(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 616 427**

(51) Int. CI.:

C07F 9/50 (2006.01)
C07F 9/54 (2006.01)
C07F 9/58 (2006.01)
C07C 213/00 (2006.01)
C12C 11/02 (2006.01)
C07B 41/02 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2006 PCT/IB2006/051027**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2006 WO06106483**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2006 E 06727826 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 1868964**

(54) Título: **Hidrogenación de ésteres con complejos de ligandos de Ru/bidentados**

(30) Prioridad:

05.04.2005 WO PCT/IB2005/000938

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2017

(73) Titular/es:

FIRMENICH SA (100.0%)
1, ROUTE DES JEUNES P.O. BOX 239
1211 GENEVA 8, CH

(72) Inventor/es:

SAUDAN, LIONEL;
DUPAU, PHILIPPE;
RIEDHAUSER, JEAN-JACQUES y
WYSS, PATRICK

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Hidrogenación de ésteres con complejos de ligandos de Ru/bidentados

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la hidrogenación catalítica y, más particularmente, al uso de complejos de Ru con ligandos bidentados, en los procedimientos de hidrogenación para la reducción de ésteres o lactonas en el alcohol o diol correspondiente, respectivamente.

Técnica anterior

La reducción de un grupo funcional éster al alcohol correspondiente es una de las reacciones fundamentales en la química orgánica y se usa en un gran número de procedimientos químicos. En general, se conocen dos tipos principales de procedimientos para lograr tal transformación. Estos tipos de procedimientos son los siguientes:

a) procedimientos de hidruro, en los que se usa una sal de sililo o hidruro metálico, tal como $LiAlH_4$;
b) procedimientos de hidrogenación, en los que se usa hidrógeno molecular.

Desde un punto de vista práctico, los procedimientos de hidrogenación son más atractivos ya que pueden realizarse usando pequeñas cantidades de catalizador (típicamente 10 a 1000 ppm con relación al sustrato) y en presencia de cantidades pequeñas o incluso en ausencia de disolvente. Además, los procedimientos de hidrogenación no requieren el uso de hidruros altamente reactivos y costosos, y no producen cantidades importantes de residuos acuosos.

Uno de los elementos obligatorios y que caracterizan los procedimientos de hidrogenación es el catalizador o el sistema catalítico que se usa para activar el hidrógeno molecular en vista de la reducción. El desarrollo de los catalizadores útiles o sistemas catalíticos para la hidrogenación de un grupo funcional éster representa aún una necesidad importante en la química.

Entre los algunos catalizadores o sistemas catalíticos conocidos para realizar tales reducciones pueden citarse los complejos de rutenio/fosfina, obtenidos por la reacción de óxido de rutenio o precursor de carboxilato con un ligando de mono-, di- o trifosfina (un ejemplo del cual se describe por Elsevier y col., en Chem. Commun., 1998, 1367). En este tipo de complejo el metal de rutenio se coordina solamente por los ligandos “acac” y átomos de fosfina, limitando de esta manera la diversidad de la estructura del ligando y la esfera de coordinación alrededor del centro metálico. Como consecuencia de tan poca diversidad, no es fácil la adaptación de la actividad y el rendimiento del procedimiento de hidrogenación. Además, las condiciones experimentales requieren presiones (por lo menos 7-13 MPa) y temperaturas (120-180 °C) muy altas.

Por lo tanto, hay una necesidad para los procedimientos de hidrogenación usando los catalizadores o pre-catalizadores alternativos, que tienen preferentemente una diversidad mayor en las estructuras del ligando y las esferas de coordinación alrededor del centro metálico y que permiten el uso de condiciones experimentales más suaves.

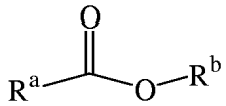
Descripción de la invención

Para superar los problemas mencionados anteriormente, la presente invención se refiere a los procedimientos para la reducción por hidrogenación, usando H_2 molecular, de un sustrato C_3-C_{70} que contiene uno o dos grupos funcionales ésteres o lactonas en el alcohol o diol correspondiente, caracterizado porque tal procedimiento se lleva a cabo en presencia de una base y por lo menos un catalizador o pre-catalizador en la forma de un complejo de rutenio de un ligando bidentado, en el que los grupos de coordinación consisten en un grupo amino o imino y un grupo fosfino.

La presente solicitud se dirige a un procedimiento para la reducción por hidrogenación, usando H_2 molecular, de un sustrato C_3-C_{70} que contiene uno o dos grupos funcionales ésteres o lactonas en el alcohol o diol correspondiente, caracterizado porque tal procedimiento se lleva a cabo en presencia de una base y por lo menos un complejo de fórmula $[Ru(L2)]_b(L')_aY_2]$ en la que L2 representa un ligando bidentado C4 - C40 en el que los grupos coordinantes consisten en un grupo amino o imino y un grupo fosfino; L’ representa una mono-fosfina C3 - C70 o una molécula de disolvente; b es 1 y a es 1 o 2 o b es 2 y a es 0; y cada Y representa, simultánea o independientemente, CO, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo BH4 o ALH4 o un radical alcoxi C1 - C6 o carboxílico.

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho grupo amino es un grupo amino primario (es decir, NH_2) o secundario (es decir, NH).

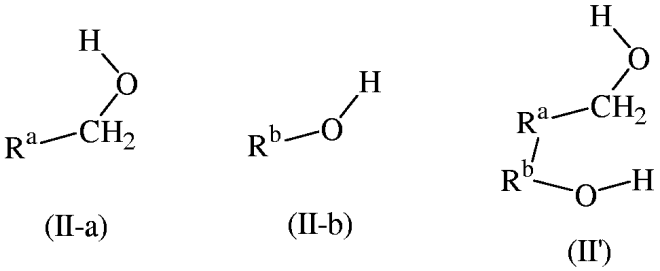
De acuerdo con una realización particular de la presente invención, el sustrato puede ser un compuesto de fórmula (I):



(I)

en la que R^a y R^b representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo o alquenilo aromático C_1-C_{30} lineal, ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido; o
R^a y R^b se unen entre sí y forman un grupo C_4-C_{20} saturado o insaturado, opcionalmente sustituido.

Los alcoholes correspondientes (es decir, (II-a) y (II-b)), o el diol correspondiente (II') del sustrato (I), son de fórmula



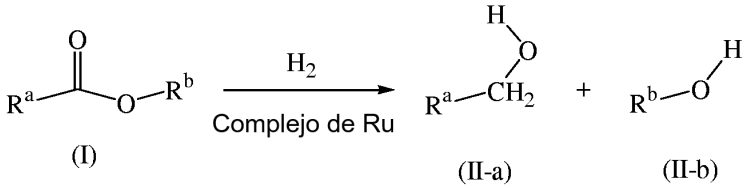
(II-a) (II-b) (II')

en la que R^a y R^b se definen como en la fórmula (I).

Un compuesto de fórmula (II) (es decir, II-a o II-b) se obtendrá en el caso donde R^a y R^b no se unan entre sí, mientras que un compuesto de fórmula (II') se obtendrá en el caso donde R^a y R^b se unan entre sí.

Se entiende que por "un grupo alquilo o alquenilo aromático lineal, ramificado o cíclico..." quiere decirse que R^a o R^b pueden estar en forma de, por ejemplo, un grupo alquilo lineal o también pueden estar en forma de una mezcla de dicho tipo de grupos, por ejemplo, un R^a específico puede comprender un alquilo lineal, un alquenilo ramificado, un alquilo (poli)cíclico y un radical arilo, a menos que se mencione una limitación específica a un solo tipo. De manera similar, en todas las realizaciones posteriores de la presente invención cuando se menciona un grupo que está en forma de más de un tipo de topología (por ejemplo, lineal, cíclica o ramificada) y/o insaturación (por ejemplo, alquilo, aromático o alquenilo) también se entiende un grupo que puede comprender radicales que tienen cualquiera de dichas topologías o insaturaciones, como se explicó anteriormente.

Una realización particular del procedimiento de la presente invención se muestra en el Esquema de reacción 1:



(I) (II-a) (II-b)

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el sustrato es un éster o lactona, que proporcionará un alcohol, o un diol, que es útil en la industria farmacéutica, agroquímica o de perfumería como un producto final o como un intermedio. El sustrato particularmente preferido es un éster o lactona, que proporcionará un alcohol o diol, que es útil en la industria de perfumería como un producto final o como un intermedio.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el sustrato es un compuesto C_5-C_{30} de fórmula (I) y en particular pueden citarse aquellos en los que R^a y R^b representan simultánea o independientemente un grupo alquilo o aromático C_1-C_{30} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, o un grupo alquenilo C_5-C_{30} cíclico opcionalmente sustituido; o R^a y R^b se unen entre sí para formar un grupo C_4-C_{20} lineal saturado o insaturado, ramificado, mono-, di- o tricíclico, opcionalmente sustituido.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención el sustrato es un compuesto C_5-C_{20} de fórmula (I), en el que R^a y R^b representan simultánea o independientemente un grupo alquilo o aromático C_5-C_{18} lineal, ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido, o un grupo alquenilo C_5-C_{18} cíclico, opcionalmente sustituido; o R^a y R^b se unen entre sí y forman un grupo mono-, di- o tricíclico lineal, ramificado, saturado o insaturado C_4-C_{20}, opcionalmente sustituido.

Adicionalmente, de acuerdo con una realización adicional, cuando R^a y/o R^b representan un grupo alquenilo entonces el doble enlace carbono-carbono no es terminal y no está conjugado.

Los posibles sustituyentes de R^a y R^b son uno, dos o tres grupos halógeno, OR^c, NR^c_2 o R^c, en los que R^c es un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_2 halogenado, o un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} cíclico, lineal o ramificado, preferentemente un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_4 lineal o ramificado. Como otros posibles sustituyentes puede

citarse un grupo $COOR^c$, que también puede reducirse al alcohol correspondiente durante el procedimiento de la presente invención, de acuerdo con la cantidad molar de H_2 usado, como se conoce bien por un experto en la materia.

Los ejemplos no limitantes de sustratos son cinnamatos, sorbatos o salicilatos de alquilo, ésteres de alquilo de ácidos (grasos o no) naturales, Esclareolida, espirolactonas, éster alílico, diésteres de dialquilo, ésteres benzoicos (no)sustituidos y ésteres β-γ insaturados. En particular, el sustrato puede seleccionarse del grupo que consiste en Esclareolida, espirolactonas C_9-C_{15} y ésteres de alquilo C_1-C_4 del ácido 4-metil-6-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-hexenoico. También pueden citarse los ésteres de dialquilo de 1,4-dicarboxilato-ciclohexano, los ésteres de dialquilo C_{1-5} de los dicarboxilatos de alcandiilo C_{2-10}, ciclopropancarboxilatos de alquilo C_{1-5}, ésteres mono-, di- o tri-metoxibenzoicos.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza por el uso, como catalizador o pre-catalizador (en lo sucesivo en el presente documento denominado complejos a menos que se especifique lo contrario), de un complejo de rutenio como se describió anteriormente. El complejo puede estar en forma de una especie iónica o neutra.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el complejo de rutenio puede ser de fórmula general:

$$[Ru(L2)_b(L')_aY_2] \quad (1)$$

en la que L2 representa un ligando bidentado en el que los grupos de coordinación consisten en un grupo amino o imino y un grupo fosfino;
L' representa una mono-fosfina C_3-C_{70} (L1-P) o una molécula de disolvente (L1-S);
b es 1 y a es 1 o 2 o b es 2 y a es 0; y
cada Y representa, simultánea o independientemente, CO, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo hidroxilo, o un radical alcoxi C_1-C_6 o carboxílico. De manera alternativa, Y también puede representar un grupo BH_4 o AlH_4.

En una realización particular de la presente invención el ligando L2 puede ser un compuesto C_4-C_{40}.

En una realización particular de la presente invención, en la fórmula (1), cada Y representa, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno o cloro, un radical hidroxi, un radical alcoxi C_1 a C_6, tal como un radical metoxi, etoxi o isopropoxi, o un radical aciloxi C_1 a C_6, tal como un radical CH_3COO o CH_3CH_2COO. Más preferentemente, cada Y representa, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno o cloro, un radical metoxi, etoxi o isopropoxi o un radical CH_3COO o CH_3CH_2COO.

Y también puede ser un disolvente, el término “disolvente” tiene que entenderse de acuerdo con el significado habitual en la técnica e incluye los compuestos usados como diluyente en la preparación del complejo o durante el procedimiento de la presente invención, los ejemplos no limitantes son dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetilformamida, un alcohol, (por ejemplo, un alcohol C_1-C_4) o también THF, acetona, piridina o un éster C_3-C_8 o el sustrato del procedimiento de la presente invención.

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, pueden usarse como un complejo un compuesto de una de las fórmulas

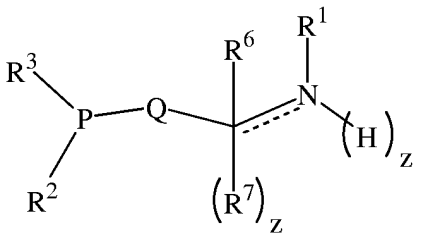
$$[Ru(L2)_2Y_2] \quad (2)$$

$$[Ru(L2)(L1\text{-}P)_c(L1\text{-}S)_{2-c'}Y_2] \quad (2')$$

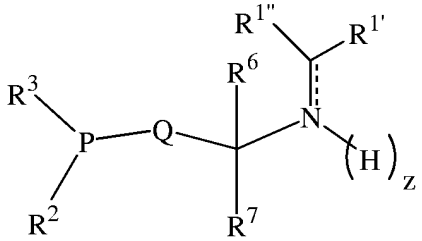
en las que L2 e Y tienen el significado indicado anteriormente, c es 1 o 2 y c' es 0, 1 o 2.

Los complejos de fórmula (2) representan una realización preferida de la presente invención.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente, el ligando bidentado L2 puede ser un compuesto de una de las fórmulas



(2-A)

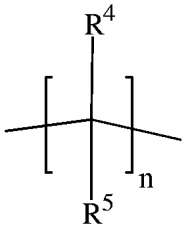


(2-A')

en las que la línea punteada indica un enlace sencillo o doble;

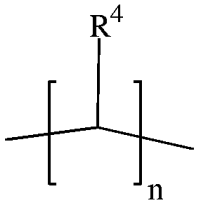
z es 0 o 1 cuando el enlace de carbono-nitrógeno con la línea punteada representa un enlace sencillo o doble, respectivamente;
R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido;
$R^{1'}$ y $R^{1''}$, cuando se toman separadamente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_9 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido; $R^{1'}$ o $R^{1''}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 12 átomos y que incluye el átomo de carbono al que se unen los grupos $R^{1'}$ y $R^{1''}$;
R^2 y R^3, cuando se toman separadamente, representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{2'}$ o $NR^{2'}R^{3'}$, siendo $R^{2'}$ y $R^{3'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8; los grupos R^2 y R^3, cuando se toman juntos, pueden formar un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 10 átomos y que incluye el átomo de fósforo al que los se unen los grupos R^2 y R^3;
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; R^6 y R^1 o R^6 y $R^{1''}$, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente uno o dos átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene de 5 a 10 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que el grupo R^6 o R^1 o $R^{1''}$ se unen, respectivamente; y
Q representa:

- un grupo de fórmula



(i)

en la que n es un número entero de 1 a 4, y
R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; dos grupos R^4 y/o R^5 distintos, tomados juntos, pueden formar un anillo C_5 a C_8 o aun hasta C_{10}, saturado, opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 o R^5 se une; o
- un grupo de fórmula



(ii)

en la que n es un número entero de 2 a 4, y
dos grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo aromático C_5 a C_8 o incluso hasta C_{10}, opcionalmente sustituido o un metalocendiilo C_5-C_{12} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se enlazan; o
tres grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen.

De acuerdo con una realización por “grupo o anillo aromático” se entiende un derivado de fenilo o naftilo.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, Q representa un radical alquileno C_2-C_5 lineal opcionalmente sustituido, un ferrocendiilo opcionalmente sustituido o un radical bifenildiilo o binaftildiilo opcionalmente sustituido.

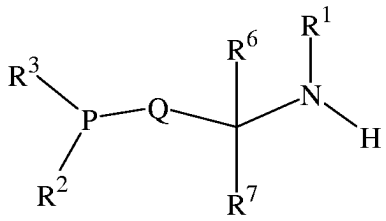
Los posibles sustituyentes de $R^{1'}$, $R^{1''}$ y R^1 a R^7 y Q son uno o dos grupos halógeno, alcoxi C_1 a C_{10} o

polialquilenglicoles, grupos de hidrocarburo halo- o perhalo, COOR, NR_2, amina cuaternaria o R, en donde R es un grupo alquilo C_1 a C_6 o un cicloalquilo C_5 a C_{12}, aralquilo (tal como bencilo, fenetilo, etc.,) o aromático, siendo el último también opcionalmente sustituido por uno, dos o tres grupos halógeno, sulfonatos o alquilo C_1-C_8, alcoxi, amino, nitro, sulfonatos, hidrocarburo halo- o perhalo o éster. Por “hidrocarburo halo- o perhalo” se entiende los grupos, tales como, por ejemplo, CF_3 o $CClH_2$.

De manera sorprendente, los ligandos de fórmula (2-A’) son nuevos, cuando la línea punteada representa un enlace doble y z es 0, con la excepción de 2-(difenilfosfino)-N-(fenilmetilen)-ciclohexanamina y son por lo tanto también un objeto de la presente invención.

Los complejos de acuerdo con la presente invención que tienen como ligando un compuesto de fórmula (2-A’), cuando la línea punteada representa un doble enlace y z es 0, también son nuevos, con la excepción de dicloro[[N(Z),1R,2R]-2-(difenilfosfino-κP)-N-(fenilmetilen)ciclohexanamin-κN](trifenilfosfin)-Rutenio y por lo tanto son también otro objeto de la presente invención.

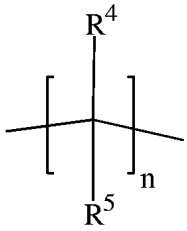
En una realización particular de la fórmula (2-A), L2 es un ligando N-P bidentado de fórmula general:



(2-B)

en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido;
R^2 y R^3 representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo fenilo o naftilo opcionalmente sustituido; o los grupos R^2 y R^3, tomados juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene 5, 6 o 7 átomos e incluye el átomo de fósforo al que se unen los grupos R^2 y R^3;
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, un anillo fenilo opcionalmente sustituido; R^6 y R^1, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente un átomo de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene 5 o 6 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que el grupo R^6 o R^1 se unen, respectivamente; y
Q representa:

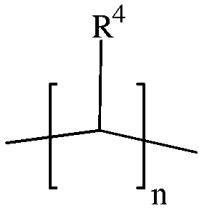
- un grupo de fórmula



(iii)

en la que n es un número entero de 2 o 3, y
R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, un anillo fenilo opcionalmente sustituido; o dos grupos R^4 y/o R^5 distintos, tomados juntos, forman un anillo saturado C_5 a C_{10} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de los grupos R^4 o R^5 se une; o

- un grupo de fórmula



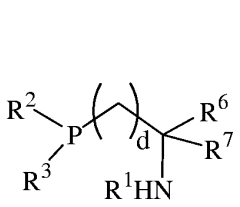
(iv)

en la que n es un número entero de 1 a 3, y
dos grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo aromático C_5 a C_{10} opcionalmente

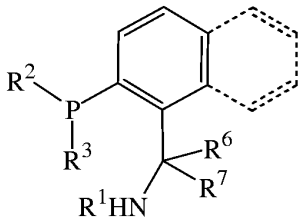
sustituido o un ferrocendiilo C_5-C_{12} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de los grupos R^4 se une; o
tres grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada grupo R^4 se une.

Los posibles sustituyentes de R^1 a R^7, en particular cuando dichos grupos son o contienen los grupos o radicales fenilo, son uno o dos grupos halógeno, CF_3 o alcoxi C_1 a C_5 o grupos polialquilenglicoles. Los grupos COOR, NR_2 o R, en donde R es un grupo alquilo C_1 a C_4 o un grupo cicloalquilo C_{5-6}, aralquilo o aromático, estando el último también opcionalmente sustituido como se definió anteriormente.

Una realización particular de la fórmula (2-B) se representa por la fórmula (2-C) o (2-D)



(2-C)

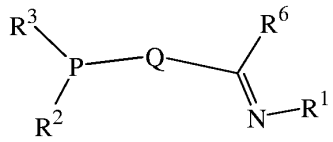


(2-D)

en las que las líneas punteadas en la fórmula (2-D) indican la presencia de un grupo fenilo o naftilo;
d representa 1 o 2;
R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado posiblemente sustituido;
R^2 y R^3 representan un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; y
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o R^6 y R^1, tomados juntos, forman un heterociclo saturado, opcionalmente sustituido y que contiene posiblemente un átomo de nitrógeno u oxígeno adicional, tal como una 2-pirrolidina, una 2-piperidina o una 2-morfolina.

Los posibles sustituyentes de R^1 a R^3, R^6 y R^7, en particular cuando dichos grupos son o contienen grupos o radicales fenilo, son uno o dos grupos halógeno, alcoxi C_1 a C_5 o polialquilenglicoles, COOR, NR_2 o R, en los que R es un alquilo C_1 a C_4, o un grupo cicloalquilo C_{5-6}, aralquilo o aromático, siendo el último también opcionalmente sustituido como se definió anteriormente.

En una realización alternativa, el ligando de fórmula (2-A) es un ligando N-P bidentado de fórmula general

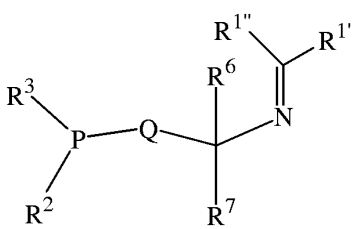


(2-E)

en la que R, R^1, R^2, R^3 se definen como para la fórmula (2-B) o (2-D);
R^6 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o R^6, cuando se toma junto con R^1, forma un heterociclo C_3-C_9 que contiene la función C=N, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente un átomo de nitrógeno u oxígeno adicional.

Los sustituyentes posibles de Q y R^1 a R^6, en particular cuando dichos grupos son o contienen los grupos o radicales fenilo, son uno o dos grupos halógeno, CF_3 o grupos alcoxi C_1 a C_5 o polialquilenglicoles, grupos alquilo C_1 a C_4 o cicloalquilo C_5 a C_{10}, aralquilo o fenilo, siendo el último también opcionalmente sustituido como se definió anteriormente.

De manera alternativa, puede usarse un complejo en el que el ligando de fórmula (2-A') es un ligando N-P bidentado de fórmula general



(2-E')

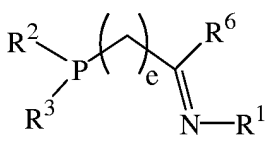
en la que R^2, R^3, R^6 y R^7 son como se definen para (2-B) o (2-D), Q se define como en la fórmula (2-B); y
$R^{1'}$ y $R^{1"}$, cuando se toman separadamente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o $R^{1'}$ o $R^{1"}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado opcionalmente sustituido, que tiene 5 a 7 átomos y que incluye el átomo de carbono al que los grupos $R^{1'}$ y $R^{1"}$ se unen; R^6 y $R^{1"}$, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente uno o dos átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene 5 o 6 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que el grupo R^6 o $R^{1"}$ se unen respectivamente.

De manera alternativa, todavía en dichas realizaciones, $R^{1'}$ y $R^{1"}$, cuando se toman separadamente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o $R^{1'}$ o $R^{1"}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado opcionalmente sustituido, que tiene 5 a 7 átomos y que incluye el átomo de carbono al que se unen dichos grupos $R^{1'}$ y $R^{1"}$.

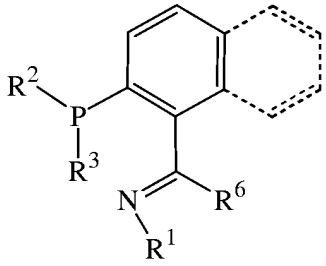
Los posibles sustituyentes de $R^{1'}$, $R^{1"}$, R^2, R^3, Q, R^6 y R^7, en particular cuando estos grupos son o contienen grupos o radicales fenilo, son uno o dos grupos halógeno, CF_3 o alcoxi C_1 a C_5 o grupos polialquilenglicoles, grupos alquilo C_1 a C_4 o cicloalquilo C_5 a C_{10}, grupos aralquilo o fenilo, siendo el último opcionalmente sustituido como se definió anteriormente.

Se entiende que, en cualquiera de las realizaciones anteriores, dicho ferrocendiilo, así como el metalocendiilo mencionado anteriormente, puede estar en forma de un ferrocen-1,1'-diilo o de un ferrocen-1,2-diilo.

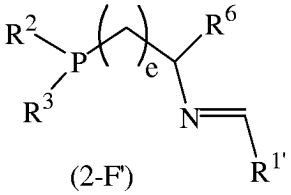
Una realización particular de la fórmula (2-E) es un ligando de fórmula (2-F), (2-F'), (2-G) o (2-G')



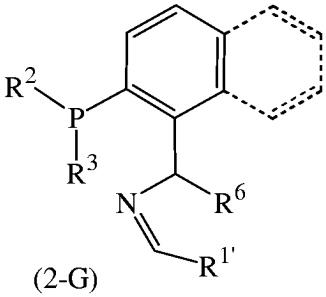
(2-F)



(2-G)



(2-F')



(2-G)

en las que las líneas punteadas en la fórmula (2-G) o (2-G') indican la presencia de un grupo fenilo o naftilo; e representa 1 o 2 y en particular 1;
R^1, R^2, R^3 se definen como en la fórmula (2-E), $R^{1'}$ se define como R^1 en la fórmula (2-E); y R^6 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o R^6, cuando se toma junto con R^1, forma un heterociclo C_3-C_9 que contiene la función C=N opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente un nitrógeno o un átomo de oxígeno adicional, tal como un grupo 2-piridilo, 1-oxazolinilo, 2-imidazolilo o 2-isoquinolinilo.

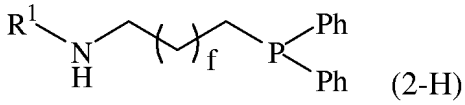
Los posibles sustituyentes de R^1 a R^3 y R^6, en particular cuando dichos grupos son o contienen grupos o radicales fenilo, son uno o dos grupos halógeno, alcoxi C_1 a C_5 o grupos polialquilenglicoles, grupos alquilo C_1 a C_4 o cicloalquilo C_5 a C_{10}, aralquilo o fenilo, siendo el último opcionalmente sustituido como se definió anteriormente.

En todas las realizaciones anteriores cuando se dice que "R^2 y R^3, cuando se toman juntos, pueden formar un anillo saturado o insaturado...", puede citarse un ejemplo trivial de tal tipo de R^2 y R^3 tomados juntos: grupo difenilo o dinaftilo (que formará un anillo de 5 átomos insaturado) o un grupo $-(CH_2)_5-$ (que formará un anillo saturado de 6 átomos).

Adicionalmente, en todas las realizaciones anteriores, un modo de realización particularmente apreciado es el uno donde los grupos R^2 y R^3 son grupos aromáticos opcionalmente sustituidos.

En una realización particular de la presente invención el ligando L' puede ser preferentemente una mono-fosfina C_3-C_{30}, y en particular de fórmula PR^d_3, en la que R^d es un grupo C_1-C_{12}, tal como un grupo alquilo, alcoxi o ariloxi lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo fenilo, difenilo o naftilo o di-naftilo sustituido o insustituido, o un solvente, tal como THF, acetona, piridina, un éster C_3-C_8 o un alcohol C_1-C_4. Los posibles sustituyentes son aquellos citados anteriormente para L2.

Los procedimientos de la presente invención son particularmente atractivos cuando se usan complejos de (2) $[Ru(L2)_2Y_2]$ en los que Y representa H o Cl y L2 representa un ligando de fórmula (2-H)



(2-H)

en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Ph es un radical fenilo.

Los ligandos descritos anteriormente pueden obtenerse aplicando los procedimientos generales convencionales que son bien conocidos en el estado de la técnica y por una persona experta en la materia. Por lo tanto, su preparación no requiere una descripción específica. Por ejemplo, puede consultarse el documento WO 02/22526.

De una manera general, los complejos de fórmula (1) pueden prepararse y aislarse antes de su uso en el procedimiento de acuerdo con los procedimientos generales descritos en la bibliografía. Un procedimiento se describe en el Ejemplo.

Además, los complejos pueden prepararse *in situ*, por varios procedimientos, en el medio de hidrogenación, sin aislamiento o purificación, justo antes de su uso.

Uno de los procedimientos posibles para preparar de manera ventajosa *in situ* un complejo de fórmula (1) consiste en hacer reaccionar un complejo de Ru apropiado de la fórmula [Ru("dieno")("alilo")$_2$], en la que "dieno" representa un hidrocarburo cíclico o lineal que contiene dos dobles enlaces carbono-carbono, conjugados o no, tal como, por ejemplo 1,5-ciclooctadieno (COD) o norbornadieno y "alilo" representa un radical de hidrocarburo C_3 a C_8 lineal o ramificado que contiene un enlace doble carbono-carbono, tal como metilalilo o alilo, con un ácido de no coordinación, tal como $HBF_4 \cdot Et_2O$, y después tratando la solución resultante con la cantidad requerida de un ligando L2, y si es necesario del ligando L', tal como se definió anteriormente, para dar una solución de un catalizador de acuerdo con la fórmula (1). Adicionalmente, la mezcla de esta manera obtenida también puede tratarse con una base en presencia de un alcohol primario o secundario. Además, los complejos de fórmula (I) pueden prepararse haciendo reaccionar un complejo de Ru apropiado, tal como $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, $[RuCl_2(cod)]$ o $[RuCl_2(areno)]_2$ con la cantidad requerida de un ligando L2, y si es necesario del ligando L', tal como se definió anteriormente (representando cod un ciclooctadieno y siendo areno, por ejemplo, un benceno o naftaleno).

También se entiende que el complejo de fórmula (I) también puede obtenerse *in situ* a partir de los complejos que tienen una fórmula similar o son catiónicos o aniónicos, por ejemplo, un complejo (I) en el que Y tiene otro significado o un complejo de fórmula $[Ru(L2)_2(solvente)_2](anión)_2$, en el que el anión es uno de no coordinación, que en presencia de, por ejemplo, un alcohol y una base, se convierten en un compuesto de fórmula (I).

Para llevar a cabo los procedimientos de la presente invención se requiere usar también una base. Dicha base puede ser el sustrato mismo, si éste es básico, un alcoholato correspondiente o cualquier base que tiene preferentemente una pK_a mayor de 11. De acuerdo con una realización particular de la presente invención la base puede tener una pK_a mayor de 14. Preferentemente, también se entiende que la base no reduce un sustrato de la fórmula (I). Como ejemplos no limitantes se pueden citar el siguiente tipo de base: alcoholato, hidróxidos, carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, fosfazenos, amidas, alox básico, siliconatos (es decir, derivados de silicio que tienen grupos SiO^- o $SiRO^-$), hidruros, tales como $NaBH_4$, NaH o KH.

Pueden citarse, como ejemplos no limitantes, carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como carbonato de cesio, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, amiduros $C_{1\text{-}10}$, fosfazeno $C_{10\text{-}26}$ o un alcoholato de fórmula $(R^{13}O)_2M$ o $R^{13}OM'$, en la que M es un metal alcalinotérreo, M' es un metal alcalino o un amonio $NR^{14}{}_4{}^+$, R^{13} representa hidrógeno o un radical alquilo C_1 a C_6 lineal o ramificado y R^{14} representa un radical alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado, tal como alcoholatos de sodio o potasio. Por supuesto, pueden usarse otras bases apropiadas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la base es un alcoholato alcalino de fórmula $R^{13}OM'$.

Como se mencionó anteriormente los procedimientos de la presente invención consisten en la hidrogenación de un sustrato usando un complejo de rutenio y una base. Un procedimiento típico implica la mezcla del sustrato con el complejo de rutenio, una base y opcionalmente un disolvente, y después tratar esta mezcla con hidrógeno molecular a una presión y temperatura elegidas.

Los complejos de la presente invención, un parámetro esencial del procedimiento, pueden añadirse al medio de reacción en un intervalo amplio de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, pueden citarse como valores de

concentración del complejo lo que varían de 50 ppm a 50000 ppm, con relación a la cantidad del sustrato. Preferentemente, la concentración del complejo estará comprendida entre 100 y 20000 ppm. No hace falta decir que la concentración óptima del complejo dependerá, como lo sabe la persona experta en la materia, de la naturaleza de éste último, de la naturaleza del sustrato y de la presión de H_2 usado durante el procedimiento, así como del tiempo de reacción deseado.

Las cantidades útiles de base, añadida a la mezcla de reacción, pueden estar comprendidas en un intervalo relativamente grande. Pueden citarse, como ejemplos no limitantes, intervalos entre 5 y 50000 equivalentes molares, con relación al complejo (por ejemplo, base/com = 5 a 50000), preferentemente 20 a 2000 e incluso más preferentemente entre 50 y 1000 equivalentes molares.

La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Cuando se requiere o se usa un disolvente por razones prácticas, entonces puede usarse cualquier disolvente común en las reacciones de hidrogenación para los fines de la presente invención. Los ejemplos no limitantes incluyen disolventes aromáticos, tales como tolueno o xileno, disolventes hidrocarburos, tales como hexano o ciclohexano, éteres tales como tetrahidrofurano o MTBE, disolventes polares, tales como alcoholes primarios o secundarios tales como isopropanol o etanol o mezclas de los mismos. La elección del disolvente es una función de la naturaleza del complejo y la persona experta en la materia también será capaz de seleccionar el disolvente más conveniente en cada caso para optimizar la reacción de hidrogenación.

En el procedimiento de hidrogenación de la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo a un presión de H_2 comprendida entre 10^5 Pa y $80x10^5$ Pa (1 a 80 bar) o incluso más si se desea. Nuevamente, una persona experta en la materia será capaz de ajustar la presión como función de la carga de catalizador y de la dilución del sustrato en el disolvente. Como ejemplos, pueden citarse las presiones típicas de 1 a $50x10^5$ Pa (1 a 50 bar).

La temperatura a la cual puede llevarse a cabo la hidrogenación está comprendida entre 0 °C y 120 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 50 °C y 100 °C. Por supuesto, una persona experta en la materia será capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y ebullición de los productos de partida y finales así como el tiempo de reacción o conversión deseado.

La presente invención se describirá ahora en detalle adicional a modo de los siguientes ejemplos, en los que las temperaturas se indican en grados centígrados y las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica.

Todos los procedimientos descritos en lo sucesivo se han llevado a cabo en una atmósfera inerte a menos que se establezca lo contrario. Las hidrogenaciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio abiertos colocados dentro de una autoclave de acero inoxidable. Se usó H_2 gaseoso (99,99990 %) como se recibió. Todos los sustratos y disolventes se destilaron de los agentes de secado apropiados en Ar. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker AM-400 (^1H a 400,1 MHz, ^{13}C a 100,6 MHz y ^{31}P a 161,9 MHz) y se midieron normalmente a 300 K, en $CDCl_3$ a menos que se indique lo contrario. Los desplazamientos químicos se listan en ppm.

Ejemplo 1

A) Preparación de los complejos $[RuCl_2(L\text{-}1)_n]$, $[RuCl_2(L\text{-}2)_2]$, $[RuCl_2(L\text{-}4)_2]$

a) Preparación del complejo dicloro bis[2-(difenilfosfino)etilamina] Rutenio ($[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$):

En argón, se cargó un matraz Schlenck de fondo redondo, equipado con una barra de agitación magnética con $RuCl_2(PPh_3)_3$ (418,6 mg, 0,436 mmol) y tolueno (6 ml). Después, en agitación, se añadió una solución de 2-(difenilfosfino)etilamina (201,6 mg, 0,879 mmol) en tolueno (3 ml), se añadió más tolueno (3 ml) para enjuagar. Después la solución marrón oscuro se calentó en un baño de aceite a 100 °C durante seis horas. La suspensión amarilla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró en argón. El sólido amarillo se enjuagó con tolueno hasta que el filtrado fue incoloro y después se secó al vacío. El complejo deseado (258,4 mg, 0,41 mmol, 94 %) después se recolectó como un sólido amarillo pálido. El análisis de $^{31}P\{^1H\}$-RMN mostró la presencia de dos especies, siendo la principal del complejo de *trans*-cloruro-*cis*-fósforo (75 %) y siendo la menor del complejo de *cis*-cloruro-*cis*-fósforo (25 %).
RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ (A) 7,24 (m, 4H), 7,16 (m, 8H), 7,07 (m, 8H), 3,78 (s a, 4H, NH_2), 3,22 (m, 4H), 2,70 (s a, 4H).
$^{13}C\{^1H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ (A) 137,1 (C arom), 133,9 (t, J = 5 Hz, CH arom), 129,2 (CH arom), 127,6 (t, J = 5 Hz, CH arom), 41,9 (CH_2), 33,3 (t, J = 13,5 Hz, CH_2).
$^{31}P\{^1H\}$-RMN (CD_2Cl_2): A (75 %) δ = 62,6 ppm (s); B (25 %) δ = 67,5 ppm (d, J = 32 Hz), 56,2 ppm (d, J = 32 Hz).

b) Preparación del complejo dicloro [2-(difenilfosfino)etilamina][trifenilfosfina] Rutenio ($[RuCl_2(L\text{-}1)(PPh_3)]$):

En argón, se cargó un matraz Schlenck de fondo redondo, equipado con una barra de agitación magnética con $RuCl_2(PPh_3)_3$ (20,0 g, 20,9 mmol) y THF (160 ml). Después, en agitación, se añadió 2-(difenilfosfino)etilamina pura (4,83 g, 21,1 mmol) durante cinco minutos. Luego, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. Durante este tiempo, la suspensión de rutenio oscura se disolvió rápidamente antes de precipitar nuevamente como un sólido rosa. La mezcla de reacción después se filtró en nitrógeno (filtrado oscuro). El sólido obtenido se lavó con THF (3 × 40ml) y después con MTBE. El sólido rosa después se secó al vacío durante la noche

para proporcionar el complejo de rutenio como un sólido rosa (14,0 g, 21 mmol). El análisis de $^{31}P\{^{1}H\}$-RMN mostró la presencia de varias especies de rutenio, y también mostró la presencia de trifenilfosfina libre liberada probablemente por el desprendimiento del producto en solución, ya que el sólido se lavó varias veces con THF.
$^{31}P\{^{1}H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = 59,96 (d, J = 30,7 Hz), 59,46 (t, J = 35,1 Hz), 58,51 (s), 44,64 (d, J = 30,7 Hz), 44,29 (d, J = 30,7 Hz), -4,84 (s, PPh_3 libre).

c) Preparación del complejo dicloro bis[3-(difenilfosfino)-1-propilamina] rutenio ([$RuCl_2$(L-2)$_2$]):

En argón, se cargó un matraz Schlenck de fondo redondo, equipado con una barra de agitación magnética con $RuCl_2(PPh_3)_3$ (1,028 g, 1,07 mmol) y con una solución de 3-(difenilfosfino)-1-propilamina (566,8 mg, 2,33 mmol) en tolueno (5 ml). Se añadió más tolueno (5 ml) para enjugar. Después la solución marrón oscuro se calentó en un baño de aceite a 100 °C durante 16 h. La suspensión anaranjada ladrillo resultante se enfrió a temperatura ambiente y se añadió a pentano (50 ml) con agitación. El sólido amarillo se colectó por filtración, se lavó con pentano (2 × 3 ml) y se secó al vacío para proporcionar el complejo deseado (672,6 mg, 1,02 mmol, 95 %) como un sólido amarillo mostaza. El análisis de $^{31}P\{^{1}H\}$-RMN mostró la presencia de dos especies.
RMN ^{1}H (CD_2Cl_2): δ (A) 7,19 (t, J = 7,2 Hz, 4H), 7,14 (m, 8H), 7,05 (t, J = 7,2 Hz, 8H), 3,28 (s a, 4H), 3,02 (s a, 4H), 2,66 (m, 4H), 2,0 (m, 4H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ (A) 138.4 (t, J = 19.2 Hz, C arom), 134,2 (t, J = 4,8 Hz, CH arom), 129,0 (CH arom), 127,5 (t, J = 4,8 Hz, CH arom), 41,3 (CH_2), 26,9 (t, J = 13,6 Hz, CH_2), 24,7 (CH_2).
$^{31}P\{^{1}H\}$-RMN (CD_2Cl_2): A (82 %) δ = 33,5 ppm (s); B (18 %) δ = 49,8 ppm (s).

d) Preparación del complejo dicloro bis-2-[2-(diisobutilfosfino)etil]piridina rutenio ([$RuCl_2$(L-4)$_2$]):

En argón, se cargó un matraz Schlenck de fondo redondo, equipado con una barra de agitación magnética con $RuCl_2(PPh_3)_3$ (535,2 mg, 0,56 mmol) y con una solución de 2-[2-(diisobutilfosfino)etil]piridina (306,5 mg, 1,22 mmol) en tolueno (3 ml). Se añadió más tolueno para enjuagar (2 × 1 ml). Después la solución marrón oscuro se calentó en un baño de aceite a 100 °C durante 6 h. La solución roja resultante se enfrió a temperatura ambiente, y el disolvente se retiró al vacío para dar un sólido anaranjado. El sólido se disolvió en CH_2Cl_2 (3 ml), se añadió MeOH (15 ml) y la solución se concentró al vacío hasta que se formó un precipitado amarillo. El sólido se recuperó por filtración, se lavó con MeOH (1 ml) y se secó al vacío para dar el complejo deseado (458,9 mg). El análisis de $^{31}P\{^{1}H\}$-RMN mostró la presencia de PPh_3 libre (44 % en peso). El sólido (425,8 mg) se disolvió en CH_2Cl_2 (10 ml) y la solución se añadió a una suspensión de CuCl (86,1 mg, 0,87 mmol) en CH_2Cl_2 (10 ml). Se añadió más CH_2Cl_2 (5 ml) para enjuagar. La solución se agitó durante 5 minutos y después el disolvente se retiró al vacío. El sólido resultante se trituró con una mezcla de hexano (25 ml)/CH_2Cl_2 (5 ml) y después se filtró sobre una almohadilla de Celite. La almohadilla se lavó adicionalmente con hexano/CH_2Cl_2 (5/1, 3 × 5 ml). El filtrado combinado se concentró al vacío hasta que se presentó la precipitación del sólido amarillo. El sólido se recuperó por filtración y se secó al vacío para dar el complejo deseado (152,1 mg, 0,22 mmol, 40 %) como un sólido amarillo, libre de trifenilfosfina.
RMN ^{1}H (CD_2Cl_2): δ 8,18 (d, J = 5,9 Hz, 1H), 7,69 (ddd, J = 1,5, 7,2, 7,7 Hz, 1H), 7,2 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,84 (ddd, J = 1,5, 5,9, 7,2 Hz, 1H), 4,5 (s a, 1H), 2,9 (s a, 1H), 2,5 (s a, 1H), 2,3 (s a, 2H), 2,1 (s a, 1H), 1,99 (s a, 1H), 1,68 (d a, J = 14 Hz, 2H), 1,55 (s a, 1H), 0,8-1,2 (m a, 12H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 167,6 (C arom), 158,5 (CH arom), 136,9 (CH arom), 124,2 (CH arom), 121,5 (CH arom), 40,0 (s a, CH_2), 36,6 (s a, CH_2), 33,2 (CH_2), 26,1 (CH_3), 25,7 (CH_3), 25,3 (CH), 19,7 (t, J = 10,4 Hz, CH_2).
$^{31}P\{^{1}H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = 40,2 ppm (s).

B) Preparación de ligandos de imino-fosfina (L-6 a L-10)

a) Preparación de N-[2-(difenilfosfino)etil]-N-[fenilmetilen]amina (L-6)

En argón, una solución de 2-difenilfosfino-etilamina (590,3 mg, 2,57 mmol) y benzaldehído (275,0 mg, 2,59 mmol) en etanol (15 ml) se calentó a 65 °C (baño de aceite) durante 4 h. Después, el disolvente se retiró al vacío para dar el producto deseado (>98 % por RMN ^{1}H) como un aceite incoloro que solidificó en reposo (733,9 mg, 2,31 mmol, 90 %).
RMN ^{1}H (CD_2Cl_2): δ 8,2 (s, 1H, CH=N), 7,68-7,62 (m, 2H), 7,49-7,43 (m, 4H), 7,4-7,28 (m, 9H), 3,71 (ddt, J = 1, 8, 9 Hz, 2H), 2,45 (t ap, J = 8 Hz, 2H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 161,3 (CH C=N), 139,2 (d, J = 12,9 Hz, C arom), 136,7 (C arom), 133,1 (d, J = 18,6 Hz, CH arom), 130,9 (CH arom), 128,91 (CH arom), 128,86 (CH arom), 128,8 (d, J = 6,5 Hz, CH arom), 128,4 (CH arom), 58,7 (d, J = 21 Hz, CH_2), 30,1 (d, J = 12,9 Hz, CH_2).
$^{31}P\{^{1}H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = -18,5 ppm (s).

b) Preparación de N-[(3,5-dimetilfenil)metilen]-N-[2-(difenilfosfino) etilamina (L-7)

En argón, una solución de 2-difenilfosfino-etilamina (652,2 mg, 2,84 mmol) y 3,5-dimetil-benzaldehído (387,4 mg, 2,89 mmol) en etanol (15 ml) se calentó a 65 °C (baño de aceite) durante 4 h. Después, el disolvente se retiró al vacío para dar el producto deseado (>98 % por RMN ^{1}H) como un aceite incoloro (993,2 mg, 2,8 mmol, cuantitativo).
RMN ^{1}H (CD_2Cl_2): δ 8,13 (s, 1H, CH=N), 7,48-7,42 (m, 4H), 7,35-7,29 (m, 6H), 7,25 (s, 2H), 7,04 (s, 1H), 3,68 (dq, J = 1,3, 7,7 Hz, 2H), 2,44 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 2,3 (s, 6H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 161,7 (CH C=N), 139,2 (d, J = 13,7 arom), 138,5 (C arom), 136,6 (C arom), 133,1 (d, J = 19,4 H

arom), 132,6 (CH arom), 128,9 (CH arom), 128,8 (d, J = 6,5 CH arom), 126,2 (CH arom), 58,7 (d, J = 21 Hz, CH_2), 30,2 (d, J = 12,9 Hz, CH_2), 21,2 (CH_3).
$^{31}P\{^1H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = -18,5 ppm (s).

c) Preparación de N-[ciclohexilmetilen]-N-[2-(difenilfosfino)etil]amina (L-8)

En argón, una solución de 2-difenilfosfino-etilamina (619,0 mg, 2,7 mmol) y ciclohexan carbaldehído (306,2 mg, 2,73 mmol) en etanol (15 ml) se calentó a 65 °C (baño de aceite) durante 4 h. Después, el disolvente se retiró al vacío para dar el producto deseado (>98 % por RMN ^1H) como un líquido incoloro (880,5 mg, 2,7 mmol, cuantitativo).
^1H-RMN (CD_2Cl_2): δ 7,47-7,39 (m, 5H), 7,35-7,28 (m, 6H), 3,42 (q, J = 8,2 Hz, 2H), 2,32 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 2,12-2,01 (m, 1H), 1,77-1,67 (m, 4H), 1,67-1,58 (m, 1H), 1,34-1,1 (5H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 169,2 (CH=N), 139,2 (d, J = 13,7 Hz, C arom), 133,1 (d, J = 19,4 Hz, CH arom), 128,9 (CH arom), 128,8 (d, J = 6,5 Hz, CH arom), 58,5 (d, J = 20,2 Hz, CH_2), 43,6 (CH), 30,2 (d, J = 12,1 Hz, CH_2), 29,9 (CH_2), 36,5 (CH_2), 25,9 (CH_2).
$^{31}P\{^1H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = -18,9 ppm (s).

d) Preparación de N-benciliden-N-[3-(difenilfosfino)propil]amina (L-9)

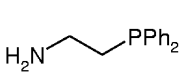
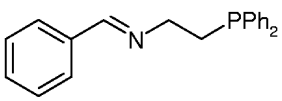
En argón, una solución de 3-difenilfosfino-propilamina (631,2 mg, 2,6 mmol) y benzaldehído (278,1 mg, 2,6 mmol) en etanol (15 ml) se calentó a 65 °C (baño de aceite) durante 4 h. Después, el disolvente se retiró al vacío para dar el producto deseado (>98 % por RMN ^1H) como un sólido blanco (822,3 mg, 2,5 mmol, 96%).
RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 8,24 (s, CH=N), 7,72-7,68 (m, 2H), 7,45-7,37 (m, 7H), 7,33-7,28 (m, 6H), 3,66 (dt, J = 1,0, 6,7 Hz, 2H), 2,13 (dd, J = 5,4, 7,9, 10,5 Hz, 2H), 1,85-1,75 (m, 2H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 161,3 (CH C=N), 139,9 (d, J = 13,7 Hz, C arom), 136,9 (C arom), 133,1 (d, J = 18,6 Hz, CH arom), 130,8 (CH arom), 128,9 (CH arom), 128,8 (CH arom), 128,7 (d, J = 6,5 Hz, CH arom), 128,4 (CH arom), 62,5 (d, J = 12,9 Hz, CH_2), 27,8 (d, J = 16,9 Hz, CH_2), 25,8 (d, J = 11,3 Hz, CH_2).
$^{31}P\{^1H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = -15,9 ppm (s).

e) Preparación de N-benciliden-N-[3-(diisobutilfosfino)propil]amina (L-10)

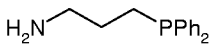
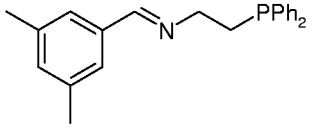
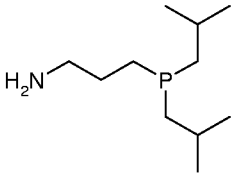
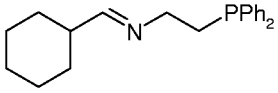
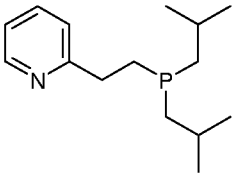
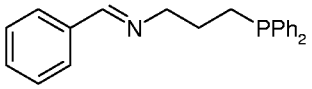
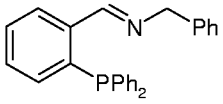
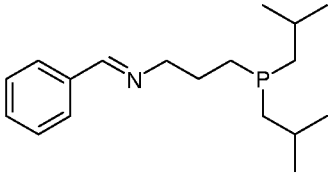
En argón, una solución de 3-diisobutilfosfino-propilamina (428,5 mg, 2,11 mmol) y benzaldehído (226,9 mg, 2,14 mmol) en etanol (15 ml) se calentó a 65 °C (baño de aceite) durante 4 h. Después, el solvente se retiró *al vacío* para dar el producto deseado (>98% por ^1H-RMN) como un líquido incoloro (614,1 mg, 2,1 mmol, cuantitativo).
RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 8,27 (s, 1H), 7,73-7,68 (m, 2H), 7,43-7,38 (m, 3H), 3,63 (t, J = 6,7 Hz, 2H), 1,82-1,74 (m, 2H), 1,73-1,64 (m, 2H), 1,41-1,37 (m, 2H), 1,35-1,22 (m, 4H), 0,98 (d, J = 6,7 Hz, 6H), 0,97 (d, J = 6,7 Hz, 6H).
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 160,9 (CH C=N), 136,9 (C arom), 130,7 (CH arom), 128,9 (CH arom), 128,3 (CH arom), 63,1 (d, J = 11,3 Hz, CH_2), 39,5 (d, J = 13,7 Hz, CH_2), 27,7 (d, J = 12,9 Hz, CH_2), 26,9 (d, J = 13,7 Hz, CH), 26,7 (d, J = 12,9 Hz, CH_2), 24,53 (d, J = 8,9 Hz, CH_3), 24,45 (d, J = 8,1 Hz, CH_3).
$^{31}P\{^1H\}$-RMN (CD_2Cl_2): δ = -39,6 ppm (s).

La estructura de los ligandos se informa en la Tabla 1:

Tabla 1: Estructura de los ligandos (L-1 a L-10) usada en los complejos de fórmula (1)

estructura	nombre	estructura	nombre
	L-1		L-6

(continuación)

estructura	nombre	estructura	nombre
	L-2		L-7
	L-3		L-8
	L-4		L-9
	L-5		L-10

Los ligandos L-1 y L-2 están disponibles en el mercado (*Fluka*). Los ligandos L-3 y L-4 se prepararon de acuerdo con Rautenstrauch, V. y col. en el documento WO 02/22526 A2.

C) Preparación de los complejos [$RuCl_2$(L-6 a L-10)$_2$]

Véase el ejemplo 2b) a continuación para la generación *in situ* de estos complejos.

Ejemplo 2

Hidrogenación catalítica de diversos ésteres usando los complejos de fórmula (1)

a) usando un complejo pre-formado

Una hidrogenación catalítica típica usando $RuCl_2$(L-1)$_2$ como pre-catalizador se describe a continuación con benzoato de metilo como sustrato:

En argón, se añadió una solución de benzoato de metilo (3,249 g, 24 mmol) en THF (2 ml) con una jeringa, seguido de más THF (2 × 1 ml), a un autoclave *Keim* equipado con un recubrimiento de vidrio que contiene [$RuCl_2$(L-1)$_2$] (7,5 mg, 0,012 mmol, 0,05 % en mol), NaOMe sólido (128,2 mg, 2,4 mmol, 10 % en mol) y THF (12,5 ml). El autoclave se presurizó con hidrógeno gaseoso a 5 MPa y se colocó en un baño de aceite de termostato ajustado a 100 °C. Después de 2 h 30 minutos, el autoclave se retiró del baño de aceite y se enfrió en un baño de agua fría. Después, la mezcla de reacción se diluyó con ácido cítrico al 10 % p/p (25 ml) y se extrajo con MTBE (100 ml). Las fases orgánicas se lavaron con NaCl saturado acuoso (3 × 50 ml). La cromatografía de gas después de la sililación mostró los siguientes productos: alcohol bencílico (97,5 %), ácido benzoico (2,5 %). Luego, la fase orgánica se lavó sucesivamente con KOH acuoso 1 M (50 ml) y NaCl saturado acuoso (3 × 50 ml) y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. La filtración y remoción del disolvente al vacío dio un líquido amarillo (3,486 g). La purificación por destilación *Kugelrohr* (130-140 °C/0,85 kPa) dio alcohol bencílico puro (2,081 g, 19 mmol, 80 %) como un líquido incoloro.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7,38-7,25 (m, 5H), 4,65 (s, 2H), 2,02 (s, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 140,9 (s), 128,6 (d), 127,6 (d), 126,9 (d), 62,3 (t).

b) usando un complejo formado in situ

Una hidrogenación catalítica típica usando $RuCl_2(L\text{-}6)_2$ formado *in situ* como pre-catalizador se describe a continuación para el benzoato de metilo como sustrato:

En argón, se añadió una solución de benzoato de metilo (2,729 g, 20 mmol) en THF (2 ml) con una jeringa, seguido de más THF (2 × 1 ml), a un autoclave *Keim* equipado con un recubrimiento de vidrio que contiene $[RuCl_2(para\text{-cimeno})]_2$ (6,9 mg, 0,01 mmol, 0,05 % en moles), el ligando L-6 (15,4 mg, 0,05 mmol, 0,24 % en moles), NaOMe sólido (106,2 mg, 2 mmol, 10 % en moles) y THF (6 ml). Después una solución de tridecano (338,1 mg, 1,83 mmol), como patrón interno, se añade en THF (2 ml), seguido de más THF (2 × 1 ml). El autoclave después se presurizó con hidrógeno gaseoso a 5 MPa y se colocó en un baño de aceite en termostato ajustado a 100 °C. Después de 1 h, el autoclave se retiró del baño de aceite y se enfrió en un baño de agua fría. Se extrajo una alícuota (0,3 ml) y se diluyó con MTBE (5 ml). La fase orgánica se lavó con NaCl saturado acuoso (5 ml), se filtró a través de *Celite* y se analizó. El rendimiento GC basado en el estándar interno dio el rendimiento del 81 % en alcohol bencílico.

Usando benzoato de metilo como un sustrato de ensayo se describieron diferentes complejos con los ligandos en la Tabla 1, las bases y el solvente se ensayaron usando estas condiciones. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Hidrogenación de benzoato de metilo usando $[RuCl_2(L)n]$

Ensayo	Complejo	Com/Base	Base	Disolvente	Conv.
1	$[RuCl_2(PPh_3)_3]$	4000/100000	NaOMe	THF	0
2	$[RuCl_2(Cym))_2]$	500/100000	NaOMe	THF	0
3	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	THF	0 [1)]
4	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	THF	86
5	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/10000	NaOMe	THF	97
6	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/100000	NaOMe	THF	98 [2)]
7	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	98(81) [3a)]
8	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/100000	NaOMe	THF	75 [4)]
9	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/100000	NaOMe	THF	93 [5)]
10	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	2000/100000	NaOMe	THF	32 [6)]
11	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	MTBE	87
12	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	Tolueno	87
13	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	^{i}PrOH	87
14	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	EtOH	87
15	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOMe	MeOH	20
16	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOEt	THF	83
17	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaO^{t}Bu	THF	96(85) [7)]
18	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	1000/1000000	NaOH	THF	49
19	$[RuCl_2(L\text{-}1)_2]$	5000/1000000	NaHMDS[8)]	THF	23 [9)]
20	$[RuCl_2(L\text{-}1)(PPh_3)]$	1000/1000000	NaOMe	THF	22
21	$[RuCl_2(L\text{-}2)_2]$	1000/1000000	NaOMe	THF	70
22	$[RuCl_2(L\text{-}2)_2]$	1000/100000	NaOMe	THF	54 [2)]
23	$[RuCl_2(L\text{-}3)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	6 [2)]
24	$[RuCl_2(L\text{-}4)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	7 [3)]
25	$[RuCl_2(L\text{-}5)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	31 [2)]
27	$[RuCl_2(L\text{-}6)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	81 [2)]
28	$[RuCl_2(L\text{-}7)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	91 [2)]
29	$[RuCl_2(L\text{-}8)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	82 [2)]
30	$[RuCl_2(L\text{-}9)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	11 [2)]

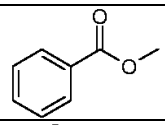
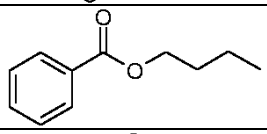
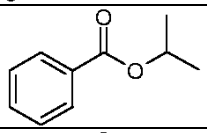
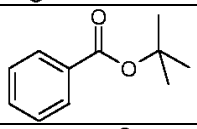
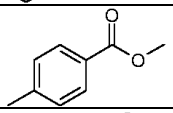
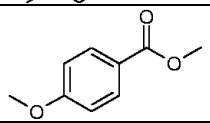
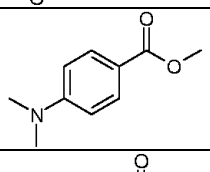
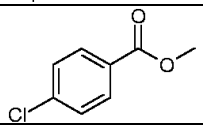
(continuación)

Ensayo	Complejo	Com/Base	Base	Disolvente	Conv.
31	$[RuCl_2(L\text{-}10)_2]$	500/100000	NaOMe	THF	8[2)]

Com/Base: relación molar en ppm con relación al sustrato.
Conv. = conversión (en %, analizado por GC) de benzoato de metilo en alcohol bencílico después de 1 hora.
Condiciones de reacción: H_2 gaseoso (5 MPa), 100 °C, disolvente (1,4 M).
[1)] Ensayo realizado en una atmósfera de argón.
[2)] Catalizador generado *in situ* con L (0,22 % en mol) y $[RuCl_2(Cym))_2]$ (0,05 % en mol). Se indica el rendimiento GC basado en el patrón interno.
[3)] Ensayo realizado durante 2 h 30 min; a) rendimiento aislado entre paréntesis; b) se indica el rendimiento GC basado en el patrón interno.
[4)] Ensayo realizado a 50 °C.
[5)] Ensayo realizado en H_2 gaseoso de 2 MPa.
[6)] Ensayo realizado en H_2 gaseoso de 1 MPa. Rendimiento GC basado en el patrón interno entre paréntesis.
[7)] Rendimiento aislado entre paréntesis.
[8)] NaHMDS: bis(trimetilsilil)amida sódica.
[9)] Ensayo realizado durante 2 horas.

Varios ésteres diferentes (véase la Tabla 3) se hidrogenaron en condiciones idénticas a las informadas en la Tabla 4 con $RuCl_2(L\text{-}1)_2$. Las condiciones de reacción fueron idénticas a las informadas anteriormente para el benzoato de metilo.

Tabla 3: Estructura y nombre de los sustratos usados

Sustrato	Estructura	Nombre
1		Benzoato de metilo
2		Benzoato de butilo
3		Benzoato de iso-propilo
4		Benzoato de ter-butilo
5		4-metilbenzoato de metilo
6		4-metoxibenzoato de metilo
7		4-(dimetilamino)benzoato de metilo
8		4-clorobenzoato de metilo

(continuación)

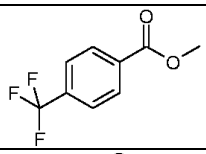
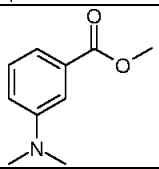
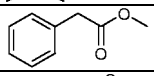
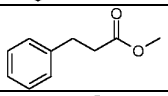
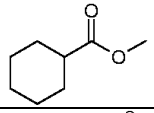
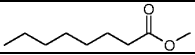
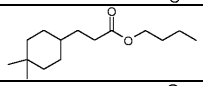
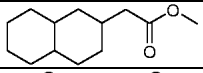
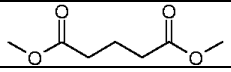
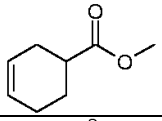
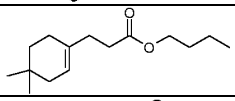
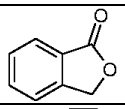
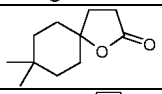
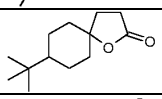
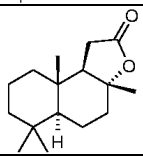
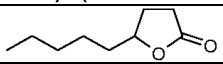
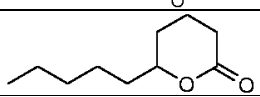
Sustrato	Estructura	Nombre
9		4-(trifluorometil)benzoato de metilo
10		3-(dimetilamino)benzoato de metilo
11		fenilacetato de metilo
12		3-fenilpropanoato de metilo
13		ciclohexancarboxilato de metilo
14		octanoato de metilo
15		3-(4,4-dimetilciclohexil) propanoato de butilo
16		perhidro-2-natilacetato de metilo
17		pentandioato de dimetilo
18		3-ciclohexen-1-carboxilato de metilo
19		3-(4,4-dimetil-1-ciclohexen-1-il) propanoato de butilo
20		3H-Benzo[c]furan-1-ona
21		8,8-dimetil-1-oxaspiro[4.5]decan-2-ona
22		8-ter-butil-1-oxa-espiro[4.5]decan-2-ona
23		8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdan-12-ona (*Sclareolide*)
24		5-pentil-dihidro-furan-2-ona
25		6-pentil-tetrahidro-piran-2-ona

Tabla 4: Resultados obtenidos usando las condiciones generales descritas anteriormente

Ensayo	Sustrato (Tabla 3)	Conversión (%)	Rendimiento aislado (%)
1	1	98	81
2	2	98	85
3	3	97	79
4	4	98	78
5	5	97	93
6	6	94	75
7	7	93	77 [1)]
8	8	88	67
9	9	72	45
10	10	99	92
11	11	98	82
12	12	56	37
13	13	94	82
14	14	86	75
15	15	56	45 [2)]
16	16	97	82 [3)]
17	17	94	72
18	18	71	59 [4)]
19	19	81	80 [1)]
20	19	93	90 [2)]
21	20	97	76
22	21	79	56 [4)]
23	22	75	68 [4)]
24	23	97	91 [5)]
25	24	98	91 [6)]
26	25	98	93 [6)]

Conversión: (en %, analizado por GC después de sililación) de éster a alcohol después de 2 h 30 minutos.
Condiciones de reacción: Sustrato (20 mmol), H_2 gaseoso (5 MPa), $RuCl_2(L\text{-}1)_2$ 0,05 % en mol, NaOMe 10 % en mol, THF (14 ml) a 100 °C durante 2 h 30 minutos.
[1)] Ejecución de reacción durante 4 h.
[2)] Ejecución de reacción con KOMe (10 % en mol) en THF durante 5 h a 100 °C con H_2 gaseoso (3 MPa).
[3)] Ejecución de reacción durante 6 h.
[4)] Ejecución de reacción con S/C = 1000 y S/B = 1 durante 1 h a 100 °C con H_2 gaseoso (5 MPa).
[5)] Ejecución de reacción con KOMe (10 % en mol) en tolueno durante 6 h a 100 °C con H_2 gaseoso (3 MPa).
[6)] Ejecución de reacción con KOMe (10 % en mol) en tolueno durante 4 h a 100 °C con H_2 gaseoso (5 MPa).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reducción por hidrogenación, usando H_2 molecular, de un sustrato C_3-C_{70} que contiene uno o dos grupos funcionales éster o lactona en el alcohol o diol correspondiente, **caracterizado porque** dicho procedimiento se lleva a cabo en presencia de una base y al menos un complejo de fórmula

$$[Ru(L2)_b(L')_aY_2] \quad (1)$$

en la que L2 representa un ligando bidentado C_4-C_{40}, en el que los grupos de coordinación consisten en un grupo amino o imino y un grupo fosfino;
L' representa una mono-fosfina C_3-C_{70} o una molécula de disolvente;
b es 1 y a es 1 o 2 o b es 2 y a es 0; y
cada Y representa, simultánea o independientemente, CO, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo BH_4
o ALH_4 o un radical alcoxi C_1-C_6 o carboxílico.

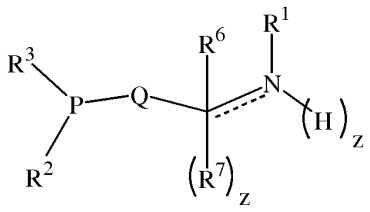
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho grupo amino es un grupo NH_2 o un grupo NH.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el complejo de rutenio es de fórmula

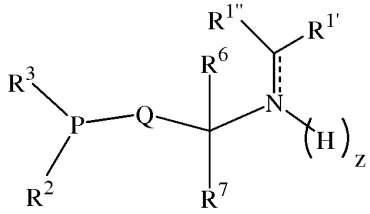
$$[Ru(L2)_2Y_2] \quad (2)$$

en la que L2 e Y tienen el significado indicado en la reivindicación 2.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** L2 es un compuesto de una de las fórmulas



(2-A)

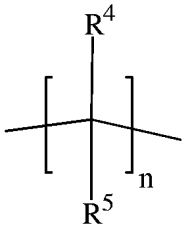


(2-A')

en las que la línea punteada indica un enlace sencillo o doble;

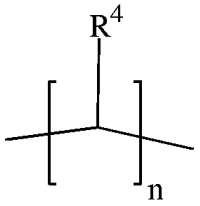
z es 0 o 1 cuando el enlace de carbono-nitrógeno con la línea punteada representa un enlace sencillo o doble, respectivamente;
R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido;
$R^{1'}$ y $R^{1''}$, cuando se toman separadamente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_9 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido; $R^{1'}$ o $R^{1''}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 12 átomos y que incluye el átomo de carbono al que se unen dichos grupos $R^{1'}$ y $R^{1''}$;
R^2 y R^3, cuando se toman separadamente, representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{2'}$ o $NR^{2'}R^{3'}$, siendo $R^{2'}$ y $R^{3'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8; los grupos R^2 y R^3, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 10 átomos y que incluye el átomo de fósforo al que se unen dichos grupos R^2 y R^3;
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; R^6 y R^1 o R^6 y $R^{1''}$, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente uno o dos átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene de 5 a 10 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que el grupo R^6 o R^1 o $R^{1''}$ se unen , respectivamente; y
Q representa:

- un grupo de fórmula



(i)

en la que n es un número entero de 1 a 4, y
R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; dos grupos R^4 y/o R^5 distintos, tomados juntos, pueden formar un anillo C_5 a C_{10}, saturado, opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 o R^5 se une; o
- un grupo de fórmula

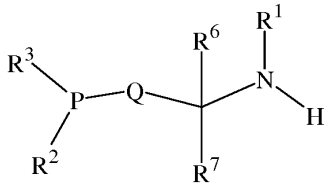


(ii)

en la que n es un número entero de 2 a 4, y
dos grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo aromático C_5 a C_8 opcionalmente sustituido o un metalocendiilo C_5-C_{12} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen; o
tres grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen;

y en la que los sustituyentes de $R^{1'}$, $R^{1''}$ y R^1 a R^7 y Q son uno o dos grupos halógeno, alcoxi C_1 a C_{10} o polialquilenglicoles, grupos de halo- o perhalo-hidrocarburo, COOR, NR_2, amina cuaternaria o R, en los que R es un grupo alquilo C_1 a C_6 o un cicloalquilo C_5 a C_{12}, aralquilo o aromático, estando el último también opcionalmente sustituido por uno, dos o tres grupos halógeno, sulfonatos o alquilo C_1-C_8, alcoxi, amino, nitro, sulfonatos, halo- o perhalo-hidrocarburo o éster.

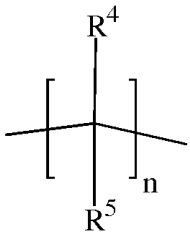
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** L2 es un ligando de fórmula



(2-B)

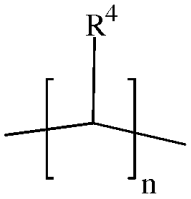
en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido;
R^2 y R^3 representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo fenilo o naftilo opcionalmente sustituido; o los grupos R^2 y R^3, tomados juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene 5, 6 o 7 átomos e incluye el átomo de fósforo al que se unen dichos grupos R^2 y R^3;
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, un anillo fenilo opcionalmente sustituido; R^6 y R^1, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente un átomo de nitrógeno u oxígeno adicional, que contiene 5 o 6 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que dichos grupo R^6 o R^1 se unen, respectivamente; y
Q representa:

- un grupo de fórmula:



(iii)

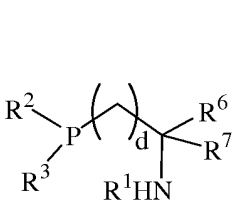
en la que n es un número entero de 2 o 3, y
R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, un anillo fenilo opcionalmente sustituido; o dos grupos R^4 y/o R^5 distintos, tomados juntos, forman un anillo saturado C_5 a C_{10} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 o R^5 se une; o
- un grupo de fórmula



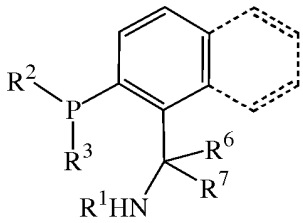
(iv)

en la que n es un número entero de 1 a 3, y
dos grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo aromático C_5 a C_{10} opcionalmente sustituido o un ferrocenodiilo C_5-C_{12} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen; o
tres grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** L2 es un ligando de fórmula (2-C) o (2-D)



(2-C)

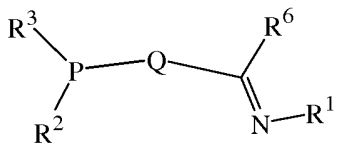


(2-D)

en las que las líneas punteadas en la fórmula (2-D) indican la presencia de un grupo fenilo o naftilo;

d representa 1 o 2;
R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado posiblemente sustituido;
R^2 y R^3 representan un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; y
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o R^6 y R^1, tomados juntos, forman un heterociclo saturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** L2 es un ligando de fórmula

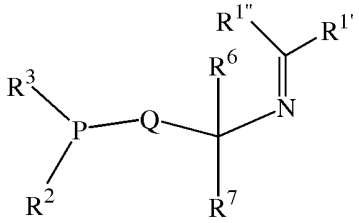


(2-E)

en la que Q, R^1, R^2, R^3 se definen como en la reivindicación 5;
R^6 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o R^6, cuando se toma junto con R^1, forma un heterociclo C_3-C_9 que contiene la función

C=N, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente un átomo de nitrógeno u oxígeno adicional.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** L2 es un ligando de fórmula

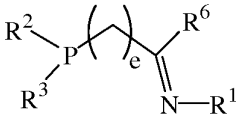


(2-E')

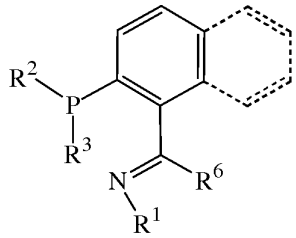
en la que Q, R^2, R^3, R^6 y R^7 son como se definen en reivindicación 5; y

$R^{1'}$ y $R^{1''}$, cuando se toman separadamente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o dichos $R^{1'}$ o $R^{1''}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado opcionalmente sustituido, que tiene 5 a 7 átomos y que incluye el átomo de carbono al que dichos grupos $R^{1'}$ y $R^{1''}$ se unen; R^6 y $R^{1''}$, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente uno o dos átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene 5 o 6 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que dicho grupo R^6 o $R^{1''}$ se unen respectivamente.

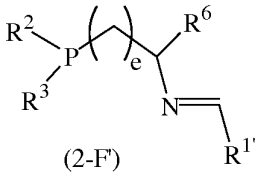
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** L2 es un ligando de fórmula (2-F), (2-F'), (2-G) o (2-G')



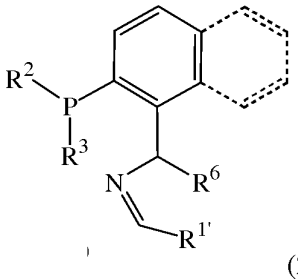
(2-F)



(2-G)



(2-F')



(2 - G')

en las que las líneas punteadas en la fórmula (2-G) o (2-G') indican la presencia de un grupo fenilo o naftilo; e representa 1 o 2;

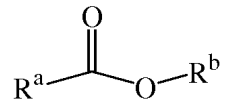
R^1, R^2, R^3 se definen como en la reivindicación 8, $R^{1'}$ se define como R^1 en la reivindicación 8; y

R^6 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o R^6, cuando se toma junto con R^1, forma un heterociclo C_3-C_9 que contiene la función C=N opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente un nitrógeno o un átomo de oxígeno adicional.

10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la base tiene una pK_a por encima de 14.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la base es un carbonato de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, amiduros C_{1-10}, fosfazeno C_{10-26} o un alcoholato de fórmula $(R^{13}O)_2M$ o $R^{13}OM'$, en la que M es un metal alcalinotérreo, M' es un metal alcalino o un amonio $NR^{14}{}_4^+$, R^{13} representa hidrógeno o un radical alquilo C_1 a C_6 lineal o ramificado y R^{14} representa un radical alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado.

12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el sustrato es un compuesto de fórmula (I):

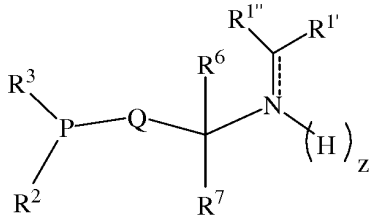


(I)

en la que R^a y R^b representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo o alquenilo aromático C_1-C_{30} lineal, ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido; o
R^a y R^b se unen entre sí y forman un grupo C_4-C_{20} saturado o insaturado, opcionalmente sustituido;
y en el que R^a y R^b son un grupo $COOR^c$, uno, dos o tres grupos halógeno, OR^c, NR^c_2 o R^c, en los que R^c es un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_2 halogenado, o un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} cíclico, lineal o ramificado.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el sustrato es un compuesto C_5-C_{30} de fórmula (I), en la que R^a y R^b representan simultánea o independientemente un grupo alquilo aromático C_1-C_{30} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, o un grupo alquenilo C_5-C_{30} cíclico opcionalmente sustituido; o R^a y R^b se unen entre sí para formar un grupo C_4-C_{20} lineal saturado o insaturado, mono-, di- o tricíclico, opcionalmente sustituido.

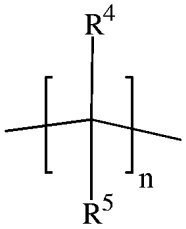
14. Un ligando de fórmula (2-A')



(2-A')

en la que la línea punteada representa un doble enlace y z es 0,
R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido;
$R^{1'}$ y $R^{1''}$, cuando se toman separadamente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_9 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido; dichos $R^{1'}$ o $R^{1''}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 12 átomos y que incluye el átomo de carbono al que se unen dichos grupos $R^{1'}$ y $R^{1''}$;
R^2 y R^3, cuando se toman separadamente, representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{2'}$ o $NR^{2'}R^{3'}$, siendo $R^{2'}$ y $R^{3'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8; los grupos R^2 y R^3, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 10 átomos y que incluye el átomo de fósforo al que se unen dichos grupos R^2 y R^3;
R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; R^6 y R^1 o R^6 y $R^{1''}$, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente uno o dos átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene de 5 a 10 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que el grupo R^6 o R^1 o $R^{1''}$ se unen, respectivamente; y
Q representa:

- un grupo de fórmula

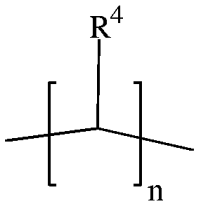


(i)

en la que n es un número entero de 1 a 4, y
R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o

cíclico; dos grupos R^4 y/o R^5 distintos, tomados juntos, pueden formar un anillo C_5 a C_8 saturado, opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 o R^5 se une; o

- un grupo de fórmula



(ii)

en la que n es un número entero de 2 a 4, y

dos grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo aromático C_5 a C_{10}, opcionalmente sustituido o un metalocendiilo C_5-C_{12} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen; o

tres grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen;

y en la que los sustituyentes de $R^{1'}$, $R^{1''}$ y R^1 a R^7 y Q son uno o dos grupos halógeno, alcoxi C_1 a C_{10} o polialquilenglicoles, grupos de halo- o perhalo-hidrocarburo, COOR, NR_2, amina cuaternaria o R, en los que R es un grupo alquilo C_1 a C_6 o un cicloalquilo C_5 a C_{12}, aralquilo o aromático, estando el último también opcionalmente sustituido por uno, dos o tres grupos halógeno, sulfonatos o alquilo C_1-C_8, alcoxi, amino, nitro, sulfonatos, halo- o perhalo-hidrocarburo o éster;

con la condición de que se excluya 2-(difenilfosfino)-N-(fenilmetilen)-ciclohexanamina.

15. Un complejo de fórmula (1)

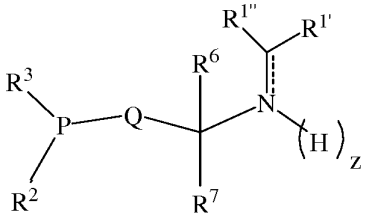
$$[Ru(L2)_b(L')_aY_2] \quad (1)$$

en la que L' representa una mono-fosfina C_3-C_{70} o una molécula de disolvente;

b es 1 y a es 1 o 2 o b es 2 y a es 0; y

cada Y representa, simultánea o independientemente, CO, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo BH_4 o ALH_4 o un radical alcoxi C_1-C_6 o carboxílico;

caracterizado porque L2 es un ligando de fórmula (2-A')



(2-A')

en la que la línea punteada representa un doble enlace y z es 0,

R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido;

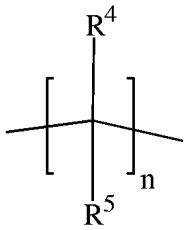
$R^{1'}$ y $R^{1''}$, cuando se toman separadamente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_9 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido; dichos $R^{1'}$ o $R^{1''}$, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 12 átomos y que incluye el átomo de carbono al que se unen dichos grupos $R^{1'}$ y $R^{1''}$;

R^2 y R^3, cuando se toman separadamente, representan, simultánea o independientemente, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8 lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6 a C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{2'}$ o $NR^{2'}R^{3'}$, siendo $R^{2'}$ y $R^{3'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_8; dichos grupos R^2 y R^3, cuando se toman juntos, forman un anillo saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que tiene de 5 a 10 átomos y que incluye el átomo de fósforo al que se unen dichos grupos R^2 y R^3;

R^6 y R^7 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; R^6 y R^1 o R^6 y $R^{1''}$, tomados juntos, pueden formar un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido y que contiene opcionalmente uno o dos átomos de nitrógeno u oxígeno adicionales, que contiene de 5 a 10 átomos y que incluye los átomos de carbono y el átomo de N al que el

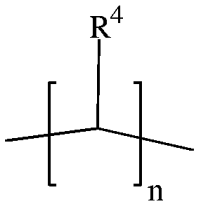
grupo R^6 o R^1 o $R^{1"}$ se unen, respectivamente; y
Q representa:

- un grupo de fórmula



(i)

en el que n es un número entero de 1 a 4, y
R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático C_6-C_{10} opcionalmente sustituido o un grupo $OR^{4'}$ o $NR^{4'}R^{5'}$, siendo $R^{4'}$ y $R^{5'}$ un grupo alquilo o alquenilo C_1 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; dos grupos R^4 y/o R^5 distintos, tomados juntos, pueden formar un anillo C_5 a C_8 saturado, opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 o R^5 se une; o
- un grupo de fórmula



(ii)

en el que n es un número entero de 2 a 4, y
dos grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo aromático C_5 a C_{10}, opcionalmente sustituido o un metalocendiilo C_5-C_{12} opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen; o
tres grupos R^4 adyacentes distintos, tomados juntos, forman un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido, que incluye los átomos de carbono a los que cada uno de dichos grupos R^4 se unen;

y en la que los sustituyentes de $R^{1'}$, $R^{1"}$ y R^1 a R^7 y Q son uno o dos grupos halógeno, alcoxi C_1 a C_{10} o polialquilenglicoles, grupos de halo- o perhalo-hidrocarburo, COOR, NR_2, amina cuaternaria o R, en los que R es un grupo alquilo C_1 a C_6 o un cicloalquilo C_5 a C_{12}, aralquilo o aromático, estando el último también opcionalmente sustituido por uno, dos o tres grupos halógeno, sulfonatos o alquilo C_1-C_8, alcoxi, amino, nitro, sulfonatos, halo- o perhalo-hidrocarburo o éster;
con la condición de que se excluya dicloro[[N(Z),1R,2R]-2-(difenilfosfino-κP)-N-(fenilmetilen)ciclohexanamin-κN](trifenilfosfin)-Rutenio.