

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 580**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2015 PCT/EP2015/054453**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132275**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2015 E 15707938 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3113879**

54 Título: **Catalizadores de rutenio -fenol para reacciones de hidrogenación por transferencia**

30 Prioridad:

05.03.2014 EP 14157826

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

23.07.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LIMBURG, CAROLIN y
PACIELLO, ROCCO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 676 580 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de rutenio -fenol para reacciones de hidrogenación por transferencia

- 5 La presente invención está dirigida a un catalizador que se puede obtener poniendo en contacto in situ un precursor de rutenio y un derivado de fenol. Además, la presente invención está dirigida al uso de dicho catalizador en reacciones de hidrogenación por transferencia. En particular, la presente invención está dirigida a un procedimiento para preparar mentona a partir de isopulegol.

10 **Antecedentes de la invención**

- 15 Los catalizadores de rutenio de hidrogenación por transferencia son conocidos en la literatura. Todos estos catalizadores de rutenio requieren ligandos específicos (por ejemplo, fosfina, ligandos de NHC, ligandos de bipyridina). El comportamiento de reciclaje de estos catalizadores de rutenio no es óptimo. Su actividad (frecuencia de rotación: TOF) disminuye con el aumento de los ciclos de reciclado y un alto número de rotación (TON) y, por lo tanto, no se puede lograr un ciclo de vida largo.

Por lo tanto, todavía se necesitan catalizadores de rutenio con características mejoradas. En particular, son muy deseables los catalizadores de rutenio que son fácilmente accesibles y con una larga vida útil.

- 20 Se han informado complejos de fenolato de rutenio en la literatura. La síntesis de complejos de fenoles de rutenio es descrita por Kondo et al. en *Organometallics* 2005, 24, 905-910. Se preparó un complejo de fenolato de rutenio haciendo reaccionar $Ru(\eta^6-COT)(dmfm)_2$ con fenol. El complejo resultante fue aislado.

- 25 Panichakul et al., *Organometallics* 2008, 27, 6390-6392 describe la síntesis de complejos de BINOLato de rutenio. Se prepararon dichos complejos de BINOLato haciendo reaccionar $[RuCl_2-p-cimeno]_2$ con BINOL y se aislaron. Un complejo de rutenio que puede obtenerse a partir de $[(p-cimeno)RuCl_2]_2$ y (R)-binol está excluido del alcance de los catalizadores de rutenio de la invención, como se indica por la exención de responsabilidad comprendida en la reivindicación respectiva.

- 30 Sin embargo, dichos complejos de fenolato de rutenio no son fácilmente accesibles ni se ha descrito su uso como catalizadores.

- 35 Koelle et al., *Organometallics* 1991, 10, 2573-2577 describe la síntesis y estructura de un aducto de bis(fenol) de $Cp^*Ru(\eta^5-oxociclohexadienilo)$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$). No se han descrito las propiedades catalíticas.

- Bhattacharya y col., *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1088-1096 describe la síntesis de complejos de tris (3,5-di-tert-butilquinona) de rutenio. Sus tendencias periódicas en la distribución de cargas han sido investigadas. No se han descrito las propiedades catalíticas.

- 40 Yildiz y col., *Asian Journal of Chemistry* 2009, 21 (5), 4047-4053 describe compuestos de complejo de Ru (III) de alizarina. Se investigó el uso de estos complejos como absorbentes de UV. Las propiedades catalíticas no han sido descritas.

- 45 Treibs y col., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1927, 60B, 2335-2341, describen la síntesis en fase gaseosa de mentona a partir de isopulegol usando un catalizador de cobre. Bajo estas condiciones, se han observado cantidades significativas de timol (35 %). Se obtuvo mentona como una mezcla no claramente identificada de L-mentona y D-isomentona. Los catalizadores, que pueden usarse para la deshidrogenación de mentol a mentona, conducen a la eliminación de agua del isopulegol.

- 50 Brunner et al., *Synthesis* 2003, 7, 1091-1099, describe complejos de rutenio semiintercalados neutros y catiónicos con ligandos base de Schiff quirales y su uso como catalizadores en una reacción de hidrogenación de transferencia enantioselectiva.

- 55 El problema a abordar por la presente invención es proporcionar un catalizador, adecuado para reacciones de hidrogenación por transferencia, que sea fácilmente accesible, preferiblemente obtenible a partir de un material de partida comercialmente disponible, que pueda usarse en bajas concentraciones y que tenga una larga vida útil .

- 60 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un catalizador adecuado para reacciones de hidrogenación por transferencia, que conducen a una alta selectividad y alto rendimiento del producto de hidrogenación por transferencia.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un procedimiento mejorado para preparar mentona.

Sumario de la invención

5 Se han resuelto los problemas anteriores de acuerdo con la invención proporcionando un catalizador de rutenio que se puede obtener in situ en un medio líquido, que puede ser el medio de reacción líquido.

10 En particular, los problemas anteriores se han resuelto proporcionando un catalizador de rutenio que se puede obtener poniendo en contacto in situ en un medio líquido un precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles y como ligando adicional un derivado de fenol, en el que el precursor de rutenio no posee ligandos donadores de nitrógeno o fósforo, y en el que el derivado de fenol tiene una de las fórmulas (Ia) y (Ic) como se define en las reivindicaciones 8 a 11.

15 El catalizador de rutenio de acuerdo con la invención es útil para catalizar reacciones de hidrogenación por transferencia, en particular reacciones de deshidrogenación/hidrogenación.

20 La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar mentona en el que se lleva a cabo una reacción de hidrogenación por transferencia en un medio líquido que contiene isopulegol, un precursor de rutenio y un derivado de fenol en el que el derivado de fenol tiene una de las fórmulas (Ia) y (Ic) como se define en las reivindicaciones 1 a 7.

El catalizador de acuerdo con la invención muestra al menos una de las siguientes ventajas:

- Mayor actividad del catalizador (alto TOF);
- Se necesitan bajas concentraciones del catalizador;
- 25 • Se pueden obtener altos rendimientos y selectividad del producto de hidrogenación por transferencia.

Descripción detallada de la invención:

a) Definiciones generales:

30 "In situ" divulga que el catalizador de rutenio se prepara en el medio líquido tal como el medio de reacción líquida sin aislamiento de la especie catalítica.

35 "Medio líquido" se refiere a una sustancia orgánica o una mezcla de sustancias orgánicas que se encuentran en estado líquido bajo las siguientes condiciones: T en el intervalo de 100 a 220 °C, preferiblemente de 150 a 200 °C, más preferiblemente 170 a 190 °C; p en el intervalo de 1 a 100 bar, preferiblemente de 1 a 50 bar, más preferiblemente de 1 a 10 bar.

40 Se prefiere la presión normal, pero se puede ajustar la sobrepresión para mantener los componentes de la reacción en la fase líquida.

45 "Precursor de rutenio" se refiere a un compuesto de rutenio que permite la coordinación de fenoles, i.p. de tales de la fórmula (I) anterior. En particular, "precursor de rutenio" se refiere a compuestos de rutenio que poseen ligandos "lábiles". Los precursores de rutenio no poseen ligandos donantes fuertes tales como ligandos donadores de nitrógeno y fósforo (en particular ligandos N trivalentes y P trivalentes y ligandos de carbeno N-heterocíclicos). Ejemplos de tales compuestos son trialkilaminas, trialkilfosfinas, triarilfosfinas, fosfonitos, fosfitos, piridinas, 1,3-bis(alkil)imidazol-2-iloidenos y 1,3-bis(alkil)imidazol-2-iloidenos.

50 "Lábil" se refiere a la capacidad relativa de los ligandos para permanecer coordinados con el complejo de metal de transición. Ejemplos no limitantes de ligandos lábiles son haluros, alkilo, olefinas (por ejemplo, metilalilo, ciclooctadieno, ciclooctatetraeno, biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno), hidrógeno, o residuos aromáticos en particular arilo (por ejemplo, benceno o p-cimeno) .

55 "Halógeno" indica flúor, cloro, bromo, yodo.

"Haluro" indica fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

60 "Alquilo" representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de los mismos son: radicales alquilo C₁-C₄ seleccionados de metilo, etilo, prop-1-ilo, prop-2-ilo, but-1-ilo, but-2-ilo, 2-metilprop-1-ilo, o 2-metilprop-2-ilo, o radicales alquilo C₁-C₁₀ seleccionados de radicales alquilo C₁-C₄ como se definió anteriormente y adicionalmente pent-1-ilo, 1-metilbut-1-ilo, 2-metilbut-1-

5 ilo, 3-metilbut-1-ilo, 2,2-dimetilprop-1-ilo, 1-etilprop-1-ilo, hex-1-ilo, 1,1-dimetilprop-1-ilo, 1,2-dimetilprop-1-ilo, 1-metilpent-1-ilo, 2-metilpent-1-ilo, 3-metilpent-1-ilo, 4-metilpent-1-ilo, 1,1-dimetilbut-1-ilo, 1,2-dimetilbut-1-ilo, 1,3-dimetilbut-1-ilo, 2,2-dimetilbut-1-ilo, 2,3-dimetilbut-1-ilo, 3,3-dimetilbut-1-ilo, 1-etilbut-1-ilo, 2-etilbut-1-ilo, 1,1,2-trimetilprop-1-ilo, 1,2,2-trimetilprop-1-ilo, 1-etil-1-metilprop-1-ilo, 1-etil-2-metilprop-1-ilo, hept-1-ilo, oct-1-ilo, non-1-ilo, o dec-1-ilo.

10 "Alquilo sustituido" es un grupo alquilo como se define aquí sustituido con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2 o 3 sustituyentes, preferiblemente un sustituyente, que se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH.

"Alquileno" representa un grupo hidrocarburo divalente lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 como por ejemplo grupos alquileno C₁-C₄, como -CH₂-, -(CH₂)₂-, -CH(CH₃)-, y -C(CH₃)₂-.

15 "Alquileno sustituido" es un grupo alquileno como se define aquí sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes, preferiblemente un sustituyente, que se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH.

20 "Cicloalquilo" representa un radical cicloalifático de 3 a 12 miembros, en particular de 3 a 6 miembros. Los ejemplos de los mismos son cicloalquilo C₃-C₁₂ tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclo-pentilo y ciclohexilo. La estructura cíclica puede estar no sustituida o puede portar 1, 2, 3 o 4 radicales alquilo C₁-C₄, preferiblemente uno o más radicales metilo.

25 "Olefinas alifáticas" son olefinas C₂-C₁₂ como olefinas C₂-C₄, tales como etileno, propeno, but-1-eno, but-2-eno, 2-metilprop-1-eno,

"Olefinas alifáticas sustituidas" son olefinas alifáticas como se definen aquí, sustituidas con 1, 2 o 3 sustituyentes, preferiblemente un sustituyente, que se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH.

30 Las "olefinas cíclicas" son olefinas cíclicas C₃-C₂₀, como C₃-C₈ o C₄-C₁₂, tales como ciclopropeno, ciclobuteno, ciclobutadieno, ciclopentadieno, ciclohexeno, ciclohexadieno, cicloocteno, ciclooctadieno;

35 "Olefinas cíclicas sustituidas" son olefinas cíclicas como se definen aquí, sustituidas con 1, 2 o 3 sustituyentes, preferiblemente un sustituyente, que se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH.

"Arilo" representa un radical cíclico aromático de 6 a 12 miembros, en particular de 6 a 10 miembros. Ejemplos de los mismos son: arilo C₆-C₁₂ tal como fenilo y naftilo.

40 "Arilo sustituido" es un grupo arilo como se define aquí con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2, 3 sustituyentes, preferiblemente uno o dos sustituyentes, que se seleccionan independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH.

45 "Arileno" representa un dirradical cíclico aromático de 6 a 10 miembros, en particular de 6 a 10 miembros. Ejemplos de los mismos son: arileno C₆-C₁₂ tal como 1,2-fenileno y 2,3-naftileno.

50 "Arileno sustituido" es un grupo arileno como se define aquí sustituido con 1, 2, 3 sustituyentes, preferiblemente un sustituyente, que se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH.

55 "Alcoxi" representa un radical de la fórmula R-O-, en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6, en particular de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de los mismos son radicales alcoxi C₁-C₆ seleccionados de metoxi, etoxi, npropoxi, isopropoxi, n-butoxi, 2-butoxi, iso-butoxi (2-metilpropoxi), tert-butoxi pentiloxi, 1-metilbutoxi, 2 metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, hexiloxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 1-metilpentiloxi, 2-metilpentiloxi, 3-metilpentiloxi, 4 metilpentiloxi, 1,1-dimetilbutiloxi, 1,2-dimetilbutiloxi, 1,3-dimetilbutiloxi, 2,2-dimetilbutiloxi, 2,3-dimetilbutiloxi, 3,3-dimetilbutiloxi, 1-etilbutiloxi, 2-etilbutiloxi, 1,1,2-trimetilpropoxi, 1,2,2-trimetilpropoxi, 1-etil-1-metilpropoxi y 1-etil-2-metilpropoxi.

60 Carbonilo es >C=O.

"1,3-dialquildionato" indica el anión de 1,3-dialquilcarbonilo de fórmula general R-C(O)-CH₂-C(O)-R, en el que R es

un radical alquilo que tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono como se define aquí. Los ejemplos de los mismos son 1,3-di-alquil-C₁-C₄-dionato tales como acetilacetato y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato.

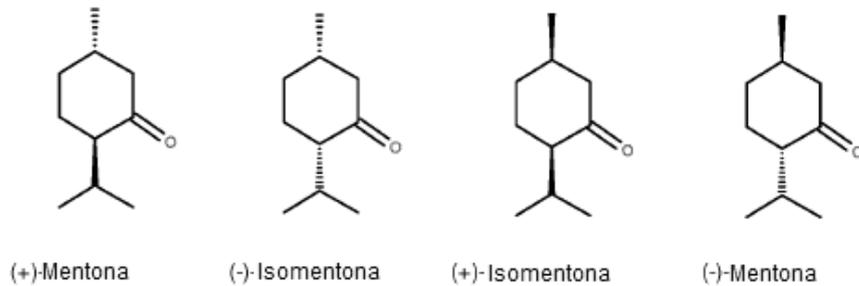
5 "Alcanoato" representa un radical R-C(O)-O-, en el que R es un radical alquilo que tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono como se define aquí. Ejemplos de los mismos son alcanoato C₁-C₄ tal como acetato

Las abreviaturas usadas aquí incluyen las siguientes:

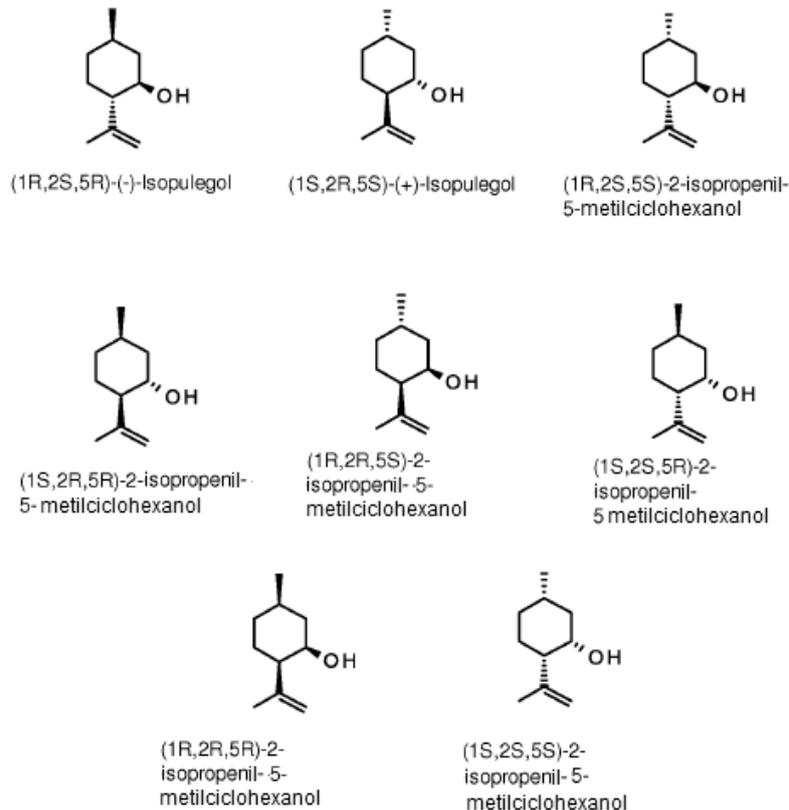
10 COD = ciclooctadieno; COT = ciclooctatetraeno; NBD = biciclo [2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadieno); acac = acetilacetato, dmfm = dimetilfumarato.

Los compuestos con al menos un átomo de carbono asimétrico como se menciona aquí abarcan, a menos que indique lo contrario, cualquier forma isomérica del mismo.

15 Si no se establece lo contrario, el término mentona se refiere a cualquiera de los posibles estereoisómeros tales como:



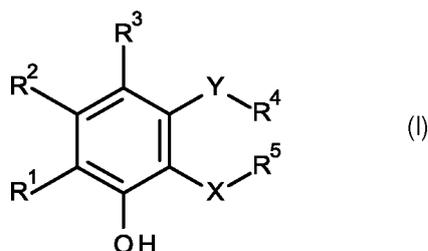
Si no se establece lo contrario, el término isopulegol se refiere a cualquiera de los posibles estereoisómeros tales como:



b) Realizaciones particulares de la invención

5 La presente invención se relaciona en particular con las siguientes realizaciones:

1. Un catalizador de rutenio (que no es parte de la invención) que se puede obtener poniendo en contacto in situ en un medio líquido, un precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles y un derivado de fenol de fórmula (I)



10

en la que

15 R^1 , R^2 , R^3 son independientemente hidrógeno, alquilo, como alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo) o hidroxilo;

Y es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido como alquileno C_1-C_8 (por ejemplo $-C(Me)_2-$), arileno opcionalmente sustituido como fenileno opcionalmente sustituido, (por ejemplo 1,2-fenileno), $-O-$, o $S-$;

R^4 es hidrógeno, alquilo, como alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo metilo), hidroxilo u arilo opcionalmente sustituido, como fenilo opcionalmente sustituido, (por ejemplo fenilo), o

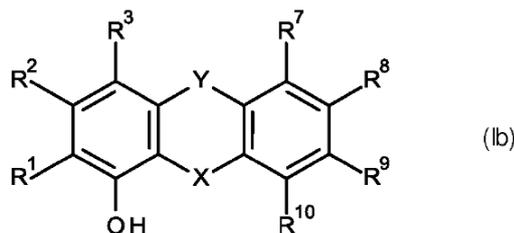
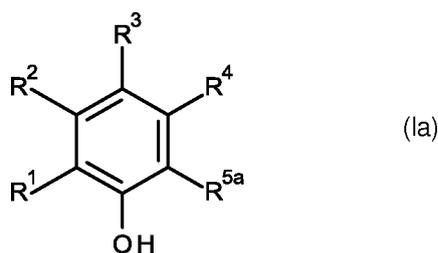
20 R^3 , Y- R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

X es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido, como alquileno C_1-C_8 (por ejemplo $-CH_2-$), arileno opcionalmente sustituido como fenileno opcionalmente sustituido, (por ejemplo 1,2-fenileno), $-O-$, o $S-$, y

25 R^5 es hidrógeno, alquilo, como alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), hidroxilo, o un arilo opcionalmente sustituido, como arilo C_6-C_{12} opcionalmente sustituido, (por ejemplo fenilo, 2-hidroxi-fenil, 2-hidroxi-3,5-dimetilfenil, 2-hidroxi-3,5-ditertbutil-fenil, 2-hidroxi-naftil), o

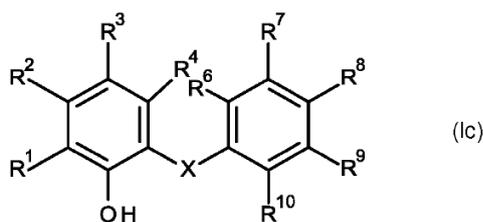
R^5 , R^4 juntos son arileno opcionalmente sustituido, como fenileno opcionalmente sustituido, (por ejemplo 4-metil-6-hidroxi-1,2-fenileno).

30 2. Un procedimiento para preparar mentona en el que se lleva a cabo una reacción de hidrogenación por transferencia en un medio líquido que contiene isopulegol, un precursor de rutenio y un derivado de fenol en el que el derivado de fenol tiene una de las fórmulas



35

(que no es parte de la invención) y



en la que

- 5 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), o hidroxilo, o R^3 , R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido (por ejemplo fenil); R^{5a} es hidrógeno, alquilo, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), o hidroxilo; Y es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido, como alquileno C_1 - C_8 (por ejemplo $-CMe_2-$), arileno opcionalmente sustituido, como fenileno opcionalmente sustituido (por ejemplo 1,2-fenileno), -O-, o -S-;
- 10 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 son independientemente hidrógeno o alquilo, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), o R^6 , R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido (por ejemplo fenil); R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, y
- 15 X es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido, como alquileno C_1 - C_8 (por ejemplo $-CMe_2-$), arileno opcionalmente sustituido como fenileno opcionalmente sustituido (por ejemplo 1,2-fenileno), -O-, o -S-;

en la que alquileno opcionalmente sustituido representa alquileno opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH;

20 en la que arileno opcionalmente sustituido representa arileno opcionalmente sustituido con 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH;

y en la que el precursor de rutenio no posee nitrógeno o ligandos donantes de fósforo.

25

3. El procedimiento de la realización 2 en el que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo ramificado o lineal, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo tBu, Me, nonilo), o hidroxilo, o

30 R^3 , R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido (por ejemplo fenilo);

R^{5a} es hidrógeno, alquilo ramificado o lineal, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo tBu, Me), o hidroxilo;

Y es un enlace químico o alquileno opcionalmente sustituido, como alquileno C_1 - C_8 (por ejemplo $-CMe_2-$), preferiblemente alquileno opcionalmente sustituido (por ejemplo $-CMe_2-$);

35 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 son independientemente hidrógeno o alquilo ramificado o lineal, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo tBu, Me), o

R^6 , R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido (por ejemplo fenilo);

R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, y

40 X es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido, como alquileno C_1 - C_8 (por ejemplo $-CMe_2-$), arileno opcionalmente sustituido como fenileno opcionalmente sustituido (por ejemplo 1,2-fenileno), -O-, o -S-;

en el que alquileno opcionalmente sustituido representa alquileno opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH.

45

Para las fórmulas (Ia), (Ib) (que no son parte de la invención) y (Ic) de acuerdo con las realizaciones 2 y 3, se mencionan particularmente los siguientes significados:

50 R^1 , R^3 son independientemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), o hidroxilo.

R^2 es hidrógeno o alquilo lineal o ramificado, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), en particular, hidrógeno o metilo.

R^4 es hidrógeno o alquilo lineal o ramificado, como alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), en

particular hidrógeno, o R³, R⁴ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, en particular, un anillo de fenilo.

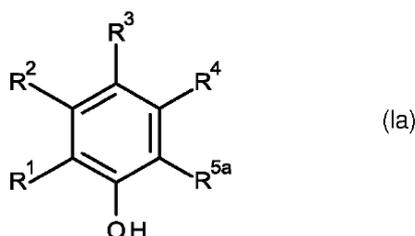
R⁶ es hidrógeno o alquilo lineal o ramificado, como alquilo C₁-C₁₀(por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), en particular hidrógeno.

5 R⁷, R⁹ son independientemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado, como alquilo C₁-C₁₀(por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), o

R⁷, R⁶ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, en particular, un anillo de fenilo.

10 R⁸ es hidrógeno o alquilo lineal o ramificado, como alquilo C₁-C₁₀(por ejemplo metilo, tertbutilo, nonilo), en particular, hidrógeno o metilo.

4. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 y 3 en el que el derivado de fenol tiene la fórmula (Ia)



15 en la que R¹, R², R³, R⁴ y R^{5a} son independientemente hidrógeno, alquilo, como alquilo C₁-C₁₀, o hidroxilo.

En los derivados de fenol de fórmula (Ia), se mencionan particularmente los siguientes significados:

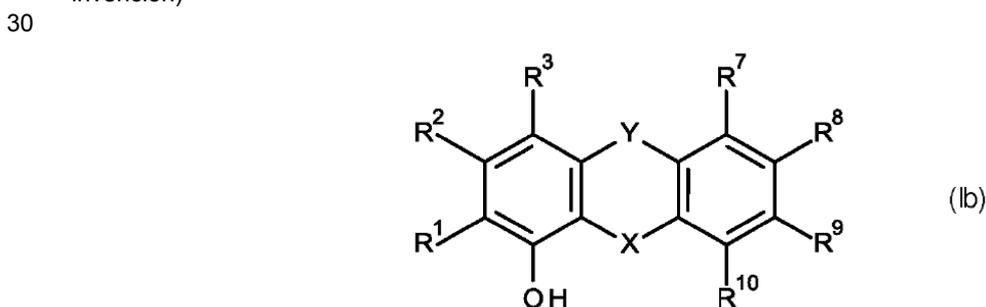
20 R¹, R³ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal (por ejemplo metilo, nonilo), alquilo C₃-C₁₀ ramificado (por ejemplo tertbutilo), o hidroxilo.

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal (por ejemplo metilo, nonilo), o alquilo C₃-C₁₀ ramificado (por ejemplo tertbutilo), en particular hidrógeno.

25 R⁴ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal (por ejemplo metilo, nonilo), o alquilo C₃-C₁₀ ramificado (por ejemplo tertbutilo), en particular hidrógeno.

R^{5a} es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal (por ejemplo metilo, nonilo), alquilo C₃-C₁₀ ramificado (por ejemplo tertbutilo), o hidroxilo.

5. El procedimiento de la realización 2 en el que el derivado de fenol tiene la fórmula (Ib) (que no es parte de la invención)



en la que

35 R¹, R², R³ son independientemente hidrógeno o alquilo.
Y es un enlace químico, alquileo opcionalmente sustituido, como alquileo C₁-C₈ (por ejemplo -CMe₂-), arileno opcionalmente sustituido, como fenileno opcionalmente sustituido, -O-, o -S-;

R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno o alquilo, como alquilo C₁-C₁₀;

R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y

40 X es un enlace químico, alquileo opcionalmente sustituido, como alquileo C₁-C₈ (por ejemplo -CMe₂-), arileno opcionalmente sustituido, como fenileno opcionalmente sustituido, -O-, o -S-.

6. El procedimiento de la realización 5 en el que el derivado de fenol de fórmula (Ib) (que no es parte de la invención)

45

R¹, R², R³ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado;
 Y es alquileno opcionalmente sustituido, preferiblemente alquileno como alquileno C₁-C₈, (por ejemplo -CMe₂-);
 R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado;
 R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y

5 X es -O-.

En los derivados de fenol de fórmula (Ib) (que no son parte de la invención) de acuerdo con las realizaciones 5 y 6, se mencionan particularmente los siguientes significados:

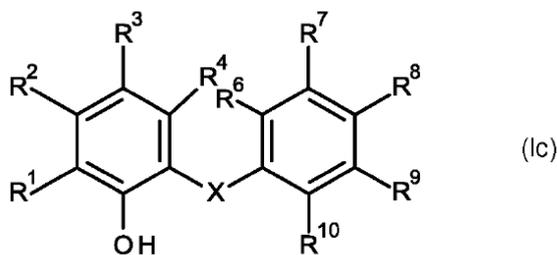
10 R¹, R³ son hidrógeno.

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal (por ejemplo metilo, nonilo), o alquilo C₃-C₁₀ ramificado (por ejemplo tertbutilo), en particular metilo.

15 R⁷, R⁹ son hidrógeno.

R⁸ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal (por ejemplo metilo, nonilo), o alquilo C₃-C₁₀ ramificado (por ejemplo tertbutilo), en particular metilo.

20 7. El procedimiento de la realización 2 en el que el derivado de fenol tiene la fórmula (Ic)



en la que

25 R¹, R², R³, R⁴ son independientemente hidrógeno o alquilo, como alquilo C₁-C₁₀, o
 R³, R⁴ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, preferiblemente un anillo de fenilo;

30 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno o alquilo, como alquilo C₁-C₁₀, o
 R⁶, R⁷ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, preferiblemente un anillo de fenilo;

R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y
 X es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido, como alquileno C₁-C₈ (por ejemplo -CH₂-), arileno opcionalmente sustituido, como fenileno opcionalmente sustituido, -O-, o -S-;

35 en el que el alquileno opcionalmente sustituido representa alquileno opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH;

40 y en el que el arileno opcionalmente sustituido representa arileno opcionalmente sustituido con 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH.

8. El procedimiento de la realización 7, en el que en el derivado de fenol de fórmula (Ic)

45 R¹, R², R³, R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o
 R³, R⁴ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, preferiblemente un anillo de fenilo;

50 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o
 R⁶, R⁷ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, preferiblemente un anillo de fenilo;

R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y
 X es un enlace químico o alquileno, como alquileno C₁-C₈ (por ejemplo -CH₂-).

En los derivados de fenol de fórmula (Ic) de acuerdo con las realizaciones 7 y 8, se mencionan particularmente los siguientes significados:

R² es hidrógeno.

5 R⁴ es hidrógeno, o R⁴, R³ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, preferiblemente un anillo de fenilo.

10 R⁶ es hidrógeno, o R⁶, R⁷ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido, preferiblemente un anillo de fenilo.

R⁸ es hidrógeno.

15 9. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 8 en el que el derivado de fenol de fórmula (I) se selecciona entre los compuestos:

3,3',5,5'-tetra- tert-butil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol;

nonilfenol;

2,2'-bifenol;

20 2-bencilfenol;

2,4-di-tert-butilfenol;

2,6-di-tert-butilfenol;

fenol;

hidroquinona;

25 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol;

4',5,5'-tetrametil-2,2'bifenol, y

(R)-(+)-1,1'-bi(2-naftol).

30 Preferiblemente el derivado de fenol de la fórmula (I) es nonilfenol, 2,2'-bifenol, o 3,3',5,5'-tetra-tert-butil-(1,1'-bifenil)- 2,2'-diol.

10. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 9 en el que el precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles está representado por la fórmula (II)

35 [RuL_m]_n (II)

en la que

Ru está en el estado de oxidación (+II), (+III) o (+IV);

40 cada ligando L es independientemente hidruro, haluro (por ejemplo Cl, Br, I), alquilo, como alquilo C₁-C₁₀, olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas como olefinas C₂-C₁₂, (por ejemplo metil alilo, 2,4-dimetilpentadienilo, 2,7-dimetil-2,6-octadieno, dodecatrieno), olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas, como olefinas cíclicas C₄-C₁₀, (por ejemplo ciclooctadieno, ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo), -CO, 1,3-dialquildionato (por ejemplo acetilacetato, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato), alcanoato, como alcanoato C₁-C₆, (por ejemplo acetato), o arilo opcionalmente sustituido (por ejemplo benceno, pcimeno);

m es un número entero en un intervalo de 2 a 6;

n es al menos 1,

50 o una sal del mismo;

en la que las olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas representan olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas por 1, 2, o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, y OH;

55 en la que las olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas representan olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH;

y

60 en la que el arilo opcionalmente sustituido representa arilo opcionalmente sustituido por 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH.

11. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 10, en el que R⁴ es diferente de hidroxilo, cuando Y representa -O- o -S- y R⁵ es diferente de hidroxilo, cuando X representa -O- o -S-.

12. En el procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 11, el precursor de rutenio no posee ligandos donadores fuertes, en particular ligandos donadores de nitrógeno o fósforo, en particular ligandos donadores de nitrógeno trivalente o fósforo trivalente o ligandos donadores de carbeno N-heterocíclico; ejemplos no limitantes de tales "ligandos donantes fuertes" son trialkilaminas, trialkilfosfinas, triarilfosfinas, fosfitos, fosfonitos, 1,3-bis(aril)imidazol-2-iloidenos, 1,3-bis(alkil)imidazol-2-iloidenos o piridinas, en particular trimetilfosfina, triciclohexilfosfina, trifenilfosfina, trietilfosfito, dietilmetilfosfonita, trietilamina, trifenilamina, tetrametiletildiamina, piridina, 2,2'-bipiridina, 1,3-di-t-butylimidazol-2-iloideno o 1,3-bis(2,6-di-i-propilfenil)4,5-dihidroimidazol-2-iloidina.

13. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 12, en el que el derivado de fenol de fórmula I, Ia, Ib (que no es parte de la invención) o Ic no posee sustituyentes donantes fuertes, en particular sustituyentes donantes de nitrógeno o fósforo; ejemplos no limitantes de tales "sustituyentes donantes fuertes" son dimetilfosfanilo, difenilfosfanilo, diciclohexilfosfanilo, dietoxifosfanilo, dietilamino, difenilamino, dimetilamino, metilamino, piridilo y sustituyentes de 2,2'-bipiridilo.

14. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 13, en el que alquileo opcionalmente sustituido representa alquileo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH;

arileno opcionalmente sustituido representa arileno opcionalmente sustituido con 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH;

arilo opcionalmente sustituido representa arilo opcionalmente sustituido por 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH;

olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas representan olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, y OH; y

olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas representa olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH.

15. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 14, en el que el rutenio en el precursor de rutenio está en el estado de oxidación (+II), (+III) o (+IV).

16. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 15, en el que los ligandos lábiles del precursor de rutenio son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro (por ejemplo Cl, Br, I), alquilo como alquilo C₁-C₁₀, olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas como olefinas C₂-C₁₂, (por ejemplo metilalilo, 2,4-dimetilpentadienilo, 2,7-dimetil-2,6-octadieno, dodecatrieno), olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas como olefinas cíclicas C₄-C₁₀, (por ejemplo ciclooctadieno, ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo), -CO, 1,3-dialquildionato (por ejemplo acetilacetato, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato), alcanato como alcanato C₁-C₆, (por ejemplo acetato), o arilo opcionalmente sustituido (por ejemplo benceno, p-cimeno).

17. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 16, en el que el precursor de rutenio se selecciona entre los compuestos:

Bis(2,4-dimetilpentadienil)rutenio(II);

Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);

Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);

Cloro(1,5-ciclooctadieno)(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);

Tetrámero de cloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);

Hexafluorofosfato de ciclopentadienil(p-cimeno)rutenio(II);

Dimero de dicarbonilciclopentadienilrutenio(II);

Dicloro(benceno)rutenio(II);

Di-μ-clorobis[(p-cimeno)clororutenio(II)];

Dicloro(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);

Diclorotricarbonilrutenio (dimero);

Polímero de dicloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(III);

Acetilacetato de rutenio(III);

Bromuro de rutenio(III);

Cloruro de rutenio(III);

Yoduro de rutenio(III);

Polímero de acetatodicarbonilrutenio(IV);

Hexaclororutenato de amonio (IV);

Dicloro(μ -cloro)bis[(1,2,3,6,7,8- η)-2,7-dimetil-2,6-octadien-1,8-diil]dirutenio(IV); o

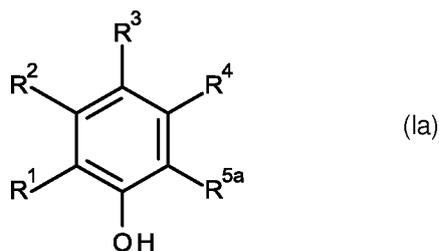
5 Dicloro(2,6,10-dodecatrieno-1,12-diil)rutenio(IV).

18. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 17, en el que el rutenio en el precursor de rutenio está en el estado de oxidación (+II) o (+III).

10 19. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 18, en el que el precursor de rutenio es bis (2-metilalil) (1,5-ciclooctadieno) rutenio (II), dicloro (1,5-ciclooctadieno) rutenio (II), rutenio (III) acetilacetato o cloruro de rutenio (III).

15 20. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 2 a 19, en el que el precursor de rutenio es bis (2-metilalil) (1,5-ciclooctadieno) rutenio (II) o rutenio (III) acetilacetato.
Se divulgan adicionalmente aquí los catalizadores de rutenio como se divulga en cualquiera de las realizaciones del procedimiento 2 a 20.

20 21. Un catalizador de rutenio que se puede obtener poniendo en contacto en un medio líquido un precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles y un derivado de fenol en el que el precursor de rutenio no posee ligandos donantes de nitrógeno o fósforo, y en el que el derivado de fenol tiene una de las fórmulas



25 en la que

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o hidroxilo;

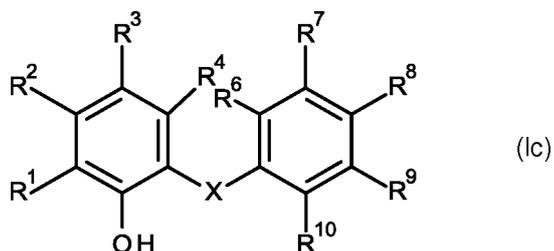
R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado;

R³ es alquilo C₁-C₁₀ lineal, alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o hidroxilo;

30 R⁴ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado;

R^{5a} es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o hidroxilo;

o



en la que

35 R¹, R², R³, R⁴ son independientemente hidrógeno o alquilo, o
R³, R⁴ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno o alquilo, o

40 R⁶, R⁷ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y

X es un enlace químico; alquilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH; arileno opcionalmente sustituido por 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH; -O-, o -S-;

45 con la condición de que se pueda obtener un complejo de rutenio a partir de [(p-cimeno)RuCl₂]₂ y se excluye (R)-binol.

22. El catalizador de rutenio de la realización 21 en el que en el derivado de fenol de la fórmula (Ic)

R^1, R^2, R^3, R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} lineal, o alquilo C_3-C_{10} ramificado, o R^3, R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R^6, R^7, R^8, R^9 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} lineal, o alquilo C_3-C_{10} ramificado, o R^6, R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, y
 X es un enlace químico o alquileo.

23. El catalizador de rutenio de cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22 en el que el precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles está representado por la fórmula (II)

$[RuL_m]_n$ (II)

en la que

Ru está en el estado de oxidación (+II), (+III) o (+IV);
 cada L es independientemente hidruro, haluro, alquilo, olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH, olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH, -CO, 1,3-dialquildionato, alcanato, o arilo opcionalmente sustituido por 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH;
 m es un número entero en un intervalo de 2 a 6;
 n es al menos 1,

o una sal del mismo.

24. El catalizador de rutenio de cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23 en el que el precursor de rutenio es seleccionado entre los compuestos:

Bis(2,4-dimetilpentadienil)rutenio(II);
 Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);
 Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);
 Cloro(1,5-ciclooctadieno)(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);
 Tetrámero de cloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);
 Hexafluorofosfato de ciclopentadienil(p-cimeno)rutenio(II);
 Dímero de dicarbonilciclopentadienilrutenio(II);
 Dicloro(benceno)rutenio(II);
 Di- μ -clorobis[(p-cimeno)clororutenio(II)];
 Dicloro(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);
 Diclorotricarbonilrutenio (dímero);
 Polímero de dicloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(III);
 Acetilacetato de rutenio(III);
 Bromuro de rutenio(III);
 Cloruro de rutenio(III);
 Yoduro de rutenio(III);
 Polímero de acetatodicarbonilrutenio(IV);
 Hexaclororutenato de amonio (IV);
 Dicloro(μ -cloro)bis[(1,2,3,6,7,8- η)-2,7-dimetil-2,6-octadien-1,8-diil]dirutenio(IV); o
 Dicloro(2,6,10-dodecatrieno-1,12-diil)rutenio(IV).

Se divulga adicionalmente aquí el uso del catalizador de rutenio como se divulga en una cualquiera de las realizaciones del procedimiento 2 a 20 en reacciones de hidrogenación por transferencia.

25. El uso del catalizador de rutenio de cualquiera de las realizaciones 21 a 24 en reacciones de hidrogenación por transferencia.

26. El uso del catalizador de rutenio de cualquiera de las realizaciones 21 a 24 en el que la reacción de

hidrogenación por transferencia es la isomerización de alcoholes insaturados, la isomerización de carbonilo insaturado, la hidrogenación de alquenos, la hidrogenación de cetonas, la deshidrogenación de alcoholes, una esterificación que deshidrogena, el acoplamiento de deshidrogenación de alcoholes con aminas a amidas, la alquilación de aminas con alcoholes, o una oxidación de alcoholes a aldehídos.

5 27. El uso del catalizador de rutenio de cualquiera de las realizaciones 21 a 24 en el que la reacción de hidrogenación por transferencia es la isomerización de alcoholes insaturados, la isomerización de aldehídos insaturados, la hidrogenación de alquenos, la hidrogenación de cetonas, o la deshidrogenación de alcoholes.

10 28. El uso del catalizador de rutenio de cualquiera de las realizaciones 21 a 24 en el que la reacción de hidrogenación por transferencia es la isomerización de alcoholes insaturados (i.p. la preparación de mentona de isopulegol)

15 29. Un procedimiento para preparar mentona en el que se lleva a cabo una reacción de deshidrogenación/hidrogenación en la fase líquida que usa isopulegol, un precursor de rutenio de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 10 a 16 y un derivado de fenol de fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 9.

20 30. El procedimiento de acuerdo con la realización 29, en el que la cantidad de rutenio en el catalizador de rutenio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 está en el intervalo de 50 a 3.000, preferiblemente de 100 a 1.000, más preferiblemente es de 200 a 600 ppm en peso con base en la mezcla de reacción líquida total en el espacio de reacción.

25 31. El procedimiento de acuerdo con la realización 29 o 30, en el que la proporción en peso entre el derivado de fenol y el isopulegol está en el intervalo de 1:1 a 1:20.

Preferiblemente, la proporción en peso entre el derivado de fenol y el isopulegol es 1:10.

30 32. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 29 a 31, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 220°C, preferiblemente 150 a 200°C. Más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 170 a 190°C.

C. Realización adicional de la invención

35 a) Reactivos

Los precursores de rutenio están disponibles comercialmente o se pueden preparar fácilmente siguiendo la química estándar. Véase, por ejemplo, J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical 1968, 1, 159 - 161; M. O. Albers, E. Singleton, J. E. Yates, Inorg. Synthesis 1989, 26, 249 - 258; R. Grobelny, B. 40 Jezowska-Trzebiatowska, W. Wojciechowski J. Inorg. Nucl. Chem. 1966, 28, 2715 - 2718; A. Endo, K. Shimizu, G. P. Satô, M. Mukaida Chem. Letón. 1984, 437 - 440.

Los derivados de fenol de fórmula (I) están disponibles comercialmente o se pueden preparar fácilmente siguiendo la química estándar. Véase, por ejemplo, los documentos US4380676, US4097461, US2885444, US2785188 y 45 US3247262.

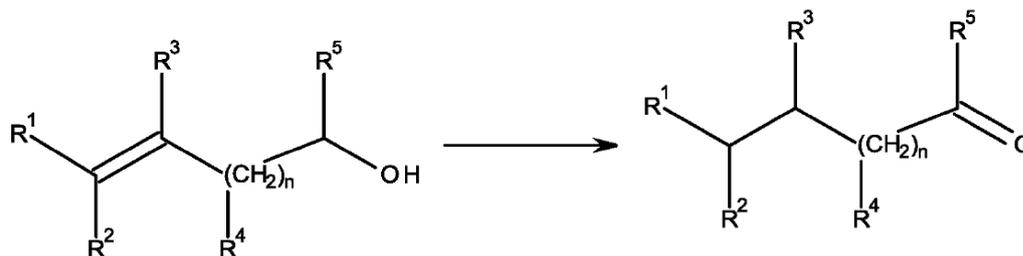
b) Reacciones de hidrogenación por transferencia

Se ha divulgado el uso de catalizadores de rutenio en reacciones de hidrogenación por transferencia en las 50 siguientes revisiones: T. Naota, H. Takaya y S. Murahashi, Chem. Rev. 1998, 98, 2599 - 2660; S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann y M. Beller, ChemCatChem 2011, 3, 1853; C. Gunanathan y D. Milstein Science, 2013, 341, 1229712-1- 1229812-12.

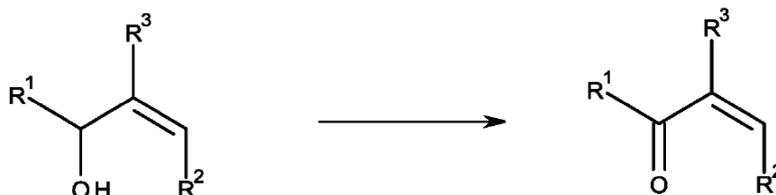
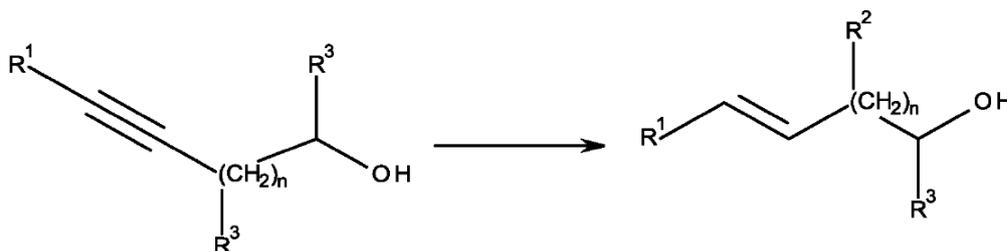
55 El catalizador de rutenio de acuerdo con la invención se usa en reacciones de hidrogenación por transferencia tal como la isomerización de alcoholes insaturados, la isomerización de carbonilo insaturado, la hidrogenación de alquenos, la hidrogenación de cetonas, la deshidrogenación de alcoholes, una esterificación de deshidrogenación, el acoplamiento de deshidrogenación de alcoholes con aminas a amidas, la alquilación de aminas con alcoholes, o la oxidación de alcoholes a aldehídos.

60 En la isomerización de alcoholes insaturados se calientan los compuestos que comprenden al menos un enlace doble o triple y un alcohol primario o secundario en presencia de un catalizador de acuerdo con la invención.

Ejemplos representativos no limitantes de isomerización de alcoholes se muestran en el siguiente esquema:



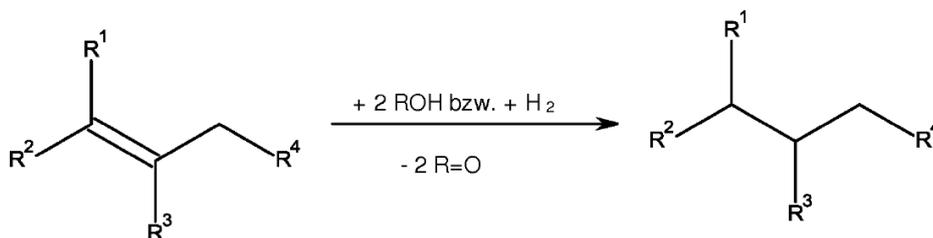
5



$R^{1-5} = H$, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido
 $n > 1$

10

La hidrogenación de alquenos se realiza en presencia de una fuente de hidrógeno adecuada y el catalizador de acuerdo con la invención. Se reportan ejemplos representativos no limitantes de hidrogenaciones de alqueno en el esquema a continuación.

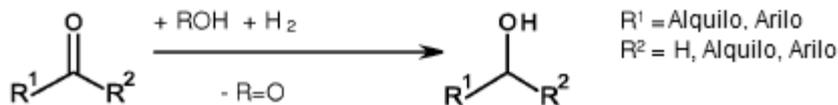


15

$R^{1-4} = H$, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido
 $R = \text{alquilo}$

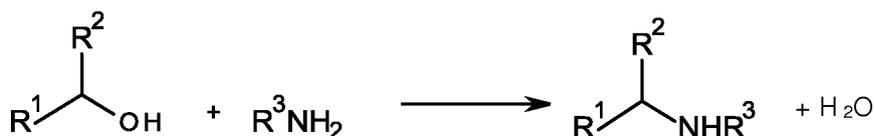
20

La hidrogenación de cetonas o aldehídos se realiza en presencia de una fuente de hidrógeno adecuada y el catalizador de acuerdo con la invención. Se reportan ejemplos representativos no limitantes de hidrogenaciones de cetona en el esquema a continuación.



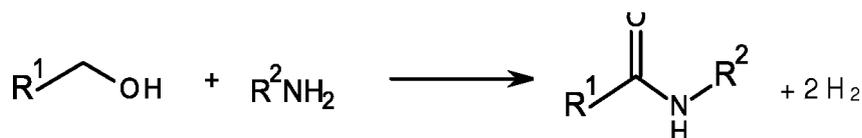
En la alquilación de aminas con alcoholes, los compuestos que comprenden al menos un alcohol primario o secundario se hacen reaccionar con una amina primaria en presencia del catalizador de acuerdo con la invención. Se reportan ejemplos representativos no limitantes de alquilaciones de aminas con alcoholes en el esquema a continuación.

5

10 $\text{R}^{1-3} = \text{H, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido}$

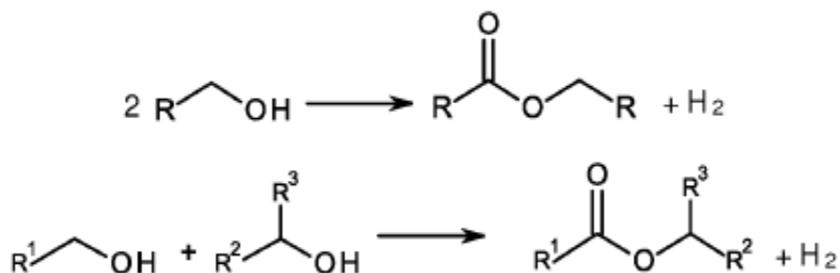
En el acoplamiento de deshidrogenación de alcoholes con aminas a amidas, se hacen reaccionar compuestos que comprenden al menos un alcohol primario con una amina primaria en presencia del catalizador de acuerdo con la invención. Se reportan ejemplos representativos no limitantes de acoplamiento de deshidrogenación de alcoholes con aminas en el esquema a continuación.

15

20 $\text{R}^{1-2} = \text{H, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido}$

En una esterificación de deshidrogenación, los compuestos que comprenden al menos un alcohol primario se hacen reaccionar con otro alcohol primario o secundario en presencia del catalizador de acuerdo con la invención. Se reportan ejemplos representativos no limitantes de esterificación de deshidrogenación en el siguiente esquema.

20



25

$\text{R} = \text{H, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido}$
 $\text{R}^{1-3} = \text{H, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido}$

30 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes:

Sección experimental

Información general:

35

En los siguientes ejemplos, se aplican las siguientes definiciones:

"Condiciones inertes": todos los experimentos y manipulaciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de argón. El pesaje de todos los materiales de partida se hizo en una caja de guantes purgada con nitrógeno. Las reacciones y otras manipulaciones se realizaron usando técnicas estándar de schlenk.

40

"Estado semi-inerte": al pesar los materiales de partida, no se tomaron precauciones especiales. La inertización del recipiente de reacción equipado con el material de partida se realizó aplicando vacío y ventilando con argón 3 veces. Las reacciones y las manipulaciones adicionales se llevaron a cabo bajo una atmósfera de argón usando técnicas estándar de Schlenk.

"Presión ambiental" = 1.070 mbar

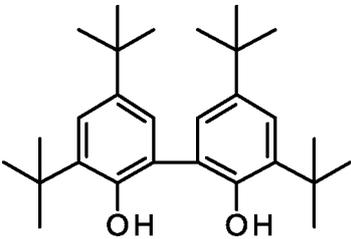
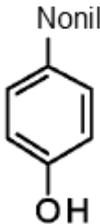
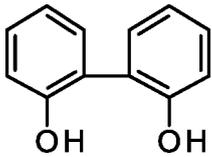
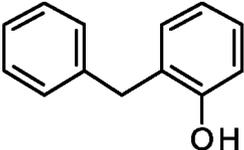
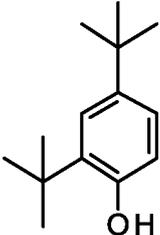
10 Se usaron los siguientes precursores de rutenio A y B:

A = Bis (2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II).

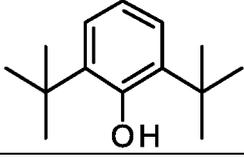
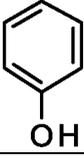
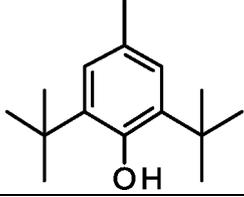
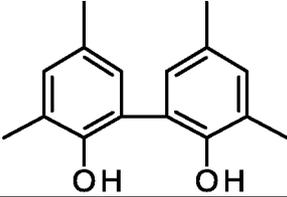
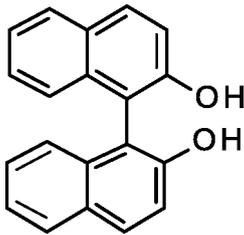
B = Acetilcetonato de rutenio(III) (Ruacac).

15 Se usaron los siguientes derivados fenol 1 a 11:

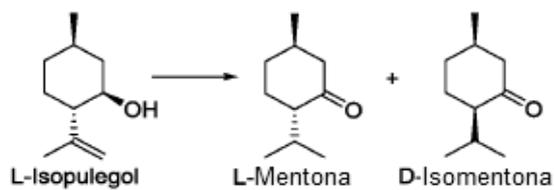
Tabla 1

1		3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol
2		Nonilfenol
3		2,2'-Bifenol
4		2-Bencilfenol
5		2,4-Di-tert-butylfenol

(continuación)

6		2,6-Di-tert-butilfenol
7		Fenol
8		Hidroquinona
9		2,6-Di-tert-butil-4-metilfenol
10		4,4',5,5'-Tetrametil-2,2'Bifenol
11		(R)-(+)-1,1'-Bi(2-naftol)

Ejemplo 1: isomerización de alcoholes insaturados - isopulegol a mentona/isomentona



5

Procedimiento analítico:

Los análisis de GC se realizaron usando un Agilent 6890 equipado con una columna VF-23ms (60 m, 0,25 mm, 0,25 μm).

Programa de temperatura: 90 ° C, isoterma de 2 min
 3 K / min a 120 ° C, isoterma de 2 min
 20 K / min a 240 ° C, 10 min de isoterma

5 Flujo constante: 3 ml/min

Gas portador: hidrógeno

Estándar interno: decano

10

Mediante el uso de L-isopulegol enantioméricamente puro como material de partida, las reacciones divulgadas a continuación dieron L-mentona y D-isomentona enantioméricamente puras. La expresión "rendimiento de mentona" en los siguientes ejemplos se define, por lo tanto, como la suma del rendimiento de L-mentona y el rendimiento de D-isomentona. El término "selectividad de mentona" se define como la suma de la selectividad L-mentona y la

15

El mentol y la pulegona son intermedios en la isomerización de isopulegol y reaccionarán adicionalmente para formar mentona o más bien isomentona aumentando el tiempo de reacción o la temperatura de reacción. Por lo tanto, esto no debe considerarse como una pérdida del isopulegol de material de partida. A menos que se indique lo contrario, tanto el mentol como la pulegona se incluirán en la selectividad total que se detalla a continuación.

20

("Selectividad total" = selectividad de mentona + selectividad de isomentona + selectividad de pulegona + selectividad de mentol).

Los siguientes ejemplos individuales y ejemplos comparativos 1.1 a 1.38 se realizaron para ilustrar dicha reacción de isomerización:

25

Ejemplo comparativo 1.1 - 1.7: complejos de rutenio-fosfanilo como catalizadores

Los complejos de rutenio-fosfanilo se sintetizaron de acuerdo con la bibliografía (S. P. Nolan, T. R. Belderrain y R. H. Grubbs Organometallics 1997, 16, 5569 - 5571).

30

Bajo condiciones inertes se colocaron el complejo de rutenio-fosfanilo y 9 g isopulegol en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante el tiempo de reacción t_1 . Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

35

Tabla 2

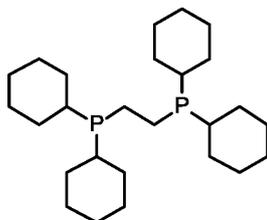
Ejemplo	Catalizador	m(Ru) [ppm]	t_1 [h]	Conversión [%]	Selectividad total* [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.1	[Ru(P ⁿ Oct ₃) ₄ (H) ₂]	2.000	2	45,2	58,7	15,8
			4	100	91,3	63,9
			6	100	92,3	84,9
1.2	[Ru(PCyhex ₃) ₄ (H) ₂]	2.000	2	32,1	82,5	23,5
			4	38,9	82,1	28,2
			6	40,2	80,3	28,1
1.3	[Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂]	2.000	18	42,4	67,5	14,2
			42	56,7	53,5	14,3
1.4	[Ru(CO)(P ⁿ Bu ₃) ₃ (H) ₂]	2.000	18	92,0	75,4	22,6
			42	99,8	81,7	35,1

(continuación)

Ejemplo	Catalizador	m(Ru) [ppm]	t ₁ [h]	Conversión [%]	Selectividad total* [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.5	[Ru(dcpe) ₂ (H) ₂]	2.000	2	100	84,9	39,3
			4	100	90,8	87,9
			6	100	88,8	85,4
1.6	[Ru(dppbutil) ₂ (H) ₂]	2.000	2	56,8	69,4	28,3
			4	83,3	82,8	32,3
			6	91,8	87,8	36,3
1.7	[Ru(dppbencil) ₂ (H) ₂]	2.000	18	86,8	75,5	25,1
			42	100	82,7	46,9

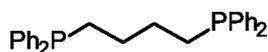
en la que

5 dcpe es



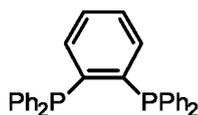
dppbutilo es

10



dppbencilo es

15



Ejemplo 1.8: precursor de rutenio A y derivado de fenol 1 como catalizador

20 Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 9 g de Isopulegol, 76 mg de **A** (= 2.000 ppm [Ru]) y 3 g del derivado de fenol **1** en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 4 horas. Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplo comparativo 1.9: precursor de rutenio A como catalizador

25

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 12 g de Isopulegol y 76 mg **A** (= 2.000 ppm [Ru]) en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 4 horas. Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. En la ausencia de fenol, se observa precipitación de rutenio negro, que ilustra el papel esencial del fenol para evitar la pérdida de catalizador, es decir, para mejorar el reciclado del catalizador. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

30

Ejemplo comparativo 1.10: Sin adición del catalizador

35

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 12 g de isopulegol en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 18 horas. Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se

resumen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Ejemplo	Catalizador	m(Ru) [ppm]	t ₁ [h]	Conversión [%]	Selectividad total [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.1	[Ru(P ⁿ Oct ₃) ₄ (H) ₂]	2.000	2	45,2	58,7	15,8
			4	100	91,3	63,9
			6	100	92,3	84,9
1.5	[Ru(dcpe) ₂ (H) ₂]	2.000	2	100	84,9	39,3
			4	100	90,8	87,9
			6	100	88,8	85,4
1.8	A + 1	2.000	2	100	87,9	78,9
			4	100	88,0	81,0
1.9	A*	2.000	2	100	91,3	72,4
			4	100	91,5	76,3
1.10	Sin catalizador	-	18	15,2	0,0	0,0

* El rutenio "negro" precipita durante la reacción

5 Ejemplo 1.11: Precursor de rutenio A y derivado de fenol 1 como catalizador

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 102 g de isopulegol, 106,4 mg de A (= 300 ppm [Ru]) y 10,1 g del derivado de fenol 1 en un matraz Schlenk de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 4 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de determinar la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Se pudo obtener una conversión completa del 100 % y se determinó un rendimiento de mentona del 95,4 % en el producto bruto. (selectividad de mentona = 90,3 %, selectividad de pulegona = 1,4 %, selectividad de mentol = 0 %, selectividad total = 91,7 %)

15 Para la separación del catalizador, la mezcla de reacción se destiló a 1 mbar y a una temperatura superior de 60°C. Se podrían obtener 96,4 g de producto de destilación. El análisis GC del producto dio una composición de 1,3 % en peso de mentol, 1,5 % en peso de pulgona, 1,7 % en peso de subproductos desconocidos, 53,3 % en peso de L-mentona y 42,2 % en peso de D-isomentona que da un rendimiento de mentona aislado del 90 % (= 92 g de mentona + isomentona)

20

Ejemplos 1.12 -1.18: Precursor de rutenio A y derivados de fenol 2 - 6, 9 u 11 como catalizador

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 9 g de disopulegol, 9,5 mg de A (= 300 ppm [Ru]) y 1 g del derivado de fenol en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante el tiempo de reacción t₁. Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación.

25

Tabla 4

Ejemplo	Derivado de fenol	t ₁ [h]	Conversión [%]	Selectividad total [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.12	2	6	100	93,8	80,3
1.13	3	6	65,3	92,6	46,5
1.14	4	6	66,1	93,9	40,2
1.15	5	6	100	97,4	72,4
1.16	6	6	100	100	85,8
1.17	9	6	34,5	100	24,3
1.18	11	4	100	97,5	94,5

Ejemplos 1.19 - 1.25: precursor de rutenio A y derivados de fenol 3 - 9 como catalizador

5 Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 9 g de isopulegol, 9,5 mg de A (= 300 ppm [Ru]) y 1 g del derivado de fenol en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 160 °C y se agitó durante el tiempo de reacción t_1 . Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se resumen en la Tabla 5 a

10

Tabla 5

Ejemplo	Derivado de fenol	t_1 [h]	Conversión [%]	Selectividad total [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.19	3	6	22,9	100	14,8
1.20	4	6	73,1	100	61,5
1.21	5	6	83,9	100	73,1
1.22	6	4	100	97,4	73,6
1.23	7	4	100	96,8	84,3
1.24	8	4	46,1	86,4	33,9
1.25	9	4	100	97,4	70,5

Ejemplos 1.26 - 1.29: Precursor de rutenio B y derivados de fenol 1 - 3 y 10 como catalizador

15

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 9 g de isopulegol, 11,8 mg de B and 1 g del derivado de fenol en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante el tiempo de reacción t_1 . Se determinaron la conversión y el rendimiento de mentona a través de análisis GC. Los resultados se resumen en la Tabla 6 a continuación.

20

Tabla 6

Ejemplo	Derivado de fenol	t_1 [h]	Conversión [%]	Selectividad total [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.26	1	4	100	89,1	73,8
1.27	2	4	100	84,8	79,6
1.28	3	4	77,8	95,1	60,5
1.29	10	4	47,5	93,4	30,6

Ejemplo comparativo 1.30 y 1.31: Experimentos de reciclado de catalizador

25

Bajo condiciones inertes se colocaron el complejo rutenio-fosfano e isopulegol en un matraz Schlenk de 100 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante el tiempo de reacción t_1 . La mezcla de reacción se destiló a continuación ($p = 1$ mbar, temperatura elevada = 55 - 60 °C) con el fin de separar el catalizador y los productos de reacción. Esta última se analizó mediante

30 cromatografía GC calibrada con el fin de determinar la conversión y el rendimiento de mentona. Luego se añadió isopulegol al catalizador que contenía residuo de destilación y se repitió la reacción. Se llevaron a cabo 5 reciclados de catalizador para cada catalizador. Los ejemplos muestran que los catalizadores de la invención en comparación con los complejos de rutenio sustituidos con fosfanilo son reciclables. Se puede ver muy claramente que la frecuencia de cambio de los catalizadores reivindicados es muy superior a la de los catalizadores de fosfanilo. La selectividad y el rendimiento de mentona también se mejora.

35

Ejemplo 1.32 - 1.35: Experimentos de reciclaje de catalizadores

40

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron Isopulegol, A o en cambio B y el derivado de fenol 1, 2 o 3 en un matraz Schlenk de 100 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la

mezcla a 180 °C y se agitó durante el tiempo de reacción t_1 . La mezcla de reacción se destiló a continuación ($p = 1$ mbar, temperatura elevada = 55 - 60 °C) con el fin de separar el catalizador y los productos de reacción. Esta última se analizó mediante cromatografía GC calibrada con el fin de determinar la conversión y el rendimiento de mentona. Luego se añadió isopulegol al catalizador que contenía residuo de destilación y se repitió la reacción. Se llevaron a cabo 5 reciclados de catalizador para cada catalizador.

Los resultados de los experimentos de reciclado del catalizador se resumen en la Tabla 7 a continuación:

Tabla 7

Ejemplo	1,30					1,31					1,32				
Cat.	[Ru(dcpe) ₂ (H) ₂]					[Ru(P ^o Oct) ₃ (H) ₂]					A + 1				
Reciclar	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
m (Isopulegol) [g]	18,9	19,0	19,0	47,6	18,7	26,0	28,6	24,9	25,1	24,9	15	15	15,1	16,1	15,6
m (derivado de fenol) [g]	-					-					3				
m (complejo Ru) [mg]	265					810					25,3				
m (Ru) en ppm	1495	1486	1486	593	1510	1984	1804	2072	2055	2072	539	539	535	502	518
t_1 [h]	20	20	20	44	20	22	22	22	22	22	2	2	2	2	2
TOF [h ⁻¹]	7	6	15	14	11	13	8	9	7	5	396	525	490	496	538
TON	1393					905					4888				
Total Sel.	57,4	83,9	86,2	80,1	86,6	95,2	72,9	84,7	80,0	73,6	76,4	94,2	96,3	89,1	98,1
Rendimiento de mentona [%]	34,1	27,4	67,1	55,2	50,2	88,8	45,7	59,8	46,3	34,6	64,4	85,5	79,2	75,2	84,2

Ejemplo	1,33					1,34					1,35				
Cat.	A + 2					B + 2					B + 3				
Reciclar	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
m (Isopulegol) [g]	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
m (derivado de fenol) [g]	5					5					5				
m (complejo Ru) [mg]	47					59					59				
m (Ru) en ppm	295	295	295	295	295	296	296	296	296	296	296	296	296	296	296
t_1 [h]	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8
TOF [h ⁻¹]	920	940	845	784	832	392	472	470	469	415	125	128	140	134	125
TON	8644					8872					5213				
Total Sel.	96,4	99,9	100	98,8	100	84,8	100	100	100	96,3	73,5	68,0	89,5	88,8	83,9
Rendimiento de mentona [%]	92,8	94,8	85,2	79,1	83,9	79,6	95,8	95,4	95,2	84,2	50,6	51,8	57,0	54,0	50,6

Ejemplo comparativo 1.36 Precursor de rutenio A y derivado de fenol 1 (catalizador preintensificado y aislado)

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 0,5 g **A** y 1,93 g del derivado de fenol **1** en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 160 °C y se agitó durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtuvo un sólido marrón anaranjado y se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice usando heptano como eluyente. Se colocaron luego 38,2 mg (= 300 ppm [Ru]) del sólido grisáceo obtenido junto con 9 g de isopulegol en un matraz Schlenk de 30 ml. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 4 horas. Se determinó la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Ejemplo comparativo 1.37 Precursor de rutenio A y derivado de fenol 1 (catalizador preintensificado y aislado)

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 0,1 g **A** y 384 mg del derivado de fenol **1** en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética y se disolvieron en 2 ml mesitileno. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 160 °C y se agitó durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente la mezcla de reacción marrón anaranjado se filtró. El sólido marrón claro obtenido se lavó con mesitileno y se secó al vacío. Se colocaron entonces 38,4 mg (= 300 ppm [Ru]) del sólido obtenido junto con 9 g de isopulegol en un matraz Schlenk de 30 ml. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 4 horas. Se determinó la conversión y el rendimiento de mentona a través del análisis GC calibrado. Los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Ejemplo comparativo 1.38 Precursor de rutenio A y derivado de fenol 3 (catalizador preintensificado y aislado)

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 0,2 g **A** y 350 mg del derivado de fenol **3** en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 160 °C y se agitó durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido marrón anaranjado. Se colocaron entonces 14,3 mg (= 300 ppm [Ru]) del sólido obtenido junto con 9 g de isopulegol en un matraz Schlenk de 30 ml bajo condiciones semi-inertes. A presión ambiente, la mezcla se calentó a 180 °C y se agitó durante 4 horas. La conversión y el rendimiento de mentona se determinaron mediante análisis calibrado de GC. Los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación.

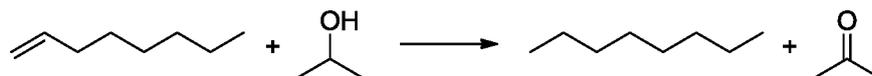
Tabla 8: Resultados de los experimentos con catalizadores presintetizados y aislados en comparación con el ejemplo 1.8

Ejemplo	t ₁ [h]	Conversión [%]	Selectividad total [%]	Rendimiento de mentona [%]
1.8	4	100	88,0	81,0
1.36	4	2,5	78,9*	0,0
1.37	4	2,8	71,0*	0,0
1.38	4	11,6	75,3	5,3

*: Rendimiento de mentol = 2,0 %; teniendo en cuenta la conversión muy baja, la selectividad total es > 70 %

Ejemplo 2: Hidrogenación de enlaces insaturados/deshidrogenación de alcoholes:

Ejemplo 2.1: 1-Octeno a Octano



Procedimiento analítico:

Los análisis de GC se realizaron usando un Agilent6890 equipado con una columna Optima-1 (30 m, 0,32 mm, 0,5 μm).

Programa de temperatura: 50 °C, Isotherma de 2min

5 K/min a 190 °C, Isotherma de 5min

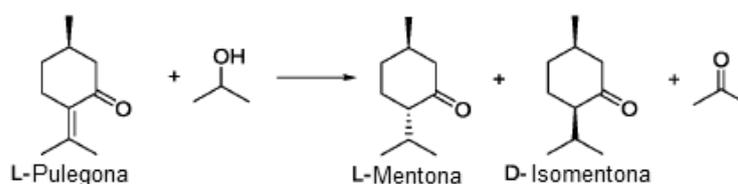
20 K/min a 250 °C, Isotherma de 17min

Flujo constante: 0,8ml/min

Gas portador: Helio

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 0,5 g de 1-octeno, 5 g de 2-propanol, 0,5 g de **1** y 4,5 mg de **A** en un autoclave de vidrio de 50 ml equipado con un agitador de paletas. A presión inherente, la mezcla se calentó a 140 °C y se agitó durante 24 horas. Se determinó una conversión de 1-octeno de 99 % y una selectividad de octano de 73 % mediante análisis de GC.

Ejemplo 2.2: Pulegona a Mentona



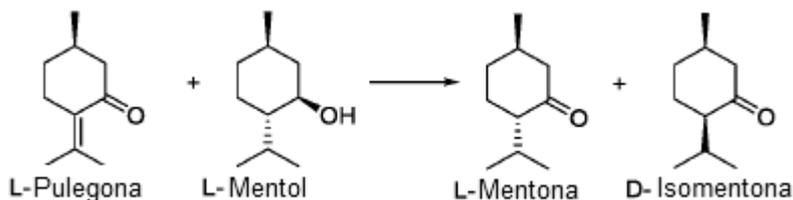
Procedimiento analítico: (véase el ejemplo 1)

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 1 g de L-pulegona, 8 g de 2-propanol, 1 g de **1** y 9,5 mg de **A** en un autoclave de vidrio de 50 ml equipado con un agitador de paletas. A presión inherente, la mezcla se calentó a 180

°C y se agitó durante 5 horas. Se determinó una conversión de L-pulegona del 88 % y una selectividad de mentona del 93,6 % a través del análisis GC calibrado.

Ejemplo 2.3: Mentol + Pulegona a Mentona

5

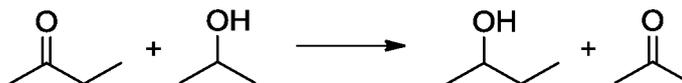


Procedimiento analítico: (véase el Ejemplo 1)

- 10 Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 0,5 g de L-mentol, 0,5 de L-pulegona, 1 g de 1 y 9,5 mg de A en un matraz Schlenk de 50 ml equipado con un agitador de paletas. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 18 horas. Se determinó una conversión del 76,5 %, una selectividad de mentona del 96,5 % y un rendimiento de mentona del 73,9 % a través del análisis GC calibrado.

15 Ejemplo 3: Hidrogenación de cetona/deshidrogenación de alcoholes:

Ejemplo 3.1: Butanona a 2-butanol



20

Procedimiento analítico:

- 25 Los análisis de GC se realizaron usando un Agilent6890 equipado con una columna Optima-1 (30 m, 0,32 mm, 0,5 μm).

Programa de temperatura: 50 °C, Isoterma de 2min

5 K/min a 190 °C, Isoterma de 5min

20 K/min a 250 °C, Isoterma de 17min

30

Flujo constante: 0,8ml/min

Gas portador: Helio

- 35 Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 0,5 g de butanona, 7,9 g de 2-propanol, 0,84 g de 1 y 8,8 mg de A en un autoclave de vidrio de 50 ml equipado con un agitador de paletas. A presión inherente, la mezcla se calentó a 180 °C y se agitó durante 24 horas. Se determinó una conversión de butanona de 91,6 % y un rendimiento de 2-butanol de 91,6 % mediante análisis de GC.

40 Ejemplo 4: Aminación de alcoholes:

Ejemplo 4.1: Dihexilamina + Hexanol a Trihexilamina



45

Procedimiento analítico

Los análisis de GC se realizaron usando un Agilent6890 equipado con una columna Optima-1 (30 m, 0,32 mm, 0,5 μm).

Programa de temperatura: 50 °C, Isoterma de 5min

5 20 K/min a 300 °C, Isoterma de 42,5

Flujo constante: 0,8ml/min

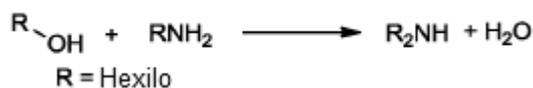
Gas portador: Helio

10

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 4,9 g de dihexilamina, 3 g de 1-hexanol, 1 g de **1** y 9,5 mg de **A** en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 180 °C y se agitó durante 8 horas. Se determinó una conversión de 1-hexanol de 21,3 % y un rendimiento de trihexilamina de 18,2 % mediante análisis de GC.

15

Ejemplo 4.2: Hexilamina + Hexanol a Dihexilamina



20

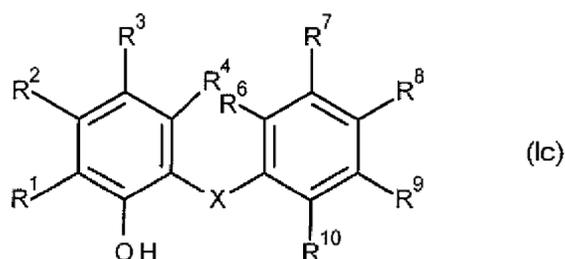
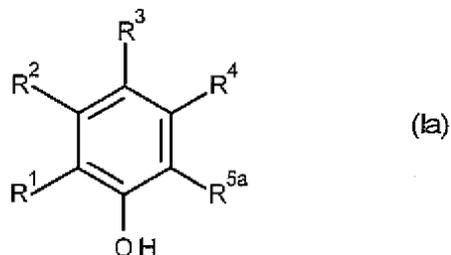
Procedimiento analítico: (véase el ejemplo 4.1)

Bajo condiciones semi-inertes se colocaron 4,0 g de hexilamina, 4,5 g de 1-hexanol, 1 g de **1** y 9,0 mg de **A** en un matraz Schlenk de 30 ml equipado con una barra de agitación magnética. A presión ambiente, se calentó la mezcla a 160 °C y se agitó durante 24 horas. Se determinó una conversión de 1-hexanol de 38,2 % y un rendimiento de dihexilamina de 31,1 % mediante análisis de GC.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de mentona en el que se lleva a cabo una reacción de hidrogenación por transferencia en un medio líquido que contiene isopulegol, un precursor de rutenio y un derivado de fenol en el que el derivado de fenol tiene una de las fórmulas



10 en las que

R^1, R^2, R^3, R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo, o hidroxilo, o R^3, R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

R^{5a} es hidrógeno, alquilo, o hidroxilo;

15 R^6, R^7, R^8, R^9 son independientemente hidrógeno o alquilo, o

R^6, R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, y

20 X es un enlace químico; alquileno opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH; arileno opcionalmente sustituido por 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH; -O-, o -S-; y en las que el precursor de rutenio no posee nitrógeno o ligandos de donantes de fósforo.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que

25 R^1, R^2, R^3, R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo ramificado o lineal, o hidroxilo, o R^3, R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido (por ejemplo fenilo);

R^{5a} es hidrógeno, alquilo ramificado o alquilo lineal, o hidroxilo;

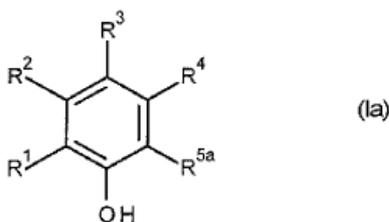
30 R^6, R^7, R^8, R^9 son independientemente hidrógeno o alquilo ramificado o lineal, o

R^6, R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, and

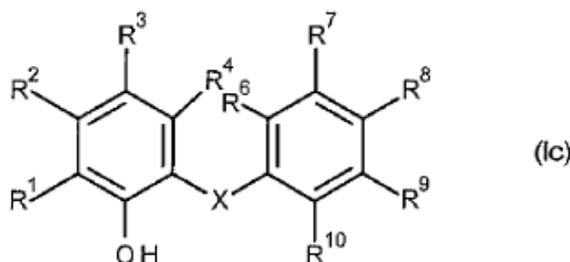
X es un enlace químico, alquileno opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH, o -O-.

35 3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el derivado de fenol tiene la fórmula (Ia)



en la que R¹, R², R³, R⁴ and R^{5a} son independientemente hidrógeno, alquilo, o hidroxilo.

- 5 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el derivado de fenol tiene la fórmula (Ic)



en la que

- 10 R¹, R², R³, R⁴ son independientemente hidrógeno o alquilo, o
 R³, R⁴ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno o alquilo, o
 R⁶, R⁷ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y
 15 X es un enlace químico; alquileno opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH; arileno opcionalmente sustituido por 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH; -O-, o -S-.

- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que en el derivado de fenol de la fórmula (Ic)

- R¹, R², R³, R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o
 R³, R⁴ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o
 25 R⁶, R⁷ juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R¹⁰ es hidrógeno o hidroxilo, y
 X es un enlace químico o alquileno.

- 30 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles está representado por la fórmula (II)



en la que

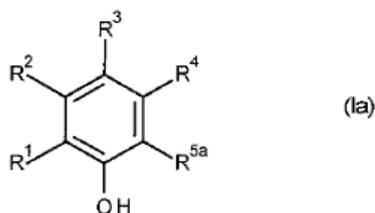
- 35 Ru está en el estado de oxidación (+II), (+III) o (+IV);
 cada L es independientemente hidruro, haluro, alquilo, olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas por 1, 2, o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, y OH, olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son
 40 seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH, -CO, 1,3-dialquildionato, alcanato,
 o arilo opcionalmente sustituido por 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH;
 m es un número entero en un intervalo de 2 a 6;
 45 n es al menos 1,

o una sal del mismo.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el precursor de rutenio es seleccionado entre los compuestos:

- Bis(2,4-dimetilpentadienil)rutenio(II);
- Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);
- Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);
- 10 Cloro(1,5-ciclooctadieno)(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);
- Tetrámero de cloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);
- Hexafluorofosfato de ciclopentadienil(p-cimeno)rutenio(II);
- Dimero de dicarbonilciclopentadienilrutenio(II);
- Dicloro(benceno)rutenio(II);
- 15 Di- μ -clorobis[(p-cimeno)clororutenio(II)];
- Dicloro(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);
- Diclorotricarbonilrutenio (dimero);
- Polímero de dicloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(III);
- Acetilacetato de rutenio(III);
- 20 Bromuro de rutenio(III);
- Cloruro de rutenio(III);
- Yoduro de rutenio(III);
- Polímero de acetatodicarbonilrutenio(IV);
- Hexaclororutenato de amonio (IV);
- 25 Dicloro(μ -cloro)bis[(1,2,3,6,7,8- η)-2,7-dimetil-2,6-octadien-1,8-diil]dirutenio(IV); o
- Dicloro(2,6,10-dodecatrieno-1,12-diil)rutenio(IV).

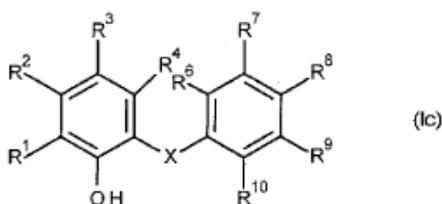
8. Un catalizador de rutenio que se puede obtener poniendo en contacto en un medio líquido un precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles y un derivado de fenol en el que el precursor de rutenio no posee ligandos donantes de nitrógeno o fósforo, y en el que el derivado de fenol tiene una de las fórmulas



35 en la que

- R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o hidroxilo;
- R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado;
- 40 R³ es alquilo C₁-C₁₀ lineal, alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o hidroxilo;
- R⁴ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, o alquilo C₃-C₁₀ ramificado;
- R^{5a} es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal, alquilo C₃-C₁₀ ramificado, o hidroxilo;

o



45

en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 son independientemente hidrógeno o alquilo, o
 R^3, R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

5 R^6, R^7, R^8, R^9 son independientemente hidrógeno o alquilo, o
 R^6, R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, y

10 X es un enlace químico; alquileo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH; arileno opcionalmente sustituido por 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH; -O-, o -S-;

con la condición de que se pueda obtener un complejo de rutenio a partir de $[(p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$ y se excluye (R)-binol.

15

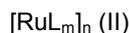
9. El catalizador de rutenio de la reivindicación 8 en el que en el derivado de fenol de la fórmula (Ic)

R^1, R^2, R^3, R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo $C_1\text{-}C_{10}$ lineal, o alquilo $C_3\text{-}C_{10}$ ramificado, o
 R^3, R^4 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;

20 R^6, R^7, R^8, R^9 son independientemente hidrógeno, alquilo $C_1\text{-}C_{10}$ lineal, o alquilo $C_3\text{-}C_{10}$ ramificado, o
 R^6, R^7 juntos con los átomos de carbono al cual están unidos forman un anillo aromático unido;
 R^{10} es hidrógeno o hidroxilo, y

X es un enlace químico o alquileo.

25 10. El catalizador de rutenio de cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9 en el que el precursor de rutenio que tiene ligandos lábiles está representado por la fórmula (II)



30 en la que

Ru está en el estado de oxidación (+II), (+III) o (+IV);

35 cada L es independientemente hidruro, haluro, alquilo, olefinas alifáticas opcionalmente sustituidas por 1, 2, o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, y OH, olefinas cíclicas opcionalmente sustituidas por 1, 2 o 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo y OH, -CO, 1,3-dialkildionato, alcanato, o arilo opcionalmente sustituido por 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, en particular 1, 2, 3 sustituyentes que son seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi y OH;

40 m es un número entero en un intervalo de 2 a 6;

n es al menos 1,

o una sal del mismo.

45

11. El catalizador de rutenio de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 en el que el precursor de rutenio es seleccionado entre los compuestos:

Bis(2,4-dimetilpentadienil)rutenio(II);

50 Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);

Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato)(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);

Cloro(1,5-ciclooctadieno)(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);

Tetrámero de cloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(II);

Hexafluorofosfato de ciclopentadienil(p-cimeno)rutenio(II);

55 Dimero de dicarbonilciclopentadienilrutenio(II);

Dicloro(benceno)rutenio(II);

Di- μ -clorobis[(p-cimeno)clororutenio(II)];

Dicloro(1,5-ciclooctadieno)rutenio(II);

Diclorotricarbonilrutenio (dimero);

60 Polímero de dicloro(pentametilciclopentadienil)rutenio(III);

Acetilacetato de rutenio(III);

Bromuro de rutenio(III);
Cloruro de rutenio(III);
Yoduro de rutenio(III);
Polímero de acetatodicarbonilrutenio(IV);

- 5 Hexaclororutenato de amonio (IV);
Dicloro(μ -cloro)bis[(1,2,3,6,7,8- η)-2,7-dimetil-2,6-octadien-1,8-diil]dirutenio(IV); o
Dicloro(2,6,10-dodecatrieno-1,12-diil)rutenio(IV).

- 10 12. El uso del catalizador de rutenio de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en reacciones de hidrogenación por transferencia

- 15 13. El uso de la reivindicación 12 en el que la reacción de hidrogenación por transferencia es la isomerización de alcoholes insaturados, la isomerización de carbonilo insaturado, la hidrogenación de alquenos, la hidrogenación de cetonas, la deshidrogenación de alcoholes, una esterificación deshidrogenada, el acoplamiento de deshidrogenación de alcoholes con aminas a amidas, la alquilación de aminas con alcoholes, o la oxidación de alcoholes a aldehídos.