH, NR^{30} , O, S o $CR^{31}R^{32}$;
- R^{30} es alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- R^{31} , R^{32} 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 que contiene al 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 al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S;
- Y^1 , Y^2 , Y^3 son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido.

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



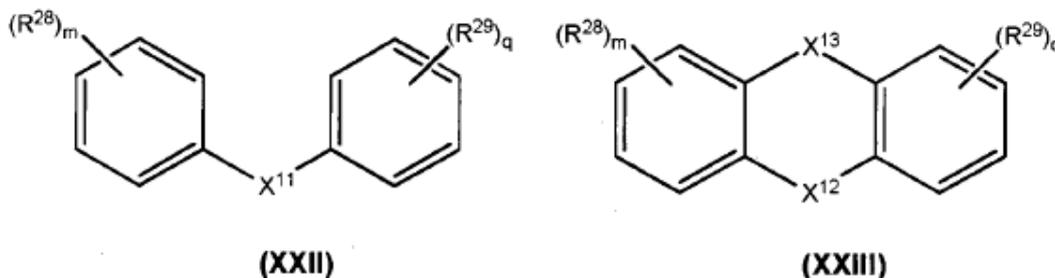
(XXV)

en la que

- R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , alquil- C_1-C_4 -difosfina ($-C_1-C_4$ -alquil- $P(phenilo)_2$), cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;
- A es
- i) un grupo puente seleccionado del grupo N, O, P, alcano C_1-C_6 , cicloalcano C_3-C_{10} , heterocicloalcano C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C_5-C_{14} y compuesto heteroaromático C_5-C_6 que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: alquilo C_1-C_4 , fenilo, F, Cl, Br, OH, OR^{27} , NH_2 , NHR^{27} o $N(R^{27})_2$.

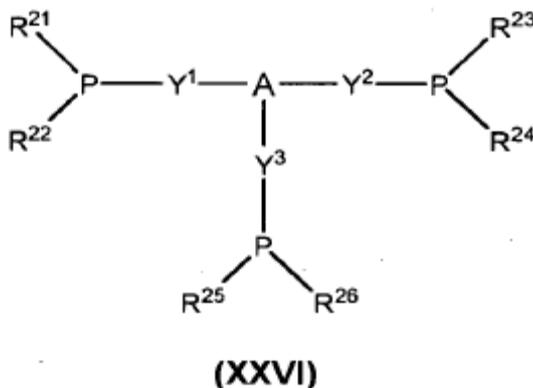
en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} ;
o

ii) un grupo puente de fórmula (XXII) o (XXIII):



- 5 m, q son independientemente entre sí 0, 1, 2, 3 o 4;
- R^{28}, R^{29} se seleccionan independientemente entre sí del grupo alquilo C_1-C_{10} , F, Cl, Br, OH, OR^{27} , NH_2 , NHR^{27} y $N(R^{27})_2$, en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} ;
- X^{11}, X^{12} son independientemente entre sí NH, O o S,
- 10 X^{13} es un enlace, NH, NR^{30} , O, S o $CR^{31}R^{32}$,
- R^{30} es alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;
- 15 R^{31}, R^{32} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , alcoxilo C_1-C_{10} , cicloalcoxilo C_3-C_{10} , heterociclilo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al 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 al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;
- 20 Y^1, Y^2 son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o por lo menos monosustituido, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, OR^{27} , CN, NH_2 , NHR^{27} , $N(R^{27})_2$ y alquilo C_1-C_{10} , en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} .
- 25

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



en la que

$R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}$ son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} , alquildifenilfosfina C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_{10} , heterociclo C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 y alquilo C_1-C_{10} ;

A es un grupo puente seleccionado del grupo N, P, alcano C_1-C_6 , cicloalcano C_3-C_{10} , heterocicloalcano C_3-C_{10} no sustituido o por lo menos monosustituido que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, compuesto aromático C_5-C_{14} y compuesto heteroaromático C_5-C_6 que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y S, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: alquilo C_1-C_4 , fenilo, F, Cl, Br, OH, OR^{27} , NH_2 , NHR^{27} o $N(R^{27})_2$, en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} ;

Y^1, Y^2, Y^3 son independientemente entre sí un enlace, metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno no sustituido o por lo menos monosustituido, seleccionándose los sustituyentes del grupo que se compone de: F, Cl, Br, OH, OR^{27} , CN, NH_2 , NHR^{27} , $N(R^{27})_2$ y alquilo C_1-C_{10} , en los que R^{27} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} y arilo C_5-C_{10} .

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

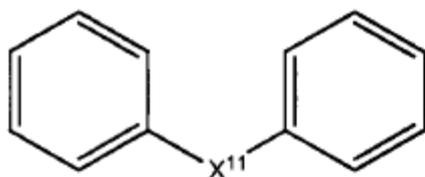
$R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ son independientemente entre sí metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, o mesitilo;

A es

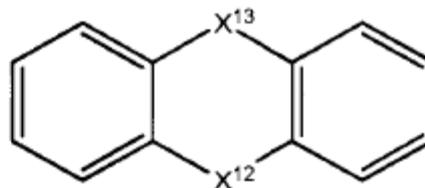
i) un grupo puente seleccionado del grupo metano, etano, propano, butano, ciclohexano, benceno, naftaleno y antraceno;

o

ii) un grupo puente de fórmula (XXVII) o (XXVIII):



(XXVII)



(XXVIII)

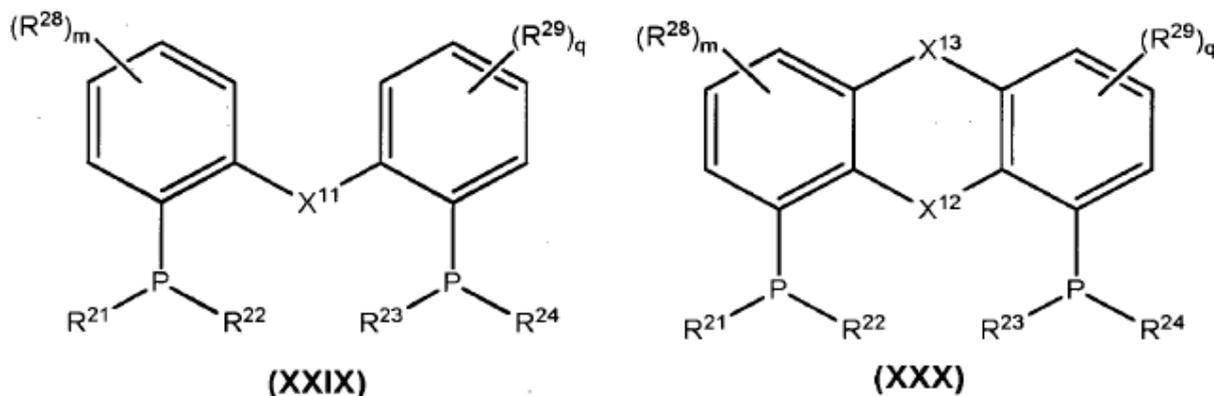
X^{11}, X^{12} son independientemente entre sí NH, O o S;

X^{13} es un enlace, NH, O, S o $CR^{31}R^{32}$,

R^{31}, R^{32} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10} no sustituido;

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 al menos un catalizador de complejo, que contiene al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos así como al menos un ligando donador de fósforo de fórmula general (XXIX) o (XXX),



en las que para m , q , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{28} , R^{29} , X^{11} , X^{12} y X^{13} son válidas las definiciones y preferencias expuestas anteriormente.

5 En una forma de realización especialmente preferida adicional el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de complejo, que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo rutenio e iridio así como al menos un ligando donador de fósforo seleccionado del grupo 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), 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), bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina y 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (Triphos).

10 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 al 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).

15 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 al 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).

20 En el contexto de la presente invención se entienden por alquilo C_1 - C_{10} grupos ramificados, no ramificados, saturados e insaturados. 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.

25 El grupo alquilo C_1 - C_{10} puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo F, Cl, Br, hidroxilo (OH), alcoxilo C_1 - C_{10} , ariloxilo C_5 - C_{10} , alquilariloxilo C_5 - C_{10} , heteroariloxilo C_5 - C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, oxo, cicloalquilo C_3 - C_{10} , fenilo, heteroarilo C_5 - C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, heterocíclico C_5 - C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, naftilo, amino, alquilamino C_1 - C_{10} , arilamino C_5 - C_{10} , heteroarilamino C_5 - C_{10} que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, dialquilamino C_1 - C_{10} , diarilamino C_{10} - C_{12} , alquilarilamino C_{10} - C_{20} , acilo C_1 - C_{10} , aciloxilo C_1 - C_{10} , NO_2 , carboxilo C_1 - C_{10} , carbamoilo, carboxamida, ciano, sulfonilo, sulfonilamino, sulfinilo, sulfinilamino, tiol, alquiltiol C_1 - C_{10} , ariltiol C_5 - C_{10} o alquilsulfonilo C_1 - C_{10} .

La definición anterior para alquilo C_1 - C_{10} es válida conforme al sentido para alquilo C_1 - C_{30} y para alcano C_1 - C_6 .

35 Por cicloalquilo C_3 - C_{10} se entienden en el presente caso grupos monocíclicos y policíclicos, saturados, insaturados. Ejemplos de cicloalquilo C_3 - C_{10} 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 C_1 - C_{10} .

La definición mencionada anteriormente para cicloalquilo C_3 - C_{10} es válida conforme al sentido para cicloalcano C_3 - C_{10} .

40 Los catalizadores homogéneos pueden generarse tanto directamente en su forma activa como a partir de etapas previas habituales con la adición de los ligandos correspondientes sólo en las condiciones de reacción. Etapas previas habituales son por ejemplo $[Ru(p\text{-cimen})Cl_2]_2$, $[Ru(\text{benceno})Cl_2]_n$, $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$, $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$

[Ru(COD)(alilo)], [RuCl₃*H₂O], [Ru(aceilacetato)₃], [Ru(DMSO)₄Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)Cl], [Ru(PPh₃)₃(CO)Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)₂], [Ru(PPh₃)₃Cl₂], [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(ciclopentadienil)(CO)₂], [Ir(pentametilciclopentadienil)(CO)₂], [Ir(PPh₃)₂(CO)(H)], [Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)], [Ir(PPh₃)₃(Cl)].

10 Aminación de alcohol (etapa (a))

La aminación de alcohol en la etapa (a) tiene lugar mediante reacción homogéneamente catalizada de uno o varios eductos que contienen grupos hidroxilo con amoniaco en presencia al menos uno de los catalizadores de complejo descritos anteriormente.

15 Durante la reacción de aminación se hace reaccionar de acuerdo con la invención al menos un grupo hidroxilo (-OH) del educto con amoniaco para dar un grupo amino primario (-NH₂), formándose en cada caso un mol de agua de reacción por mol de grupo hidroxilo que ha reaccionado.

De este modo, durante la reacción de alcanolaminas, que presentan sólo un grupo hidroxilo, se forman las diaminas correspondientes. La reacción de monoaminoetanol lleva por lo tanto al 1,2-diaminoetano correspondiente.

20 En el caso de la reacción de eductos que presentan un grupo hidroxilo adicional (dioles), se hacen reaccionar en función de las condiciones de reacción con amoniaco para dar las diaminas o alcanolaminas primarias correspondientes. La reacción de 1,2-etilenglicol lleva por lo tanto al 1,2-diaminoetano o monoaminoetanol correspondiente.

25 En el caso de la reacción de eductos, que además de un grupo hidroxilo presentan dos grupos hidroxilo adicionales (trioles), se hacen reaccionar dos o tres grupos hidroxilo con amoniaco para dar las diaminas o triaminas primarias correspondientes. La formación de diaminas o triaminas puede controlarse a este respecto mediante la cantidad del amoniaco usado y mediante las condiciones de reacción. La reacción de glicerol lleva por lo tanto al 1,3-diaminopropanol correspondiente (1,3-diaminopropan-2-ol) o al 1,2,3-triaminopropano.

30 En el caso de la reacción de eductos, que además de un grupo hidroxilo presentan más de tres grupos hidroxilo adicionales (polioles), se hacen reaccionar dos, tres o más grupos hidroxilo con amoniaco para dar las diaminas, triaminas o poliaminas primarias correspondientes. La formación de las diaminas, triaminas o poliaminas primarias correspondientes puede controlarse a este respecto mediante la cantidad del amoniaco usado y mediante las condiciones de reacción.

35 Por homogéneamente catalizada se entiende en el contexto de la presente invención que la parte catalíticamente activa del catalizador de complejo se encuentra disuelta por lo menos en parte en el medio de reacción líquido. En una forma de realización preferida al menos el 90 % del catalizado de complejo usado en el procedimiento se encuentra disuelto en el medio de reacción líquido, más preferentemente al menos el 95 %, en particular preferentemente más del 99 %, con la mayor preferencia preferentemente el catalizador de complejo se encuentra completamente disuelto en el medio de reacción líquido (100 %), en cada caso con respecto a la cantidad total en el medio de reacción líquido.

40 La cantidad del 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 a la mezcla de reacción líquida total en el espacio de reacción.

La reacción en la etapa (a) 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.

45 La reacción se lleva a cabo en general a una presión total de 0,1 a 20 MPa de presión absoluta, que puede ser la presión propia del disolvente y del amoniaco 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 total hasta 15 MPa de presión absoluta, en particular preferentemente a una presión total de hasta 10 MPa de presión absoluta.

50 El agente de aminación (amoniaco) puede usarse con respecto a los grupos hidroxilo que va a aminarse en cantidades estequiométricas, subestequiométricas o superestequiométricas. En una forma de realización preferida se usa amoniaco con un exceso molar de 1,0 a 250 veces, preferentemente con un exceso molar de 1,5 a 100 veces, en particular con un exceso molar de 2 a 10 veces por mol en el educto de grupos hidroxilo. Son posibles también mayores excesos de amoniaco. El amoniaco puede añadirse en forma gaseosa, líquida o disuelto en un disolvente.

55

De acuerdo con la invención la reacción tiene lugar en presencia de al menos un disolvente no polar. A este respecto puede usarse un disolvente no polar o mezclas de dos o más disolventes no polares.

El disolvente no polar se selecciona por regla general de hidrocarburos saturados tal como hexano, heptano, octano y ciclohexano; éteres lineales y cíclicos tal como dietil éter, 1,4-dioxano, terc-butilmetil éter, alcohol terc-amílico, alcohol terc-butílico, diglima y 1,2-dimetoxietano e hidrocarburos aromáticos tal como benceno, tolueno, o-, m-, p-xileno y mesitileno así como mezclas de los mismos. Preferentemente se usan disolventes aromáticos, de manera especialmente preferente tolueno, o-, m-, p-xileno, mesitileno y mezclas de los mismos.

A este respecto se seleccionan disolventes no polares y catalizadores homogéneos de tal manera que el catalizador se enriquece en la fase no polar (B) obtenida después de la separación de fases en la etapa (b). Por enriquecido se entiende de acuerdo con la invención que el coeficiente de distribución de cantidades $V_{MK} = [\text{cantidad del catalizador disuelto en la fase no polar (B)}] / [\text{cantidad del catalizador disuelto en la fase de producto polar (A)}]$ es mayor que 1. Preferentemente V_{MK} es al menos 1,5, de manera especialmente preferente al menos 5.

En una forma de realización preferida se seleccionan disolvente no polar y catalizador homogéneo de tal manera que el catalizador se disuelve mejor en la fase no polar (B) obtenida después de la separación de fases en la etapa (b) que en la fase polar (A). La concentración de catalizador es entonces en la fase no polar (B) más alta que en la fase polar (A), es decir, que el coeficiente de distribución $V_{K1} = [\text{concentración del catalizador disuelto en la fase no polar (B)}] / [\text{concentración del catalizador disuelto en la fase de producto polar (A)}]$ es mayor que 1. Preferentemente V_K es al menos 1,5, de manera especialmente preferente al menos 5.

La elección del catalizador homogéneo y del disolvente no polar tiene lugar por regla general mediante un ensayo sencillo, en el que se determina experimentalmente el coeficiente de distribución V del catalizador seleccionado en las condiciones de procedimiento planificadas junto con el sustrato y el producto así como del disolvente polar. En particular, mediante la elección de los ligandos puede influirse de manera dirigida en la lipofilia del catalizador y por lo tanto en su solubilidad en fases no polares o polares.

Por regla general el disolvente no polar se selecciona de modo que el catalizador homogéneo se disuelve preferentemente en el mismo en comparación con el disolvente polar. Esto significa de acuerdo con la invención que el coeficiente de distribución $V_{K2} = [\text{concentración del catalizador en el disolvente no polar}] / [\text{concentración del catalizador en el disolvente polar}]$ es mayor que 1, preferentemente al menos 2 y especialmente se encuentra en preferentemente al menos 5. Además preferentemente V_{K2} es al menos 1,5.

Para la reacción en la fase líquida se conduce habitualmente amoniaco, el al menos un alcohol, el al menos un disolvente no polar junto con el catalizador de complejo a una cámara de reacción. La reacción puede llevarse a cabo en los dispositivos o reactores habituales, conocidos por el experto para reacciones líquido-gas, en las que el catalizador se encuentra disuelto de forma homogénea en la fase líquida. Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en principio todos los reactores que son adecuados en principio para reacciones gas/líquido a la temperatura dada y la presión dada. Reactores convencionales adecuados para sistemas de reacción gas-líquido y para sistemas de reacción líquido-líquido se indican 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 "Reactores for gas-liquid reactions". Como Ejemplos se mencionan reactores de tanque agitador, reactores tubulares o reactores de columnas de burbujas. La conducción de amoniaco, educto, disolvente no polar y catalizador de complejo puede tener lugar a este respecto de manera simultánea o por separado. La reacción puede llevarse a cabo a este respecto de manera discontinua en un modo de proceder por lotes o de manera continua, semicontinua con reintroducción o sin reintroducción. El tiempo de permanencia medio en el espacio de reacción asciende en general a de 15 minutos a 100 horas.

La mezcla de producto (P) contenida en la etapa (a) contiene el catalizador homogéneo, el producto de aminación, disolvente no polar, eductos sin reaccionar y dado el caso productos secundarios formados así como agua formada durante la aminación. Puede ser ventajoso también eliminar el agua formada durante la reacción de manera continua de la mezcla de reacción. El agua de reacción puede separarse directamente mediante destilación a partir de la mezcla de reacción o como azeótropo con la adición de un disolvente adecuado (agente de arrastre) y con el uso de un separador de agua, o mediante adición de sustancias auxiliares de extracción de agua.

En la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar una separación de fases de la mezcla de producto (P) contenida en la etapa (a), dado el caso después de disminución de temperatura y/o adición de al menos un disolvente polar, que presenta con el disolvente no polar usado en la etapa (a) una brecha de miscibilidad, con la obtención de al menos una fase de producto polar (A) y al menos una fase no polar (B) que contiene al menos una parte del catalizador usado y separación de la fase no polar (B).

Ambas fases (A) y (B) son fases líquidas, estando enriquecido el catalizador en la fase no polar (B) y encontrándose enriquecido el producto de aminación en la fase polar. "Enriquecido" con respecto al producto de aminación significa en el presente caso que el coeficiente de distribución de cantidades del producto de aminación $V_A = [\text{cantidad del producto de aminación en la fase polar (A)}] / [\text{cantidad del producto de aminación en la fase no polar (B)}]$ es mayor que 1, preferentemente al menos 1,5, de manera especialmente preferente al menos 5.

En una forma de realización preferida, el disolvente polar se selecciona de tal manera que el producto de aminación se disuelve mejor en la fase polar (A) obtenida después de la separación de fases en la etapa (b) que en la fase no polar (B). La concentración de producto de aminación es entonces en la fase polar (A) mayor que en la fase no polar (B), es decir que el coeficiente de distribución del producto de aminación $V_{A1} = [\text{concentración del producto de aminación en la fase polar (A)}] / [\text{concentración del producto de aminación en la fase no polar (B)}]$ es mayor que 1, preferentemente al menos 1,5, de manera especialmente preferente al menos 5.

En función de la elección de los componentes es posible que la mezcla de producto (P) después de la etapa (a) se encuentre líquida en una sola fase. En este caso puede conseguirse una separación de fases mediante enfriamiento y/o adición de uno o varios disolventes.

10 Como disolventes polares son adecuados por ejemplo agua, dimetilformamida, formamida, acetonitrilo, el o los alcoholes/alcanolaminas usados en la etapa (a) como eductos y mezclas de los mismos. Así mismo puede usarse también el producto como disolvente. Preferentemente se usa agua. El disolvente polar puede añadirse tanto ya antes de la mezcla de reacción o en la etapa (a) como después de la reacción en la etapa (b) además del agua de reacción generada durante la reacción.

15 El disolvente polar puede ajustarse de acuerdo con la invención de tal manera con el disolvente no polar y el producto de aminación generado, de tal manera que el producto de aminación se encuentra enriquecido en la fase polar (A). La elección del disolvente no polar y del disolvente polar tiene lugar en general mediante un ensayo sencillo, en el que se determina experimentalmente la solubilidad del producto deseado en las dos fases (A) y (B) en las condiciones de procedimiento planificadas.

20 Por regla general el disolvente polar se selecciona de modo que el producto de aminación se disuelve preferentemente en el mismo en comparación con el disolvente no polar usado. Esto significa de acuerdo con la invención que el coeficiente de distribución $V_{A2} = [\text{concentración producto de aminación en disolvente polar}] / [\text{concentración producto de aminación en disolvente no polar}]$ es mayor que 1, preferentemente es al menos 2 y de manera especialmente preferente al menos 5. Además preferentemente V_{A2} es al menos 1,5.

25 En el contexto de la presente invención pueden usarse en cada caso un disolvente o mezclas de 2 o más disolventes. Esto es válido para los disolventes no polares como los disolventes polares.

Como medida para la asignación de un disolvente al grupo de polar/no polar, puede recurrirse a la constante dieléctrica CD. Disolventes con CD superiores a aproximadamente 15 se consideran habitualmente polares (por ejemplo acetonitrilo presenta un CD de aproximadamente 37), disolventes con CD menor se consideran habitualmente no polares, por ejemplo la CD de benceno asciende a 2,28.

También en el caso de la mezcla de producto contenida en la etapa (a) se encuentra ya en dos fases, puede ser ventajosa la adición de disolvente polar, cuando de esta manera se consigue una distribución más favorable del catalizador y del producto de aminación en las dos fases (A) y (B). Esto mismo es válido para la disminución de temperatura.

35 La separación de fases de las dos fases (A) y (B) en la etapa (b) tiene lugar en general mediante separación de fases gravimétrica. Como recipiente de separación de fases puede servir el espacio de reacción, en el que ha tenido lugar la reacción de acuerdo con la etapa (a), por ejemplo un reactor. La separación de dos fases líquidas es en sí un procedimiento convencional, que es conocido por el experto. Métodos y procedimientos convencionales se describen por ejemplo en E. Müller et al., "Liquid-Liquid Extraction" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH-Verlag, 10.1002/14356007.603-06, capítulo 3, "Apparatus".

45 En la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención se reintroduce al menos una parte de la fase (B) separada en la etapa (b), dado el caso de acuerdo con una o varias etapas para la purificación tal como destilación de nuevo a la reacción en la etapa (a). A este respecto, la fase no polar separada total (B) puede reintroducirse, sin embargo puede ser útil también, para expulsar productos secundarios e impurezas indeseados una parte de la fase no polar del procedimiento, para evitar un enriquecimiento de componentes indeseados en el procedimiento.

50 Por regla general, también la fase polar contendrá por lo menos pequeñas cantidades del catalizador. En caso de que sea necesario reducir adicionalmente el porcentaje de catalizador en la fase polar (A), entonces éste puede extraerse con disolvente no polar. La extracción del catalizador puede llevarse a cabo en cualquier dispositivo adecuado, conocido por el experto, preferentemente en columnas de extracción de contracorriente, cascadas de mezcladora-sedimentador o combinaciones de aparatos de mezcladora-sedimentador con columnas de extracción. El extracto no polar que contiene el catalizador puede reintroducirse entonces dado el caso después de la eliminación de disolvente no polar en exceso mediante concentración de nuevo a la reacción de aminación en la etapa (a). Preferentemente como agente de extracción se usa el disolvente no polar usado en la etapa (a). La extracción del catalizador a partir de la fase de producto polar (B) puede llevarse a cabo antes o después de la separación del producto de aminación en la etapa (d). De acuerdo con una forma de realización preferida, el catalizador extraído se reintroduce por lo menos en parte a la reacción.

En la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa el producto de aminación de la fase de producto polar (A). De este modo, en la etapa (d) puede separarse el disolvente polar mediante destilación del producto de aminación y o bien reintroducirse al procedimiento o bien desecharse. El educto sin reaccionar (alcohol), amoniaco en exceso dado el caso presente o productos secundarios pueden eliminarse así mismo mediante destilación del producto de aminación. La separación térmica del disolvente polar tiene lugar de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto del estado de la técnica, preferentemente en un evaporador o en una unidad de destilación, que comprende evaporador y columna(s) que presenta habitualmente varios platos, un empaquetamiento o rellenos.

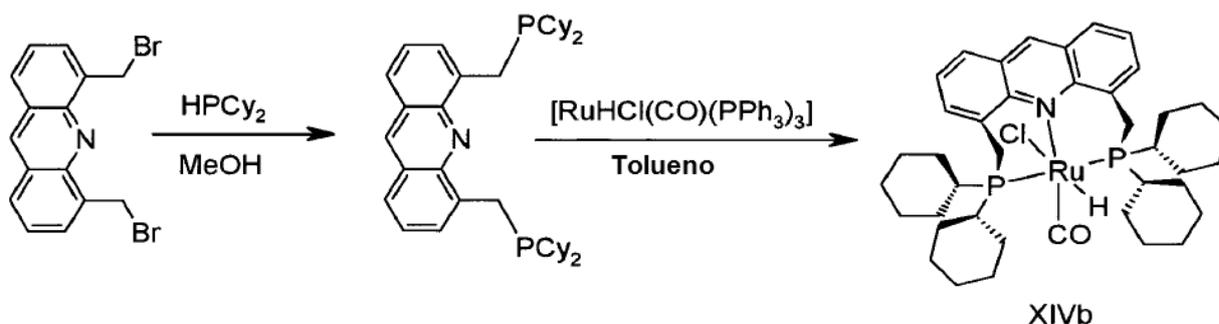
La adición de bases puede tener un efecto positivo sobre la formación de producto. Como bases adecuadas se mencionan en este caso hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, alcoholatos alcalinos, alcoholatos alcalinotérreos, carbonatos alcalinos y carbonatos alcalinotérreos, que pueden usarse en una cantidad de 0,01 a 100 equivalentes molares con respecto al catalizador de metal usado.

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 o complejo de catalizador XIVb (preparación, véase más adelante, pesada bajo atmósfera inerte), disolvente (en tal medida que el volumen de disolvente total asciende a 50 ml) y el alcohol que va a reaccionar se dispusieron previamente bajo atmósfera de Ar en un autoclave Parr de 160 ml (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 NH₃. 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 añadieron 5 o 50 ml de agua, obteniéndose dos fases líquidas, que se separan una de otra mediante separación de fases. Se analizó la mezcla de reacción por medio de CG (30 m RTX5 amina 0,32 mm 1,5 μm). El contenido de rutenio de la fase líquida respectiva se determinó mediante espectroscopía de adsorción atómica. Los resultados para la aminación de 1,4-butanodiol (Tabla 1), dietilenglicol (Tabla 2) y monoetilenglicol (Tabla 3) se indican a continuación:

Síntesis del complejo de catalizador XIVb



a) Síntesis de 4,5-bis(diciclohexilfosfinometil)acridina

Una solución de 4,5-bis(bromometil)acridina¹ (5,2 g, 14,2 mmol) y diciclohexilfosfina (8,18 g, 36,8 mmol) en 65 ml de metanol desgasificado, libre de agua se calentó durante 66 h hasta 50 °C bajo una atmósfera inerte de argón. Después de enfriamiento hasta temperatura ambiente se añadió trietilamina (5,72 g, 56,7 mmol) y se agitó durante 1 h. La evaporación del disolvente dio como resultado un sólido de color amarillo-blanco en aceite de color rojo. La extracción por medio de 3 x 40 ml de MTBE y concentración del filtrado dieron como resultado un aceite de color pardo rojizo (RMN de ¹H: mezcla de producto & HPCy₂). La absorción en poco MTBE caliente seguida de adición de metanol helado dio como resultado la precipitación de un sólido microcristalino, de color amarillo. El aislamiento y el secado a vacío dio como resultado 4,5-bis(diciclohexilfosfinometil)acridina (2,74 g, 33 %) sensible al aire como polvo de color amarillo. RMN de ¹H (360,63 MHz, tolueno-d8): δ [ppm] = 8,07 (s, 1 H, H9), 7,91 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,42 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,21 (dd, J = 8,3 Hz, J = 7,2 Hz, 2H, Ar-H), 3,89 (s.a., 4H, -CH₂-P), 1,96-1,85 (m, 8H, Cy-H), 1,77-1,54 (m, 20H, Cy-H), 1,26-1,07 (m, 16H, Cy-H). RMN de ³¹P{¹H} (145,98 MHz, tolueno-d8): δ [ppm] = 2,49 (s, -CH₂-P(Cy)₂).

b) Síntesis del complejo de catalizador XIVb

Se calentaron 4,5-bis(diciclohexilfosfinometil)acridina (1855 mg, 3,1 mmol) y $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (2678 mg, 2,81 mmol) durante 2 h en 80 ml de tolueno desgasificado hasta 70 °C. La solución de color pardo oscuro resultante se concentró hasta sequedad, se suspendió el residuo en 3 x 20 ml de hexano y se aisló mediante filtración. El secado a vacío dio como resultado el complejo Ru-PNP-Pincer XIVb (1603 mg, 75 %) como polvo de color pardo anaranjado. RMN de ^1H (360,63 MHz, tolueno- d_8): δ [ppm] = 8,06 (s, 1H, H9), 7,43 (d, J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,33 (d, J = 6,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,06-7,02 (m, 2H, Ar-H), 5,02 (d, J = 11,9 Hz, 2H, -CHH-PCy₂), 3,54 (d, J = 12,2 Hz, 2H, -CHH-PCy₂), 2,87 (s.a., 2H, -P(C_aH(CH₂)₅)₂), 2,54 (s.a., 2H, -P(C_bH(CH₂)₅)₂), 2,18 (s.a., 2H, Cy-H), 1,88-1,85 (m, 8H, Cy-H), 1,65 (s.a., 6H, Cy-H), 1,42-1,35 (m, 14H, Cy-H), 1,17-0,82 (m, 12H, Cy-H), - 16,29 (t, J = 19,1 Hz, 1H, Ru-H).

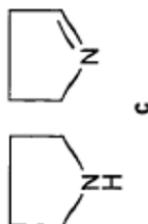
10 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (145,98 MHz, tolueno- d_8): δ [ppm] = 60,89 (s, -CH₂-P(Cy)₂).

¹ J. Chiron, J.P. Galy, Synlett, 2003, 15, 2349-2350.

² Instrucciones bibliográficas: Inorganic Syntheses 1974, 15, 48. Véase también: T. Joseph, S. S. Deshpande, S. B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, J. Mol. Cat. (A) 2003, 206, 13-21.

Tabla 1: Conversión de 1,4-Butanodiol

N ^{oa)}	T (°C)	Tiempo (h)	NH ₃ [Eq.] ^{e)}	Presión de reacción [bar]	Sal de metal	Metal [M] (% en moles) ^{f)}	Ligando [L] (% en moles)	Ligando [L] (% en moles) ^{f)}	V _{inh} (Ru) ^{g)}	V _K (Ru) ^{g)}	Conver-sión ^{b)}	Selectividad ^{c)}		
												a:	b:	c
1 ^{d)}	155	12	6	49	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ¹⁾	0,1	1,8	74,7	59,1	0,7	6,7	
2 ^{d)}	155	12	6	66 ^{h)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ¹⁾	0,1	3,2	61,8	78,0	0,6	5,4	
3 ^{d)}	155	12	6	45	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Xantphos ²⁾	0,1	1,4	35,0	81,8	0,0	6,4	
4 ^{d)}	155	60	6	61 ^{h)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos ¹⁾	0,2	11,5	1,7	99,5	8,2	62,3	
5 ^{d)}	155	60	6	61 ^{h)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ¹⁾	0,1	14,0	2,0	98,5	11,4	49,6	
6 ^{d)}	155	12	6	81 ^{l)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ¹⁾	0,1	10,0	1,4	10,5	0	0,9	
7 ^{d)}	180	12	6	89 ^{l)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ¹⁾	0,1	12,0	1,7	9,2	0	0,8	
8 ^{k)}	180	12	6	90 ^{l)}	Complejo de catalizador XIVb	0,1	-	-	3,5	3,6	74,8	2,1	41,0	
9 ^{d)}	155	12	6	41	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ¹⁾	0,1	2,1	66,3	62,1	0,5	5,8	
10 ^{d)}	155	12	6	41	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Xantphos ²⁾	0,1	1,6	34,3	79,6	0	4,9	
11 ^{d)}	155	12	6	41	Complejo de catalizador XIVb	0,1	-	-	1,1	63,0	71,8	9,3	17,3	
12 ^{d)}	155	12	6	61 ^{h)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Xantphos ²⁾	0,1	1,4	29,3	79,8	0	3,3	
13 ^{d)}	155	12	6	61 ^{h)}	[Ru(COD)metilallo ²⁾]	0,1	(Tetraphos) ¹⁾	0,1	1,3	10,9	33,2	0	0,6	
14 ^{d)}	155	12	6	55 ^{h)}	Complejo de catalizador XIVb	0,1	-	-	1,5	25	81	4,8	13,6	
15 ^{d)}	180	12	6	39 ^{h)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos ¹⁾	0,2	5,7	99,9	1,7	4,7	37,7	
16 ^{d)}	155	12	6	35	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	Triphos ¹⁾	0,2	1,8	75,5	60,4	0,7	20,5	



(continuación)

N ^{oa}	T (°C)	Tiempo (h)	NH ₃ [Eq.] ^e	Presión de reacción [bar]	Sal de metal	Metal [M] (% en moles) ^f	Ligando [L] (% en moles)	Ligando [L] (% en moles) ^f	V _{mK} (Ru) ^q	V _k (Ru) ^q	Conver-sión ^b	Selectividad ^e a: b: c
17 ^d	155	12	6	40	Complejo de catalizador XIVa	0,1			1,2		56,1	79,7 3 16,3
18 ^d	180	2	6	53	Complejo de catalizador XIVb	0,2			1,1		91,5	36,4 25,8 35,4
19 ^d	180	12	6	70 ⁿ	Complejo de catalizador XIVb	0,1			1,2		94,2	30,1 37,2 31,6
20 ^d	155	12	1,5	11	Complejo de catalizador XIVb	0,1			1,1		81,6	35,4 9 51
21 ^d	155	12	6	70 ⁿ	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,1	Triphos ^f	0,1	3,4		19,8	95,4 0 1,5
22 ^d	155	12	6	38	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	DPPEPP ^p	0,2	1,0		66,6	68,1 0,1 11
23 ^d	155	12	6	41	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,2	DPPEPP ^p	0,2	4,3		39,4	56,2 0 4,3
24 ^d	180	12	6	82 ⁿ	Complejo de catalizador XIVb	0,1			2,3		89,9	36,2 35,4 27,7

a) 50 ml de tolueno; tamaño de preparación: 25 mmol de 1,4-butanodiol,
b) evaluación por CG (% de superficie);
c) selectividad de producto determinada por CG;
d) El coeficiente de distribución de Ru se determinó mediante los contenidos en Ru medidos en 50 ml de disolvente orgánico y 5 ml de agua (adición tras el final de la reacción);
e) equivalentes molares de NH₃ por funcionalidad OH en el sustrato;
f) Triphos = 1,1,1-tris(difenilfosfino-metil)etano, CAS 22031-12-5;
g) Xantphos = 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno, CAS 161265-03-8;
h) 5 bar H₂ inyectado en frío;
i) 20 bar H₂ inyectado en frío;
j) 30 bar H₂ inyectado en frío;
k) El coeficiente de distribución de Ru se determinó mediante los contenidos en Ru medidos en 50 ml de disolvente orgánico y 50 ml de agua (adición tras el final de la reacción);
l) Tetraphos = tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina, CAS 23582-03-8,
m) 5 % en moles de agua por funcionalidad OH en el sustrato,
n) 10 bar H₂ inyectado en frío,
o) 0,2 % en moles de terc-butanolato de potasio,
p) Bis(2-difenilfosfino-etil)fenilfosfina, CAS: 23582-02-7
q) VmK = mRu (fase superior) / mRu (fase inferior); VK = cRu (fase superior) / cRu (fase inferior);
r) % en moles con respecto al número de funcionalidades OH en el sustrato

Tabla 2: Conversión de dietilenglicol

Nº ^{a)}	T (°C)	Tiempo (h)	Presión de reacción [bar]	Sal de metal	Metal [M] (% en moles) ⁿ⁾	Ligando [L]	Lig. (% en moles) ^{h)}	V _K (m (Ru) ^{e)}	V _K (c) (Ru) ^{e)}	Conver-sión ^{b)}	Selectividad ^{c)} a: b: c
1 ^{d)}	155	12	59 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1	Triphos ^{f)}	0,1	2,5		16,2	87,3 0,1 2,3
2 ^{d)}	135	12	37	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1			3,3		42,1	87,1 3,3 6,5
3 ^{d)}	155	12	43	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1			1,7		82,4	55,3 20,1 10,9
4 ^{d)}	180	12	87 ^{m)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,2	Triphos ^{f)}	0,2	15,6	2,3	24,1	93,0 1,2 5,3
5 ^{g)}	155	12	67 ^{l)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1			1,9	2,0	12,2	94,1 2,1 2,0
6 ^{g)}	155	12	82 ^{m)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1			5,9	6,1	4,2	93,3 0 2,1
7 ^{g)}	155	12	94 ⁿ⁾	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1			5,4	5,7	2,2	91,9 0 0
8 ^{g)}	155	12	43	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,1			1,9	2,0	79,6	57,6 22,4 12,8
9 ^{d)}	155	12	42,6	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,10	Xanthphos ⁱ⁾	0,10	1,1		27,7	67,1 0,2 5,26
10 ^{d),o)}	155	15	46,4	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,10			1,1		77,5	49,1 23,7 13,08
11 ^{d)}	155	12	41,8	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,10	Triphos ^{f)}	0,10	1,0		52,4	66,2 0,9 6,60
12 ^{d)}	155	12	61,2 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,10	Xanthphos ⁱ⁾	0,10	1,2		19,0	75,0 0,1 5,85
13 ^{d)}	155	12	57,1 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,10			1,3		29,4	87,0 6,7 3,58
14 ^{d)}	180	12	64,7	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,20	Triphos ^{f)}	0,20	2,0		97,6	26,4 13,4 53,98
15 ^{d),q)}	155	12	7,5	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] complejo de catalizador XIVb	0,10			1,4		85,9	18,4 7,5 41,55

(continuación)

N ^{oa}	T (°C)	Tiempo (h)	Presión de reacción [bar]	Sal de metal	Metal [M] (% en moles) ^h	Ligando [L]	Lig. (% en moles) ^h	V _k (m) (Ru) ^e	V _k (c) (Ru) ^e	Conversión ^{b)}	Selectividad ^{c)} a: b: c
16 ^{d)}	155	12	58,8	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,40	Triphos ^{f)}	0,40	1,1		64,7	65,2 1,3 17,97
17 ^{d)}	180	12	61,1 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos ^{f)}	0,20	1,7		93,0	43,7 11,6 38,76
18 ^{d)}	180	12	60,6 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,40	Triphos ^{f)}	0,40	2,4		95,3	38,0 9,8 48,00
19 ^{d)}	155	60	60,1 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos ^{f)}	0,20	6,0		86,1	52,4 6,9 35,35
20 ^{d)}	155	60	58,8 ^{k)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	Triphos ^{f)}	0,10	3,4		85,1	52,8 8,3 31,65
21 ^{d) p)}	155	12	42,2	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	DPPEPP ^{l)}	0,20	2,0		23,1	46,9 0,0 5,51
22 ^{d)}	180	12	75,6 ^{l)}	complejo de catalizador XIVb	0,10			2,3		86,1	35,7 47,2 13,77
23 ^{d)}	180	12	95,9 ^{m)}	complejo de catalizador XIVb	0,10			3,4		29,1	71,8 18,2 5,32
24 ^{d)}	180	12	79,7 ^{l)}	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos ^{f)}	0,20	6,4		54,1	83,5 3,3 11,96

a) 50 ml de tolueno; tamaño de preparación: 25 mmol de dietilenglicol, 6 equivalentes molares de NH₃ por funcionalidad OH en el sustrato (si no se indica lo contrario)

b) evaluación por CG (% de superficie);

c) selectividad de producto determinada por CG;

d) el coeficiente de distribución de Ru se determinó mediante los contenidos en Ru medidos en 50 ml de disolvente orgánico y 5 ml de agua (adición tras el final de la reacción);

e) V_mK = mRu (fase superior) / mRu (fase inferior); V_k = cRu (fase superior) / cRu (fase inferior);

f) Triphos = 1, 1, 1-tris(difenilfosfino-metil)etano, CAS 22031-12-5;

g) el coeficiente de distribución de Ru se determinó mediante los contenidos en Ru medidos en 50 ml de disolvente orgánico y 50 ml de agua (adición tras el final de la reacción);

h) % en moles con respecto al número de las funcionalidades OH en el sustrato;

i) Xantphos = 4, 5-bis(difenilfosfino)-9, 9-dimetilxanteno, CAS 161265-03-8;

j) bis(2-difenilfosfino-etil)fenilfosfina, CAS: 23582-02-7

k) 5 bar H₂ inyectado en frío;

l) 10 bar H₂ inyectado en frío

m) 20 bar H₂ inyectado en frío;

n) 30 bar H₂ inyectado en frío;

o) 5 % en moles de agua por funcionalidad OH en el sustrato;

p) 0,2 % en moles terc-butanolato de potasio;

q) sólo 1 equivalente molar de NH₃ por funcionalidad OH en el sustrato

Tabla 3: Conversión de MEG

N ^{o(a)}	T (°C)	Tiempo (h)	Presión de reacción [bar]	Otras condiciones ^{g)}	Sal de metal	Metal [M] (% en moles) ^{g)}	Ligando [L] ^{h)}	Lig. (% en moles) ^{g)}	V _K (m) (Ru) ^{d, e)}	V _K (c) (Ru) ^{d, f)}	Conversión ^{b)}	Selectividad ^{c)}		
												a:	b:	c
1	180	12	36		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	20,4	2,6	45,2	8,8	1,5	59,9
2	155	12	42		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	13,3	1,7	20,8	23,2	3,6	40,4
3	155	12	57		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	21,0	2,7	19,9	25,1	3,4	34,4
4	155	12	57		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,40	Triphos	0,40	14,4	1,8	34,3	19,9	2,8	15,3
5	180	12	48	1 % en moles de KOtBu	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	19,4	2,5	43,8	34,0	13,0	20,6
6	155	12	42	1 % en moles de KOtBu	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	9,3	1,2	20,0	50,5	11,1	6,9
7	180	12	47	5 bar H ₂ inyectar en frío	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	8,0	1,0	41,2	10,3	2,8	57,0
8	155	12	42	5 bar H ₂ inyectar en frío	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	19,9	2,6	21,6	22,2	3,5	33,9
9	180	12	51	5 % en moles de H ₂ O	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	11,9	1,5	39,3	11,1	3,01	54,6
10	155	12	40	5 % en moles de H ₂ O	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	17,7	2,3	19,6	21,7	3,1	33,5
11	155	60	57	5 bar H ₂ inyectar en frío	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,20	Triphos	0,20	63,9	8,2	57,6	14,0	5,4	62,1

(continuación)

N ^o a)	T (°C)	Tiempo (h)	Presión de reacción [bar]	Otras condiciones s g)	Sal de metal	Metal [M] (% en moles) ^{h)}	Ligando [L] ^{h)}	Lig. (% en moles) ^{g)}	V _k (m) (Ru) ^{d, e)}	V _k (c) (Ru) ^{d, f)}	Conversión ^{b)}	Selectividad ^{c)} a: b: c
12	155	60	57	5 bar H ₂ inyectar en frío	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	0,10	Triphos	0,10	24,9	3,2	35,0	15,7 7,1 63,6

a) 50 ml de tolueno; tamaño de preparación: 25 mmol de etilenglicol, 6 equivalentes molares de NH₃ por funcionalidad OH en el sustrato;
b) evaluación por CG (% de superficie);
c) selectividad de producto determinada por CG;
d) el coeficiente de distribución de Ru se determinó mediante los contenidos en Ru medidos en 50 ml de disolvente orgánico y 5 ml de agua;
e) $V_k(m) = m_{Ru}(\text{fase superior}) / m_{Ru}(\text{fase inferior})$;
f) $V_k(c) = C_{Ru}(\text{fase superior}) / C_{Ru}(\text{fase inferior})$;
g) % en moles con respecto al número de las funcionalidades OH en el sustrato
h) Triphos = 1, 1, 1-tris(difenilfosfino-metil)etano, CAS 22031-12-5;

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcoholes con amoniaco con eliminación de agua que comprende las etapas
- 5 (a) reacción bajo catálisis homogénea de una mezcla de reacción que contiene al menos un alcohol, amoniaco, al menos un disolvente no polar y al menos un catalizador que contiene al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica de los Elementos en la fase líquida, obteniéndose una mezcla de producto (P),
- 10 (b) separación de fases de la mezcla de productos (P) obtenida en la etapa (a) dado el caso después de disminución de temperatura, disminución de presión y/o adición de al menos un disolvente polar, que presenta una brecha de miscibilidad con el disolvente no polar, con la obtención de al menos una fase de producto polar (A) y al menos una fase no polar (B) que contiene al menos una parte del catalizador usado y separación de la fase no polar (B),
- (c) reintroducción de al menos una parte de la fase no polar (B) a la reacción en la etapa (a) y
- (d) separación del producto de aminación de la fase de producto polar (A),
- 15 seleccionándose el disolvente no polar usado en (a) y el catalizador usado en la etapa (a), de modo que el catalizador se enriquece en la fase no polar (B), presentando los alcoholes al menos un grupo alcohol primario o secundario y al menos un segundo grupo funcional seleccionado de grupo alcohol primario o secundario y grupo amino primario.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de las aminas primarias se trata de alcanolaminas, diaminas, triaminas o poliaminas.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los alcoholes presentan al menos un grupo alcohol primario o secundario.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en las etapas (a) y/o (b) se usa al menos un disolvente polar, que presenta una brecha de miscibilidad con el disolvente no polar, y en el que el producto de aminación se disuelve mejor que en el disolvente no polar.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el coeficiente de distribución de cantidades $V_{MX} = [\text{cantidad del catalizador disuelto en la fase no polar (B)}] / [\text{cantidad del catalizador disuelto en la fase de producto polar (A)}]$ es al menos 1,5.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el coeficiente de distribución de cantidades $V_{MA} = [\text{cantidad del producto de aminación en la fase polar (A)}] / [\text{cantidad del producto de aminación en la fase no polar (B)}]$ es al menos 1,5.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el al menos un disolvente polar se selecciona de agua, dimetilformamida, formamida, acetonitrilo, el alcohol usado en la etapa (a) y mezclas de los mismos.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el disolvente no polar se selecciona de hidrocarburos saturados tales como hexano, heptano, octano y ciclohexano; éteres lineales y cíclicos tales como dietil éter, 1,4-dioxano, terc-butilmetil éter, diglima y 1,2-dimetoxietano e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, o-, m-, p-xileno y mesitileno así como mezclas de los mismos.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** antes de la separación del producto de aminación en la etapa (d) se extrae el catalizador contenido en la fase de producto polar (B) con el disolvente no polar usado en la etapa (a).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el catalizador extraído se reintroduce por lo menos en parte a la reacción.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** en la etapa (d) se separa mediante destilación el producto de aminación del disolvente polar.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el catalizador contiene Ru y/o Ir.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el catalizador contiene al menos un ligando donador de fósforo.
- 50 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la reacción en la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 250 °C y a presiones de 0,1 a 20 MPa de presión absoluta.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la reacción en la etapa (a) tiene lugar con la adición de bases.