

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 318**

51 Int. Cl.:

**C07D 493/04** (2006.01)

**C07B 43/04** (2006.01)

**B01J 23/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2013 PCT/EP2013/065402**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2013 E 13741712 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2875027**

54 Título: **Procedimiento para la aminación catalizada de modo homogéneo de alcoholes con amoníaco en presencia de un complejo catalizador sin ligandos aniónicos**

30 Prioridad:

**23.07.2012 EP 12177529**

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

**20.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHELWIES, MATHIAS;  
DA SILVA, MARION;  
SCHAUB, THOMAS;  
MELDER, JOHANN-PETER;  
PACIELLO, ROCCO y  
MERGER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 682 318 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la aminación catalizada de modo homogéneo de alcoholes con amoníaco en presencia de un complejo catalizador sin ligandos aniónicos

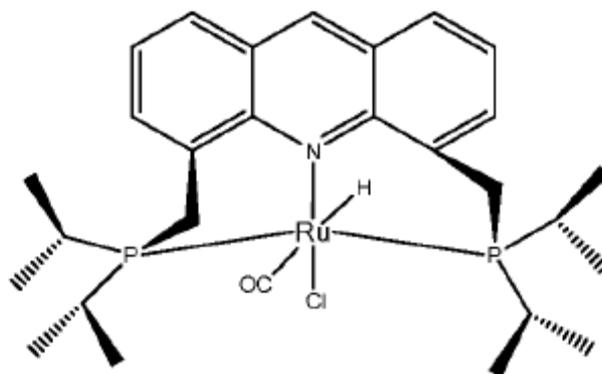
5 La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcoholes con disociación de agua en presencia de al menos un complejo catalizador de la fórmula general (I) que contiene rutenio, así como al menos un ligando donante al menos bidental.

10 Las aminas primarias son compuestos que tienen al menos un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) primario. Aminas primarias son productos valiosos con una gran cantidad de usos diferentes, por ejemplo, como disolventes o como solubilizantes, para la síntesis de formadores de quelatos, como reactantes para la preparación de resinas sintéticas, inhibidores, sustancias tensioactivas, como productos intermedios en la preparación de aditivos de combustibles, tensioactivos, fármacos y productos fitosanitarios, agentes de curado para resinas epóxicas, catalizadores para poliuretanos, como productos intermedios para la preparación de compuestos cuaternarios de amonio, plastificantes, inhibidores de corrosión, resinas sintéticas, intercambiadores iónicos, sustancias auxiliares de textiles, colorantes, acelerantes de vulcanización y/o emulsionantes.

15 Las aminas primarias se preparan en la actualidad mediante aminación de alcoholes catalizadas de modo heterogéneo a partir de alcoholes con amoníaco. La publicación WO 2008/006752 A1 describe un procedimiento para la preparación de aminas mediante reacción de alcoholes primarios o secundarios con amoníaco en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene dióxido de zirconio y níquel. La reacción se realiza a temperaturas en el intervalo de 150 a 210 °C y presiones de amoníaco en el intervalo de 30 a 200 bar.

20 La aminación de monoalcoholes, catalizada de modo homogéneo, con aminas primarias y secundarias se conoce desde los años 1970 y se describe, por ejemplo, en la publicación US 3,708,539. En tal caso, se emplean catalizadores de rutenio o de osmio que contienen trifenilfosfina y ligandos aniónicos tales como hidruro, haluro o nitrato. Con los sistemas catalizadores descritos en la publicación US 3,708,539 es posible solamente la aminación de monoalcoholes con aminas primarias y secundarias. La conversión de alcoholes con amoníaco, lo cual representa la reacción económicamente más atractiva, no se describe en este trabajo.

25 La publicación WO 2010/018570 y la publicación de C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8661-8664 describen la aminación de monoalcoholes primarios con amoníaco para obtener monoaminas primarias en presencia de un complejo catalizador de rutenio. El rutenio contenido en el complejo catalizador forma un complejo con ligandos a base de acridinilo, el cual presenta adicionalmente grupos fosfina sustituidos con isopropilo. El rutenio en el complejo catalizador tiene dos ligandos aniónicos, así como monóxido de carbono y corresponde a la siguiente fórmula:



El complejo catalizador se prepara a partir de [RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)] en tolueno con adición del ligando correspondiente (4,5-bis-(di-iso-propilfosfinometil)acridina) y eliminación subsiguiente del disolvente.

35 Al rutenio del complejo catalizador se encuentran unidos un anión de cloruro y un anión de hidruro. Este también se designa como monohidruro de rutenio. La conversión de alcoholes secundarios, así como di-, tri- o polioles en mono-, di-, tri- o poliaminas primarias no se describe en la publicación WO 2010/018570.

La desventaja de este complejo catalizador descrito previamente es que este tiene que prepararse primero en un procedimiento de dos etapas previo a la aminación de alcohol.

En las publicaciones de S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, Angew. Chem. 2010, 122, 8303-8306 y D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, Angew. Chem. 2010, 122, 8307-8310 se describe la aminación catalizada, de modo homogéneo con catalizadores de rutenio, de alcoholes secundarios, tales como ciclohexanol, con amoníaco. Como ligandos donantes de fósforo se emplean aquí ligandos de fosfina monodentados. Los desventajas de este procedimiento es que las cargas necesarias de catalizador, de 6% molar respecto del sustrato, son altas.

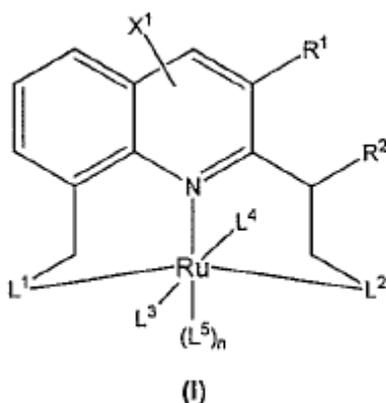
La publicación DE 10 2011 004 465 y publicación de S. Imm, S. Bähn, M. Zang, L. Neubert, H. Neumann, F. Klasovsky, J. Pfeffer, T. Haas y M. Beller, Angew. Chem. 2011, 123, 7741-7745 describen un procedimiento para la aminación, catalizada de modo homogéneo de alcoholes secundarios con amoníaco. En este caso se logran buenos resultados con un complejo catalizador, el cual es accesible a partir de xantfos (4,5-bis-(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno) y  $[\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}(\text{PPh}_3)_3]$ . Igualmente se logran buenos resultados con el complejo catalizador carbonilclorohidrido-[4,5-(di-iso-propilfosfinometil-acridino) rutenio (II)]. Este complejo catalizador corresponde a la fórmula mostrada previamente en la publicación WO 2010/018570.

Los catalizadores complejos descritos en la publicación DE 10 2011 004 465 también presentan ligandos aniónicos que forman complejos con el rutenio. Los catalizadores complejos descritos en la publicación DE 10 2011 004 465 también presentan una estructura de hidruro de rutenio.

A pesar de que en el estado de la técnica se describe la conversión catalizada de modo homogéneo de alcoholes primarios y secundarios en aminas primarias, existe, no obstante, una gran demanda de procedimientos alternativos que se apartan de los sistemas catalizadores ya conocidos con respecto a su actividad y selectividad pueden prepararse ventajosamente in situ en las condiciones reacción de la aminación de alcohol.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcohol, catalizada de forma homogénea, de alcoholes, principalmente alcoholes secundarios, con amoníaco y disociación de agua. El procedimiento debe suministrar aminas primarias con buenos rendimientos y selectividades y evitar en la mayor medida posible la formación de subproductos no deseados como aminas secundarias o terciarias. Además, el procedimiento también debe hacer posible el empleo de un complejo catalizador sencillo, accesible, el cual es accesible directamente in situ en las condiciones de reacción de la aminación de alcohol.

El objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante la aminación alcohólica de alcoholes con amoníaco, con disociación de agua, en cuyo caso la aminación de alcohol se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador el cual contiene rutenio, así como al menos un ligando tonante, aunque no contiene un ligando aniónico; en cuyo caso el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula general (I):



en la cual

$L^1$  y  $L^2$  son, independientemente entre sí,  $\text{PR}^a\text{R}^b$  o  $\text{NR}^a\text{R}^b$ ;

$L^3$ ,  $L^4$  y  $L^5$  son, independientemente entre sí, donantes monodentados de dos electrones que se seleccionan del grupo CO y  $\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ ;

$n$  es un número entero de 0 o 1;

$R^1$  y  $R^2$  son hidrógeno ambos o forman conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos un anillo fenilo que forma una unidad de acridinilo conjuntamente con la unidad de quinolinilo de la fórmula I;

R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> son, independientemente entre sí, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, no sustituido o al menos monosustituido, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> o heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>,

donde los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN, NH<sub>2</sub> y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

5 X<sup>1</sup> representa uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno, dos, tres, cuatro o cinco sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolinilo,

en cuyo caso X<sup>1</sup>, independientemente entre sí, se selecciona del grupo compuesto por hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NC(O)R, C(O)NR<sub>2</sub>, OC(O)R, C(O)OR, CN y alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> y heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, no sustituidos o al menos monosustituidos,

donde los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN, NH<sub>2</sub> y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

10 De manera sorprendente se ha establecido que con los catalizadores complejos empleados en el procedimiento según la invención, los cuales contienen rutenio así como al menos un ligando donante, aunque no un ligando aniónico, se obtienen aminas primarias con rendimientos ostensiblemente mejorados frente a los procedimientos descritos en el estado de la técnica.

15 En la aminación de alcohol, catalizada de modo homogéneo, los grupos hidroxilo (-OH) del alcohol empleado reaccionan con amoníaco para convertirse en grupos amino (-NH<sub>2</sub>), en cuyo caso se genera una molécula de agua por cada grupo hidroxilo convertido.

Reactantes

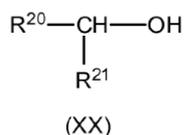
20 El procedimiento según la invención en calidad de reactantes se emplean alcoholes que contienen al menos un grupo hidroxilo (en lo sucesivo también denominado grupo OH). El grupo OH pueden presentarse en este caso en forma del grupo funcional (-CH<sub>2</sub>-OH) (grupo alcohol primario) o en forma del grupo funcional (>CH-OH) (grupo alcohol secundario).

En el procedimiento según la invención se emplean preferiblemente reactantes que tienen al menos un grupo funcional de la fórmula (>CH-OH), es decir al menos un grupo alcohol secundario. Preferiblemente, en calidad de reactantes se emplean alcoholes que tienen al menos dos grupos secundarios de alcohol.

25 Como reactantes son adecuados prácticamente todos los alcoholes que cumplen los requisitos previamente mencionados. Los alcoholes pueden ser de cadena recta, ramificados cíclicos. Los alcoholes pueden tener, además, sustituyentes con un comportamiento inerte en las condiciones de reacción de la aminación de alcohol, por ejemplo, alcoxi, alqueniloxi, alquilamino, dialquilamino y halógenos (F, Cl, Br, I). Como reactantes pueden emplearse, por lo tanto, monoalcoholes, dioles, trioles, polioles y alcanolaminas que tienen preferiblemente al menos un grupo  
30 funcional de la fórmula (>CH-OH).

Monoalcoholes que pueden emplearse según la invención son alcoholes que tienen solamente un grupo hidroxilo. Dioles, trioles y polioles que pueden usarse según la invención son alcoholes que tienen dos, tres o más grupos hidroxilo. Alcanolaminas que pueden emplearse según la invención son compuestos que tienen al menos un hidroxilo y al menos otro grupo amino primario, secundario o terciario.

35 Alcoholes adecuados son, por ejemplo, aquellos de la fórmula general (XX):



en la cual

40 R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup>, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo que se compone de hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> y heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, no sustituidos o al menos monosustituidos, o R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup>, conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos, forman un sistema de anillo de cinco a 12 miembros, no sustituido o al menos monosustituido,

en cuyo caso los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, OR<sup>22</sup>, CN, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>22</sup>, N(R<sup>22</sup>)<sub>2</sub>, COOH, COOR<sup>22</sup>, C(O)NH<sub>2</sub>, C(O)NHR<sup>22</sup>, C(O)N(R<sup>22</sup>)<sub>2</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heterociclilos de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> y heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>.

45 donde R<sup>22</sup> se selecciona de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

Para el caso en que R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup>, conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos, forman un sistema de anillo, el sistema de anillo se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, heterocicilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> y heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, no sustituidos o al menos monosustituidos, en cuyo caso los sustituyentes tienen los significados antes mencionados.

- 5 Sistemas particularmente preferidos se seleccionan del grupo compuesto por ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo, no sustituidos o al menos monosustituidos.

A manera de ejemplo, son adecuados los siguientes alcoholes: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, 2-etilhexanol, tridecanol, alcohol estearílico, alcohol palmítico, alcohol bencílico, 2-feniletanol, 2-(p-metoxifenil)etanol, alcohol furfurílico, 2-(3,4-dimetoxifenil)etanol, hidroximetilfurfural, alcohol alílico, alcohol propargílico, ácido láctico y serina.

Como reactantes se prefieren alcoholes que tienen al menos dos grupos hidroxilo.

Como reactantes particularmente se prefieren alcoholes que tienen al menos dos grupos funcionales de la fórmula (>CHOH) (grupo secundario de alcohol).

15 Ejemplos de dioles que pueden emplearse como reactantes en el procedimiento de la invención son: 1,2-etandiol (etilenglicol), 1,2-propandiol (1,2-propilenglicol), 1,3-propandiol (1,3-propilenglicol), 1,4-butandiol (1,4-butilenglicol), 1,2-butandiol (1,2-butilenglicol), 2,3-butandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol (neopentilglicol), 1,5-pentandiol, 1,2-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-hexandiol, 1,7-heptandiol, 1,2-heptandiol, 1,8-OCTandiol, 1,2-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,2-nonandiol, 2,4-dimetil-2,5-hexandiol, éster de neopentilglicol y ácido hidroxipiválico, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-buten-1,4-diol, 2-butin-1,4-diol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, tales como 1,2-polipropilenglicol y 1,3 polipropilenglicol, politetrahidrofurano, dietanolamina, 1,4-bis-(2-hidroxietil)piperazina, diisopropanolamina, N-butildietanolamina, 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol, 2,5-(Dimetanol)-furano, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, diol de C<sub>36</sub> (mezcla de isómeros de alcoholes de la fórmula global (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>O<sub>2</sub>)) y N-metildietanolamina, isosorbida (1,4:3,6 - dianhidroglucitol), isomannida (1,4 : 3,6 -dianhidromanitol, diisopropanol-p-toluidina, N,N-di-(2-hidroxietil)anilina, ácido glucárico-1,4 : 6,3-dilactona (CAS 826-91-5), diisopropanolamina. 2,5-(Dimetanol)-furano también se designa como 2,5-bis(hidroximetil)furano.

Dioles principalmente preferidos que tienen dos grupos funcionales de la fórmula (>CH-OH) (grupo secundario de alcohol) se seleccionan de ácido glucárico-1,4 : 6,3-dilactona, isosorbida, isomanida, isoidida, manitol, sorbitol y galactitol.

30 Como reactantes pueden emplearse todos los trioles o polioles conocidos que tienen al menos un grupo funcional de la fórmula (-CH<sub>2</sub>-OH) o (>CH-OH), de modo particularmente preferible trioles con al menos dos grupos funcionales de la fórmula (-CH<sub>2</sub>-OH) y/o (>CH-OH). Ejemplos de trioles o polioles que pueden emplearse como reactantes en el procedimiento según la invención son glicerina, trimetilolpropano, triisopropanolamina, trietanolamina, alcohol polivinílico, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propandiol (pentaeritritol), sorbitol, inositol, carbohidratos azúcares alcoholes de azúcar y polímeros tales como, por ejemplo, glucosa, manosa, fructosa, ribosa, desoxirribosa, galactosa, N-acetilglucosamina, fucosa, ramnosa, sacarosa, lactosa, celobios, maltosa y amilosa, celulosa, almidón y xantano.

35 Se prefieren trioles o polioles que tienen al menos dos grupos secundarios de alcohol (>CH-OH).

El procedimiento según la invención es adecuado principalmente para la aminación de alcoholes que son térmicamente inestables y al evaporarse tienden a descomponerse, incluso a presión reducida.

40 Alcoholes particularmente preferidos se seleccionan del grupo compuesto por azúcares, alcoholes de azúcar y los derivados que pueden derivarse de estos mediante conversión química (por ejemplo, mediante deshidratación), tales como desoxiazúcares y C- u O-glicósidos.

Alcoholes muy particularmente preferidos se seleccionan del grupo compuesto por isosorbida, isomanida, isoidida, manitol, ácido glucárico-1,4:6,3-dilactona, sorbitol y galactitol.

45 Los alcoholes más preferidos se seleccionan del grupo que se compone de isosorbida e isomanida. Entre los alcoholes isosorbida e isomanida se prefieren isosorbida.

50 Como reactantes pueden emplearse, además, todas las alcanolaminas conocidas que tienen al menos un grupo OH, preferiblemente un grupo hidroxilo primario o secundario y al menos un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) primario. En el contexto de la invención, las alcanolaminas se toman con alcoholes que pueden emplearse como reactantes. Ejemplos de alcanolaminas que pueden emplearse como reactantes en el procedimiento de la invención son: monoaminoetanol, 3-aminopropan-1-ol, 2-aminopropan-1-ol, 4-aminobutan-1-ol, 2-aminobutan-1-ol, 3-aminobutan-1-ol, 5-aminopentán-1-ol, 2-aminopentán-1-ol, 6-aminohexán-1-ol, 2-aminohexán-1-ol, 7-aminoheptán-1-ol, 2-aminoheptán-1-ol, 8-aminooctán-1-ol, 2-aminooctán-1-ol, N-(2-hidroxietil)anilina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, N-(2-hidroxietil)-1,3-propandiamina y aminodietilenglicol (2-(2-aminoetoxi)etanol).

Se prefieren alcanolaminas que tienen al menos un grupo hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) primario y al menos un grupo amino primario de la fórmula (-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).

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

- 5 En el procedimiento de la invención pueden emplearse exactamente un alcohol. También es posible emplear mezclas de dos o más alcoholes.

Complejo catalizador

El procedimiento según la invención se emplea al menos un complejo catalizador que contiene rutenio, así como al menos un ligando donante, aunque ningún ligando aniónico.

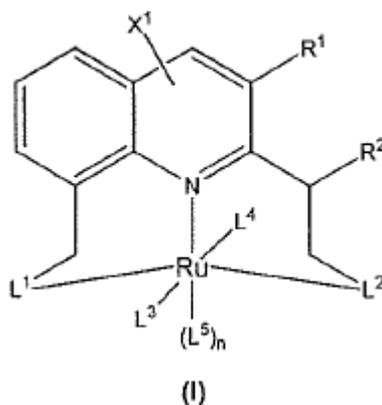
- 10 El ligando donante es preferiblemente al menos bidental.

Por denticidad se entiende la cantidad de los sitios de coordinación que puede ocupar el ligando donante en el átomo central (rutenio).

Ligandos monodentales pueden ocupar solamente un sitio de coordinación del átomo central.

- 15 Los ligandos bidentales pueden ocupar dos y los ligandos tridentales pueden ocupar tres sitios de coordinación del átomo central.

El procedimiento según la invención se realiza de manera catalizada homogéneamente en presencia de al menos un complejo catalizador de la fórmula general (I):



en la cual

- 20 L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son, independientemente entre sí, PR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> o NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>;

L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> y L<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, donantes L monodentales de dos electrones, seleccionados del grupo CO y PR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>;

n es un número entero 0 o 1;

- 25 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno ambos o forman, conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos, un anillo de fenilo que, conjuntamente con la unidad de quinolina de la fórmula I forman una unidad de acridinilo;

R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> son, independientemente entre sí, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> o heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, en cuyo caso los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN, NH<sub>2</sub> y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

- 30 X<sup>1</sup> representa uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno, dos, tres, cuatro o cinco sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolina,

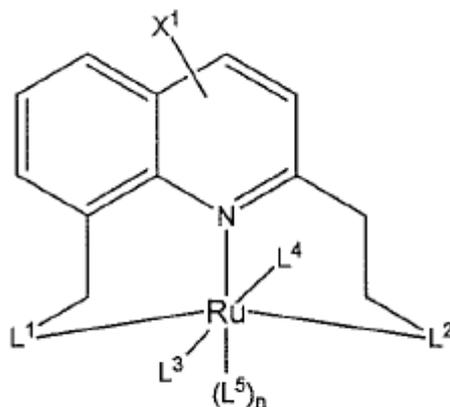
donde X<sup>1</sup>, independientemente entre sí, se selecciona del grupo compuesto por hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NC(O)R, C(O)NR<sub>2</sub>, OC(O)R, C(O)OR, CN y alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> y heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>,

en cuyo caso los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN, NH<sub>2</sub> y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

El complejo catalizador puede ser neutro, cargado positivamente una o dos veces, preferiblemente es neutro.

En una forma preferida de realización, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador, en el cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno ambos y el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula (IV):

5

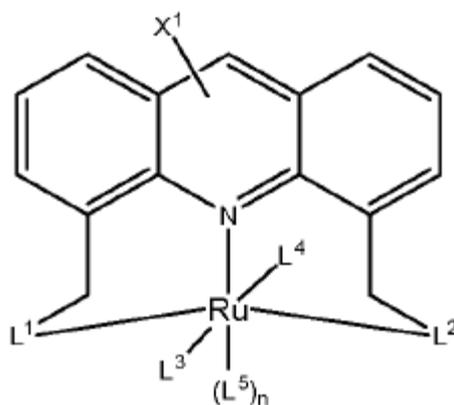


(IV)

en la cual X<sup>1</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> y n tienen los significados mencionados previamente, en cuyo caso aplican de manera correspondiente las preferencias antes mencionadas.

10

En otra forma particularmente preferida de realización, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador, en el cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, conjuntamente con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un anillo de fenilo que forma una unidad de acridinilo conjuntamente con la unidad de quinolinilo de la fórmula (I) y el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula (V):

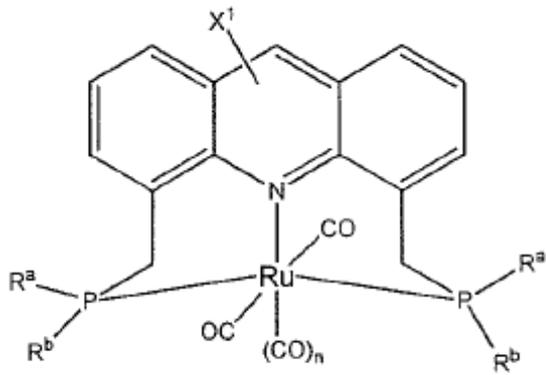


(V)

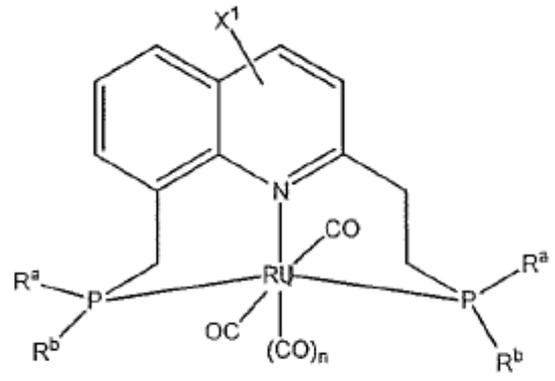
15

en la cual X<sup>1</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> y n tienen los significados antes mencionados, en cuyo caso aplican de manera correspondiente las preferencias antes mencionadas.

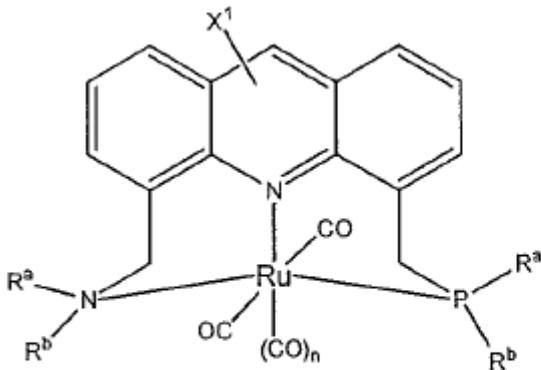
En otra forma preferida de la invención, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador del grupo compuesto por catalizadores de las fórmulas (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII):



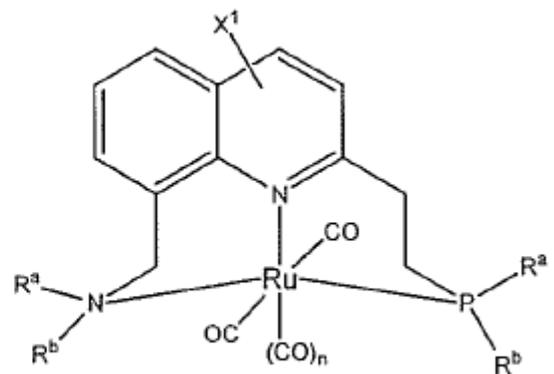
(VI)



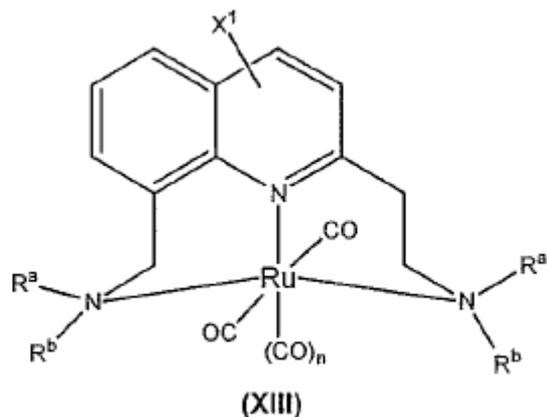
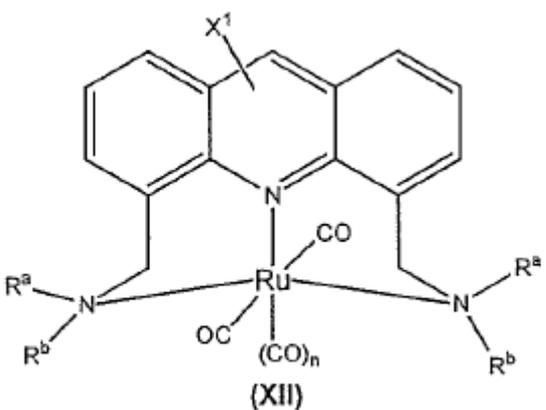
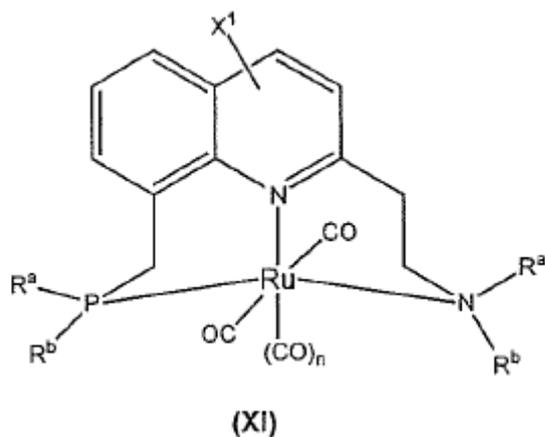
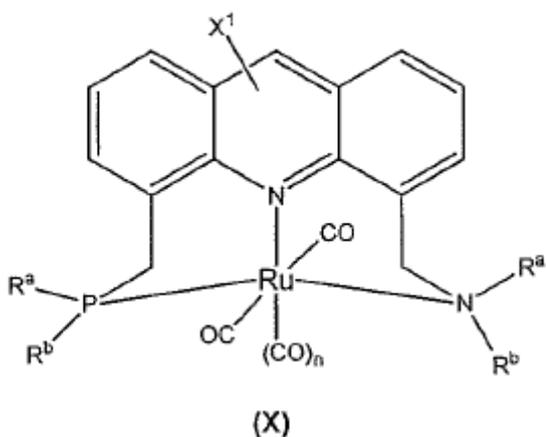
(VII)



(VIII)



(IX)



en las cuales  $X^1$ ,  $R^a$ ,  $R^b$  y  $n$  tienen los significados antes mencionados, en cuyo caso aplican de manera correspondiente las preferencias antes mencionadas.

- 5 Además, particularmente se prefieren catalizadores de complejo de las fórmulas (I), (IV), (V) y (VI) a (XIII), en las cuales  $R^a$  y  $R^b$  son ciclohexilo no sustituido.

En una forma muy particularmente preferida, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador del grupo de los catalizadores de las fórmulas (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII) en las cuales

- 10  $R^a$  y  $R^b$ , independientemente entre sí, son alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , heterociclilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , arilo de  $C_5$ - $C_{10}$  o hetero arilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , no sustituidos o al menos monosustituidos;

donde los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN,  $NH_2$  y alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ ;

$n$  es un número entero 0 o 1;

- 15  $X^1$  representa uno, dos o tres sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno o dos sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolinilo;

donde  $X^1$ , independientemente entre sí, se selecciona del grupo compuesto por hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $NC(O)R$ ,  $C(O)NR_2$ ,  $OC(O)R$ ,  $C(O)OR$ , CN y alcoxi de  $C_1$ - $C_{10}$ , alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , heterociclilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , arilo de  $C_5$ - $C_{10}$  y heteroarilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , no sustituidos;

donde R se selecciona del grupo compuesto por H y alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ .

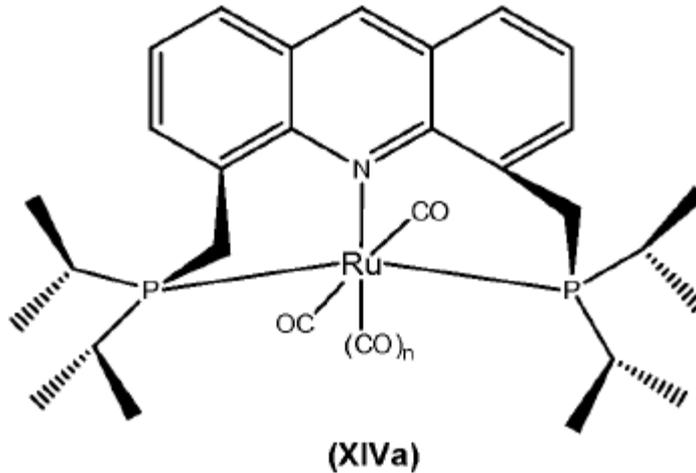
- 20 En otra forma muy particularmente preferida de realización, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador del grupo de los catalizadores de las fórmulas (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII), donde

$R^a$  y  $R^b$ , independientemente entre sí, son metilo, etilo, isopropilo, ter.-butilo, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo o mesitilo;

n es un número entero 0 o 1;

X<sup>1</sup> es hidrógeno.

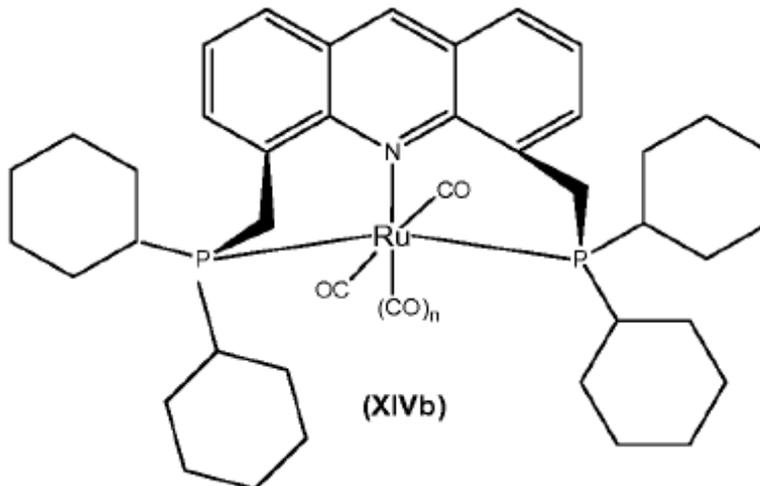
En una forma principalmente preferida de realización, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de un complejo catalizador de la fórmula (XIVa):



5

en la cual n es un número entero 0 o 1.

En otra forma principalmente preferida, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de un complejo catalizador de la fórmula (XIVb)



10 en la cual n es un número entero 0 o 1.

En una forma particularmente preferida de realización, el procedimiento según la invención se realiza en presencia de al menos un complejo catalizador de las fórmulas (I), (IV), (V) y (VI) a (XIII) sowie XIVa)) o (XIVb)) en las cuales n es igual a 0.

15 En el contexto de la presente invención, por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> se entienden grupos ramificados, no ramificados, saturados e insaturados. Se prefieren grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono (alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Más preferidos son los grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

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

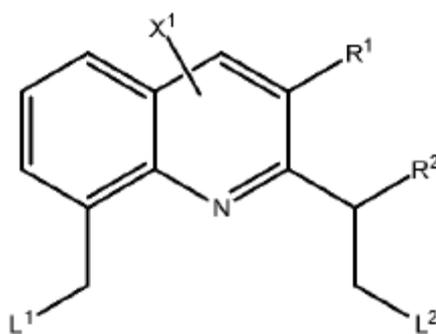
Ejemplos de grupos alquilo saturados (alqueno, alquino) son vinilo, alilo, butenilo, etinilo y propinilo.

- El grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> puede ser no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo de F, Cl, Br, hidroxilo (OH), alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ariloxi de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, alquilariloxi de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heteroariloxi de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, oxo, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, fenilo, heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, naftilo, amino, alquil(de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-amino, arilamino de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, heteroarilamino de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de N, O, S, dialquil(de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-amino, diarilamino de C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>, alquil(de C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-arilamino, acilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aciloxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub>, carboxi de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, carbamoilo, carboxamida, ciano, sulfonilo, sulfonilamino, sulfinilo, sulfinilamino, tiol, alquil(de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)tiol, aril(de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)tiol o alquil(de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)sulfonilo.
- 5
- 10 Por cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> se entienden en la presente grupos saturados, insaturados, monocíclicos y policíclicos. Ejemplos de cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> son ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo. Los grupos de cicloalquilo pueden ser no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, tal como se han definido previamente para el grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
- 15 En el contexto de la presente invención, por arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> se entiende un sistema de anillo aromático con 5 a 10 átomos de carbono. El sistema aromático de anillo puede ser monocíclico o bicíclico. Ejemplos de grupos arilo son fenilo, naftilo tal como 1-naftilo y 2-naftilo. El grupo arilo puede ser no sustituido o sustituido, con uno o varios sustituyentes, tal como se ha definido previamente para alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
- 20 En el contexto de la presente invención por hetero arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> se entiende un sistema heteroaromático que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo de N, O y S. Los grupos heteroarilo pueden ser monocíclicos o bicíclicos. Para el caso en que nitrógeno es un átomo del anillo, la presente invención también comprende óxidos de N de los heteroarilos que contienen nitrógeno. Ejemplos de heteroarilos son tienilo, benzotienilo, 1-naftotienilo, tiantrenilo, furilo, benzofurilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, purinilo, isoquinolinilo, quinolinilo, acridinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo, piperidinilo, carbolinilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, isoxazolilo. Los grupos heteroarilo pueden ser no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes que ya han sido definidos antes para alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
- 25
- 30 En el contexto de la presente invención, por heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> se entienden sistemas de anillo de cinco a diez miembros que contienen al menos un heteroátomo del grupo de N, O y S. Los sistemas de anillo pueden ser mono- o bicíclicos. Ejemplos de sistemas de anillo heterocíclicos adecuados son piperidinilo, pirrolidinilo, pirrolinilo, pirazolinilo, pirazolidinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piranilo, tiopiranilo, piperazinilo, indolinilo, dihidrofuranilo, tetrahidrofuranilo, dihidrotiofenilo, tetrahidrotiofenilo, dihidropiranilo y tetrahidropiranilo.
- Aminación de alcohol
- 35 El complejo catalizador empleado en el procedimiento según la invención para la laminación de alcohol no presenta ligandos aniónicos. En el contexto de la presente invención, por ligandos aniónicos se entienden compuestos que tienen al menos una carga negativa. Ejemplos de ligandos aniónicos que tienen una carga negativa (ligandos mono aniónicos) son H (hidruros), aniones de haluro, carboxilatos, sulfonatos, CN (anión cianuro) y OH (anión hidróxido). Tales ligandos aniónicos no están contenidos en el complejo catalizador.
- 40 En otra forma de realización, el complejo catalizador no tiene ligandos iónicos, es decir ni aniónicos, ni catiónicos. Por ligandos aniónicos catiónicos según la invención se entiende sólo aquellos ligandos que están coordinados directamente en el átomo central de rutenio del complejo catalizador. Los contra-iones, principalmente aniones que no están coordinados directamente en el átomo central de rutenio, según la invención no representan ligandos aniónicos o catiónicos.
- 45 Además del complejo catalizador que no contiene ligandos aniónicos, durante la aminación de alcohol también pueden estar presentes complejos catalizadores que tienen uno o varios ligandos aniónicos. El complejo catalizador según la invención que no tiene ligandos iónicos, preferiblemente no tiene ligandos aniónicos, en el contexto de la presente invención también se denomina complejo catalizador (KKe). Los complejos catalizadores que tienen uno o varios ligandos aniónicos también se denominan en la presente invención complejo catalizador (KKs).
- 50 En el procedimiento según la invención pueden emplearse exactamente un complejo catalizador (KKe). También es posible emplear mezclas de dos o varios complejos catalizadores (KKe).
- Para el caso en que la aminación de alcohol según la invención se realiza en presencia de un catalizador que contiene una mezcla de un complejo catalizador (KKe) y un complejo catalizador (KKs), el complejo catalizador (KKe) representa cuantitativamente la parte principal de la mezcla respecto de la cantidad total de los complejos catalizadores (KKe) y (KKs) contenidos en la mezcla, en cuya presencia se realiza el procedimiento según la invención.

Por parte principal se entiende a este respecto que para el caso en que además del complejo catalizador o de los complejos catalizadores (KKe) según la invención, también se encuentran presentes complejos catalizadores (KKs), la proporción cuantitativa de estos complejos catalizadores (KKe) y (KKs) corresponde recíprocamente al coeficiente de proporción cuantitativa  $M_v = [\text{cantidad total de los complejos catalizadores (KKe), en cuya presencia se realiza la aminación de alcohol}] / [\text{cantidad total de los complejos catalizadores (KKs), en cuya presencia se realiza la aminación de alcohol}]$  y  $M_v$  en términos generales es  $> 1$ , preferiblemente  $> 5$ , más preferiblemente  $> 9$ , de modo particularmente preferido  $> 20$ . Las cantidades totales del complejo catalizador (KKe) y (KKs) se miden respectivamente en % molar.

El complejo catalizador según la invención puede emplearse tanto directamente en su forma activa, como también puede generarse a partir de precursores de catalizador que contienen rutenio adicionando el ligando correspondiente solamente en las condiciones de reacción. Para el caso en que el complejo catalizador se emplea directamente su forma activa, este se prepara en una etapa procedimental previa a la propia aminación de alcohol.

Para la preparación del complejo catalizador en una etapa procedimental previa se emplea al menos un ligando donante de la fórmula general (Ia)



(Ia)

en la cual  $X^1$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados descritos para los complejos catalizadores de las fórmulas (I), (IV), (V) y (VI) a (XIII), así como (XIVa) y (XIVb), en cuyo caso aplican las preferencias allí descritas.

El ligando donante (Ia), un precursor de catalizador que contiene rutenio y un disolvente, preferentemente a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ), se llevan a una autoclave. El ligando donante (Ia) se emplea preferiblemente en cantidades equimolares con respecto al rutenio contenido en el precursor del catalizador que contiene rutenio. También es posible emplear el ligando donante (Ia) en exceso o en defecto.

El suministro de los componentes previamente descritos se efectúa preferiblemente en una atmósfera de gas protector, por ejemplo, en nitrógeno o argón. Como disolvente pueden emplearse disolventes polares o apolares. Se prefieren disolventes apolares como, por ejemplo, benceno, tolueno o xilenos (1,2-dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, 1,4-dimetilbenceno), así como mezclas de estos disolventes apolares. Como disolvente apolar se prefiere tolueno. Los disolventes se emplean preferiblemente en forma absolutizada. Para la formación del complejo catalizador se calienta la autoclave a temperaturas en el intervalo de  $50$  a  $150^\circ\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $80$  a  $120^\circ\text{C}$  y de modo principalmente preferido en el intervalo de  $90$  a  $110^\circ\text{C}$ . El tiempo de reacción a estas temperaturas es en términos generales de  $1$  a  $100$  horas, preferiblemente  $5$  a  $50$  horas, de modo particularmente preferible  $10$  a  $30$  horas y principalmente  $18$  a  $22$  horas.

La formación del complejo catalizador puede apoyarse aplicando una presión a la autoclave antes de calentar, preferiblemente a temperatura ambiente, con monóxido de carbono o gas de síntesis, en el intervalo de  $20$  a  $60$  bares, preferiblemente  $30$  a  $50$  bares y de modo particularmente preferido en el intervalo de  $35$  a  $45$  bares. Sin embargo, esto no es obligatoriamente requerido.

A continuación, se enfría la autoclave y se despresuriza y el disolvente se elimina mediante destilación al vacío, por lo cual se obtiene el complejo catalizador en forma de sólido. El complejo catalizador puede seguir tratándose a continuación, por ejemplo, mediante lavado con otro disolvente, preferiblemente con un disolvente polar tal como tetrahidrofurano (THF).

También es posible no eliminar completamente el disolvente, preferiblemente el disolvente polar y precipitar el complejo catalizador adicionando otro disolvente, preferiblemente un disolvente polar, y a continuación separar mediante filtración.

Por gas de síntesis se entiende en la presente una mezcla de gases que contiene esencialmente monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>). Las proporciones en volumen de CO a H<sub>2</sub> se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 a 1,2 a 0,8. Las fracciones en volumen de CO a H<sub>2</sub> se encuentran preferiblemente en 1 a 1.

- 5 Como precursores de catalizador que contienen rutenio, son adecuados, por ejemplo, [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], [Ru(CO)<sub>4</sub>(etileno)], [Ru(COD)(OAc)<sub>2</sub>], [Ru(COD)(2-metilalilo)<sub>2</sub>], [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [RuCl<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], [Ru(acetonato de acetilo)<sub>3</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)Cl], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)Cl<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] y [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Obviamente también pueden emplearse mezclas de dos o más precursores de catalizador que contienen rutenio previamente mencionados.

COD significa 1,5-ciclooctadieno. PPh<sub>3</sub> significa trifenilfosfina.

- 10 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de un complejo catalizador (I) mediante la conversión de al menos un precursor de catalizador que contiene rutenio que se selecciona del grupo compuesto por [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], [Ru(CO)<sub>4</sub>(etileno)], [Ru(COD)(OAc)<sub>2</sub>], [Ru(COD)(2-metilalilo)<sub>2</sub>], [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [RuCl<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], [Ru(acetonato de acetilo)<sub>3</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)Cl], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)Cl<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] y [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> con al menos un ligando donante de la fórmula general (Ia) en presencia de un disolvente, así como opcionalmente en presencia de monóxido de carbono o gas de síntesis a una presión en el intervalo de 20 a 60 bar.

- 15 Para el caso en que se emplea un precursor de catalizador que contiene rutenio, seleccionado del grupo compuesto por precursores de catalizador que contienen rutenio [Ru(COD)(OAc)<sub>2</sub>], [Ru(COD)(2-metilalilo)<sub>2</sub>], [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [RuCl<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], [Ru(acetonato de acetilo)<sub>3</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)Cl], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)Cl<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] y [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, para la preparación del complejo catalizador se comprime preferiblemente monóxido de carbono o gas de síntesis.

Para el caso en que en calidad de precursor de catalizador que contiene rutenio se emplean [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y/o [Ru(CO)<sub>4</sub>(etileno)], igualmente pueden comprimirse monóxido de carbono o gas de síntesis. Sin embargo, esto no se requiere obligatoriamente.

- 25 En la preparación del complejo catalizador en una etapa procedimental previa, preferiblemente se comprime monóxido de carbono o gas de síntesis; como disolvente se emplea un disolvente a polar, principalmente tolueno y como disolvente adicional para lavar o para precipitar se emplea un disolvente polar, principalmente tetrahidrofurano.

- 30 También es posible preparar el complejo catalizador directamente en el reactor de la aminación de alcohol. Para esto, al reactor se suministra el ligando donante (Ia), un precursor de catalizador que contiene rutenio y un disolvente, de preferencia a temperatura ambiente (20 °C) y en condiciones inertes. Como disolvente se emplea en este caso, preferiblemente, un disolvente que posteriormente también puede usarse como disolvente para la aminación de alcohol. Se prefiere un disolvente polar, principalmente alcohol ter-amílico (2-metil-2-butanol).

Como precursores de catalizador que contienen rutenio pueden emplearse los compuestos de rutenio previamente descritos.

- 35 La formación del complejo catalizador también puede apoyarse en este caso comprimiendo monóxido de carbono o gas de síntesis, en cuyo caso se aplican de manera correspondiente las realizaciones y las preferencias para la preparación del complejo catalizador en una etapa previa.

- 40 El ligando donante (Ia), el disolvente polar y los precursores de catalizador que contienen rutenio se calientan de manera análoga a la preparación del complejo catalizador en una etapa previa para la preparación del complejo catalizador. La preparación del complejo catalizador en el reactor de la aminación de alcohol, en presencia de un disolvente que posteriormente también puede servir como disolvente para la aminación de alcohol tiene la ventaja de que se suprime una separación y un tratamiento del complejo catalizador.

- 45 También es posible cargar previamente el ligando donante (Ia), un precursor de catalizador que contiene rutenio y un disolvente, de preferencia alcohol ter-amílico, simultáneamente con un alcohol que se emplea como reactante para la aminación de alcohol y preparar el complejo catalizador en presencia del reactante para la aminación de alcohol. Esto puede realizarse en presencia o en ausencia de una presión parcial de amoníaco. En esta forma de realización, el catalizador se prepara in situ en las condiciones de reacción de la aminación de alcohol.

- 50 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcoholes, con disociación de agua, en un reactor, en el cual el complejo catalizador (I) en el reactor se prepara a partir de al menos un precursor de catalizador que contiene rutenio y al menos de un ligando donante de la fórmula general (Ia) en presencia de un disolvente.

Para la preparación del complejo catalizador en el reactor de la aminación de alcohol, como disolvente se prefiere un disolvente polar, principalmente alcohol ter-amílico, y como precursor de catalizador que contiene rutenio se emplea

preferentemente  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y/o  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{etileno})]$ . La formación del complejo catalizador puede apoyarse en este caso comprimiendo monóxido de carbono o gas de síntesis, aunque esto no se requiere obligatoriamente. En una forma preferida de realización, el complejo catalizador se prepara sin monóxido de carbono ni gas de síntesis.

5 El ligando donante (la) se emplea preferiblemente en cantidades equimolares respecto del rutenio contenido en el precursor de catalizador que contiene rutenio. También es posible emplear el ligando donante (la) en exceso o en defecto.

10 En el contexto de la presente invención se entiende por catalizado de modo homogéneo que la parte catalíticamente activa del complejo catalizador se encuentra presente, al menos parcialmente, disuelta en el medio líquido de reacción. En una forma preferida de realización, al menos 90% del complejo catalizador empleado en el procedimiento se encuentra presente disuelto en el medio líquido de reacción, más preferiblemente al menos 95%, de modo principalmente preferido más de 99%, del modo más preferible el complejo catalizador se encuentra presente completamente disuelto en el medio líquido de reacción (100%), en cada caso respecto de la cantidad total en el medio líquido de reacción.

15 El complejo catalizador se emplea en cantidades en el intervalo de 0,01 a 20 % molar, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 % molar y de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,2 a 6 % molar por mol de grupo OH, que se encuentra contenido en el reactante de la aminación de alcohol.

20 La reacción se efectúa en la fase líquida en términos generales a una temperatura de 20 a 250°C. El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 °C a 220 °C, de modo particularmente preferido en el intervalo de 140 a 200°C. La fase líquida puede formarse por un disolvente y/o un gas que se encuentra presente en forma licuada o súper crítica en las condiciones de procedimiento, principalmente amoníaco.

25 La reacción puede realizarse en términos generales a una presión total de 0,1 a 20 MPa absolutos que puede ser la presión propia del disolvente a la temperatura de reacción, como también la presión de un gas como nitrógeno, argón o hidrógeno. El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente a una presión total en el intervalo de 0,5 a 15 MPa absolutos, de modo principalmente preferido a una presión total en el intervalo de 1 a 10 MPa absolutos.

30 En una forma preferida de realización, el procedimiento según la invención se realiza en ausencia de hidrógeno. Por ausencia de hidrógeno se entiende según la invención que no se suministra hidrógeno adicional a la reacción. Opcionalmente, trazas de hidrógeno introducidas mediante otros gases, así como trazas de hidrógeno formadas durante la reacción aplican como una ausencia de hidrógeno según la presente invención. El gas de síntesis que se introduce al reactor opcionalmente al comienzo de la reacción para formar el complejo catalizador aplica también como ausencia de hidrógeno según la presente invención.

El tiempo medio de reacción es en términos generales de 15 minutos a 100 horas.

35 El medio de aminación (amoníaco) puede emplearse en cantidades estequiométricas, subestequiométricas y superestequiométricas con respecto a los grupos hidroxilo que van a convertirse en aminas. Como medio de aminación puede emplearse el mismo amoníaco en forma pura o en forma de solución o mezcla; o un compuesto que libera amoníaco en las condiciones de reacción.

40 En una forma preferida de realización, se emplea amoníaco con un exceso de 1 a 250 veces, preferiblemente con un exceso de 2 a 100 veces, principalmente con un exceso de 1,5 a 30 veces por mol de grupos hidroxilo que han de convertirse en el reactante. También son posibles excesos superiores de amoníaco.

45 El procedimiento según la invención puede realizarse tanto en un disolvente, como también sin disolvente. Como disolvente son adecuados disolventes polares y apolares que pueden emplearse en forma pura o en mezclas. A manera de ejemplo, en el procedimiento según la invención puede emplearse solamente un disolvente a polar o uno polar. También es posible emplear mezclas de dos o más disolventes polares o mezclas de dos o más disolventes apolares o mezclas de uno o más disolventes polares con uno o más disolventes apolares. Como disolvente también puede emplearse el producto en forma pura o en mezclas con disolventes polares o con disolventes apolares.

50 Como disolventes apolares son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos saturados e insaturados tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y mesitileno, y éteres lineales y cíclicos como THF, éter dietílico, 1,4-dioxano, MTBE (éter ter-butilmetílico), diglima y 1,2-dimetoxietano. Preferiblemente se emplean tolueno, xilenos o mesitileno.

Como disolventes polares son adecuados, por ejemplo, agua, dimetilformamida, formamida, alcohol ter-amílico y acetónitrilo. Preferiblemente se emplea alcohol ter-amílico. El agua puede adicionarse tanto antes de la reacción, generarse durante la reacción, como también agregarse adicionalmente al agua de reacción después de la reacción.

Para la conversión en la fase líquida a un reactor se introduce amoníaco, el o los alcoholes, opcionalmente junto con uno o varios disolventes, junto con el complejo catalizador.

5 La introducción de amoníaco, reactante (alcohol), opcionalmente disolvente y complejo catalizador puede efectuarse en este caso de manera simultánea o por separado unos de otros. La reacción puede realizarse en este caso de manera continua, en operación semicontinua o por lotes, con retromezcla en el producto en calidad de disolvente o en paso directo sin retromezcla.

10 Para el procedimiento según la invención pueden emplearse teóricamente todos los reactores que son adecuados fundamentalmente para reacciones de gas/líquido a la temperatura especificada y la presión especificada. Reactores estándar adecuados para sistemas de reacción de gas/líquido y líquido/líquido se indican, por ejemplo, en K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04\_087, capítulo 3.3 "Reactors for gas-liquid reactions". Como ejemplos pueden mencionarse reactores con tanque de agitación, reactores tubulares o reactores de columna de burbuja.

15 Durante la reacción de aminación, al menos un grupo hidroxilo primario o secundario del reactante reacciona con el amoníaco para convertirse en un grupo amino primario, en cuyo caso se forma respectivamente un mol de agua de reacción por mol de grupos hidroxilo convertido.

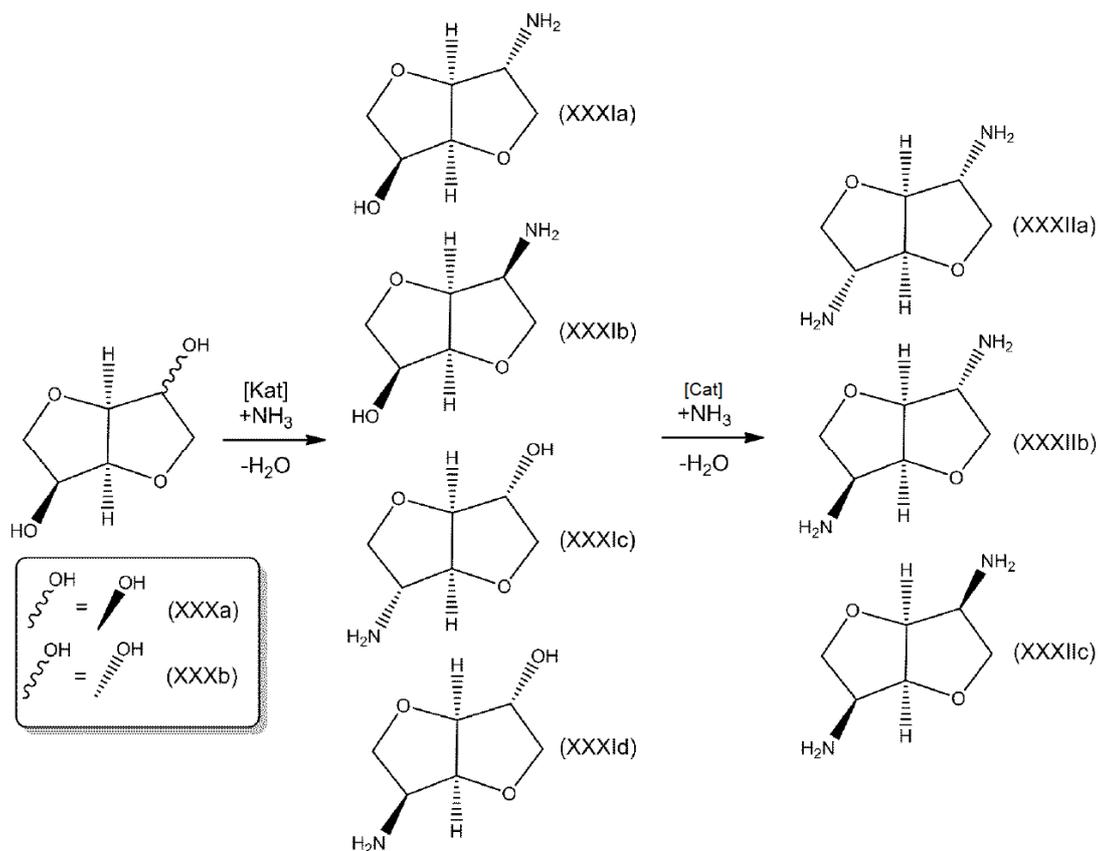
De esta manera, durante la reacción de alcanolaminas que tienen solamente un grupo hidroxilo primario o secundario se forman las diaminas correspondientes. La reacción de monoaminoetanol conduce, por lo tanto, al correspondiente 1,2-diaminoetano.

20 Durante la reacción de los reactantes que tienen dos grupos hidroxilo primarios o secundarios (dioles), ambos grupos hidroxilo se convierten preferiblemente con amoníaco en las diaminas primarias correspondientes. La conversión de 1,2-etilenglicol conduce, por lo tanto, al correspondiente 1,2-diaminoetano.

25 Durante la reacción de los reactantes que tienen tres grupos hidroxilo primarios o secundarios (trioles) reaccionan dos o tres grupos hidroxilo con amoníaco para obtener las diaminas o triaminas primarias correspondientes. La formación de diaminas o triaminas puede controlarse en este caso por la cantidad del amoníaco empleado y por las condiciones de reacción. La reacción de glicerina conduce, por lo tanto, al correspondiente 1,2-diaminopropanol o al 1,2,3-triaminopropano.

30 Durante la reacción de reactantes que tienen más de tres grupos hidroxilo (polioles), se convierten dos, tres o más grupos hidroxilo con amoníaco en las correspondientes diaminas, triaminas o poliaminas primarias. La formación de las diaminas, triaminas o poliaminas primarias correspondientes puede controlarse en este caso por la cantidad del amoníaco empleado y por las condiciones de reacción.

La reacción de aminación según la invención se describe a continuación de manera ejemplar por medio de la reacción particularmente preferida de los dianhidrohexitoles isomanida e isosorbida.



5 XXXa es isomanida. XXXb es isosorbida. Durante la aminación de alcohol, en una primera etapa, se genera primero una mezcla de los productos correspondientes de monoaminación (aminoalcoholes (XXXIa-XXXId), que a continuación pueden convertirse en los correspondientes productos de diaminación (diaminoisoidida (XXXIIa), diaminoisoborbida (XXXIIb) y diaminoisomannida (XXXIIc).

La descarga de reacción que se genera durante la conversión contienen términos generales los correspondientes productos de aminación, opcionalmente el o los disolventes, el complejo catalizador, opcionalmente los reactantes no convertidos y amoníaco, así como el agua de reacción resultante.

10 De la descarga de reacción se eliminan opcionalmente el amoníaco excesivo opcionalmente presente, el disolvente opcionalmente presente, el complejo catalizador y el agua de reacción. El producto de aminación obtenido puede seguir tratándose más adelante. El amoníaco excesivo, el complejo catalizador, opcionalmente el o los disolventes y opcionalmente los reactantes no convertidos pueden reintroducirse a la reacción de aminación.

15 Si la reacción de aminación se realiza sin disolvente, entonces después de la reacción el complejo catalizador se disuelve en el producto, es decir en los productos de aminación. El catalizador puede permanecer en el producto o puede separarse de este mediante un procedimiento adecuado. Las posibilidades para separar el catalizador son, por ejemplo, el lavado con un disolvente inmiscible con el producto en el cual, mediante una elección adecuada de los ligandos, el catalizador se disuelve mejor que en el producto. El catalizador puede agotarse opcionalmente del producto mediante extracción de etapas múltiples. Como medio de extracción se emplea preferiblemente un disolvente, que también es adecuado para la reacción objetivo, tal como tolueno, benceno, xilenos, alcanos como hexanos, heptanos y octanos y éteres acíclicos o cíclicos tales como éter dietílico y tetrahidrofurano, el cual puede emplearse nuevamente para la conversión después de concentrarse conjuntamente con el catalizador extraído. También es posible la eliminación del catalizador con un material absorbente adecuado. También puede efectuarse una separación agregando agua a la fase del producto, si la reacción se realiza en un disolvente inmiscible con agua. Si el catalizador se disuelve en este caso preferiblemente en el disolvente, éste puede separarse de la fase acuosa de producto con el disolvente y emplearse opcionalmente de nuevo. Esto puede producirse mediante elección de ligandos adecuados. Las di-, tri- o poliaminas acuosas resultantes pueden emplearse directamente como soluciones industriales diamina. Mediante destilación también es posible separar el producto de aminación del catalizador.

20

25

Si la reacción se realiza en un disolvente, entonces este puede ser miscible con el producto de aminación y puede separarse mediante destilación después de la reacción. También pueden emplearse disolventes que tienen un vacío de mezclado con los productos de aminación o los reactantes. Como disolventes adecuados para esto pueden mencionarse, por ejemplo, tolueno, benceno, xilenos, alcanos tales como hexanos, heptanos y octanos y éteres cíclicos o cíclicos como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano. Mediante una elección adecuada de los ligandos de fosfina el catalizador se disuelve preferiblemente en la fase de solvente, es decir en la fase que no contiene producto. Los ligandos de fosfina también pueden seleccionarse de manera que el catalizador se disuelva en el producto de aminación. En este caso, el producto de aminación puede separarse del catalizador mediante destilación.

Como disolvente también puede usarse el producto. El disolvente también puede ser miscible con los reactantes y el producto en las condiciones de reacción y, sólo después de enfriarse, formar una segunda fase líquida la cual contiene la mayor parte del catalizador. Como disolventes que muestran esta propiedad pueden mencionarse, por ejemplo, tolueno, benceno, xilenos, alcanos como hexanos, heptanos y octanos. El catalizador puede separarse luego junto con el disolvente y usarse nuevamente. La fase de producto también puede mezclarse con agua en esta variante. La parte del catalizador contenida en el producto puede separarse a continuación mediante materiales absorbentes adecuados tales como, por ejemplo, poli(ácido acrílico) y sus sales, poliestirenos sulfonados y sus sales, carbones activos, montmorillonitas, bentonitas, así como zeolitas, o de otra manera dejarse en el producto.

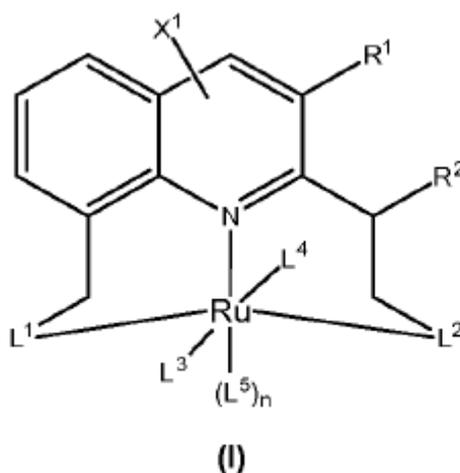
La reacción de aminación también puede realizarse en dos fases. En la forma de realización de la conducción de reacción en dos fases, como disolventes polares son adecuados particularmente tolueno, benceno, xilenos, alcanos tales como hexano, heptanos y octanos, en combinación con ligandos lipofílicos de fosfina en el catalizador de metal de transición, por lo cual el catalizador de metal de transición se acumula en la fase apolar. En esta forma de realización en la cual el producto y el agua de reacción y, opcionalmente, los reactantes no convertidos forman una segunda fase enriquecida con estos compuestos, la mayor parte del catalizador se separa mediante una separación sencilla de fases de la fase del producto y vuelve a usarse.

Si los subproductos volátiles o los reactantes no convertidos o incluso el agua producida durante la reacción o adicionada después de la reacción para una mejor extracción no son deseados, estos pueden separarse sin problema del producto mediante destilación.

También puede ser ventajoso que el agua formada durante la reacción se elimine continuamente de la mezcla de reacción. El agua de reacción puede separarse de la mezcla de reacción directamente mediante destilación o en forma de azeotropo adicionando un disolvente adecuado (agente de arrastre) y usando un separador de agua; o puede eliminarse adicionando sustancias auxiliares que extraen agua.

La adición de bases puede tener un efecto positivo en la formación de producto. Como bases adecuadas pueden mencionarse aquí los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos, alcóxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalino-térreos, carbonato de metales alcalinos y carbonato de metales alcalino-térreos, de los cuales pueden emplearse 0,01 a 100 equivalentes molares con respecto al catalizador metálico usado.

Otro objeto de la presente invención es el uso de un complejo catalizador de la fórmula general (I):



en la cual X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> y n tienen los significados previamente descritos, en cuyo caso se aplican de manera correspondiente las preferencias previamente descritas, como un complejo catalizador homogéneo para la preparación de amidas primarias mediante aminación de alcoholes con amoníaco, con disociación de agua.

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

### Ejemplos

#### Preparación de los catalizadores

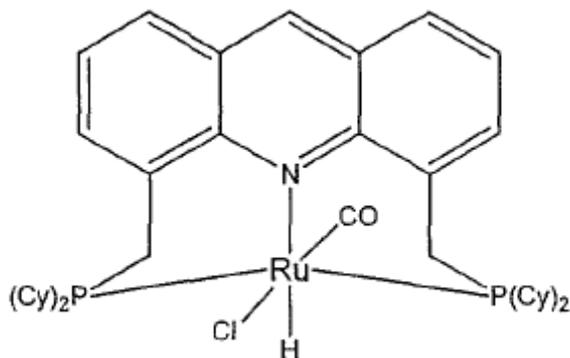
##### Preparación del complejo catalizador en una etapa previa (según la invención; Kat1)

- 5 En una autoclave de acero de 20 mL fueron cargados previamente, bajo una atmósfera de argón, [Ru(COD)(2-metilalilo)<sub>2</sub>] (700 mg, 2,19 mmol) y 4,5-bis-[(diciclohexilfosfanil)-metil]-acridina (1,48g, 2,47 mmol) en tolueno absoluto (10 ml). A continuación, se comprimieron 40 bares de gas de síntesis (proporción en volumen de CO/H<sub>2</sub> = 1 : 1) a temperatura ambiente (20°C). A continuación, se calienta a 100 °C y se agita durante 20 horas a esta temperatura.
- 10 La autoclave de acero se enfría y se despresuriza, y la descarga, una solución roja, transparente, se concentra al vacío. El residuo rojo obtenido es precipitado de THF. Mediante filtración se aíslan 850 mg de un sólido rojo. El complejo catalizador obtenido de esta manera se emplea a continuación en la aminación de alcohol. El complejo catalizador fue caracterizado tal como sigue. Kat.1: RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, benceno-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8,4 (s, 2H, Ar-H), 8,2 (s, 1H, H<sub>9</sub>), 7,6-7,4 (4H, Ar-H), 4,7 (bs, 4H, -CHH-pCy<sub>2</sub>), 3,6 (2H, -p(CaH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 2,5-1,0 (42H, Cy-H, -CHH-pCy<sub>2</sub>); sin señales de hidruro en el intervalo de -1 a -30ppm; RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (145,98 MHz, benceno-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 70,6 (s, -CH<sub>2</sub>-p(Cy)<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, benceno-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 210,7 (bs, CO), 147,9 (s, Ar-C), 137,7 (d, Ar-C), 134,3 (s, Ar-C), 133,2 (d, Ar-C), 125,5 (d, Ar-C), 126,8, 127,3, (2 Ar-C), 39,1 (d, CH), 30,8, 29,1, 27,6, 26,7 (4 t, 4 CH<sub>2</sub>), IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1965, 1879, 1857 cm<sup>-1</sup>.

##### Preparación del complejo catalizador en el reactor para la aminación de alcohol (de acuerdo con la invención; Kat2)

- 20 En un reactor para la aminación de alcohol (160 ml autoclave Parr de acero inoxidable V4A), bajo una atmósfera de argón, se cargan inicialmente [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 4,5-bis-[(diciclohexilfosfanil)-metil]-acridina (el ligando donante se emplea en cantidades equimolares con respecto al rutenio contenido en el precursor de catalizador que contiene rutenio; las cantidades resultan de la tabla 1) conjuntamente con el disolvente (alcohol ter-amílico), el alcohol que va a aminarse (reactante) y el amoníaco. A continuación, se realiza la aminación de alcohol según el instructivo anterior. El complejo catalizador se forma in situ en las condiciones de reacción de la aminación de alcohol.
- 25 Complejo catalizador del estado de la técnica (ejemplo comparativo; Kat3)

Como complejo catalizador (Kat3) fue empleado un compuesto de la fórmula siguiente.

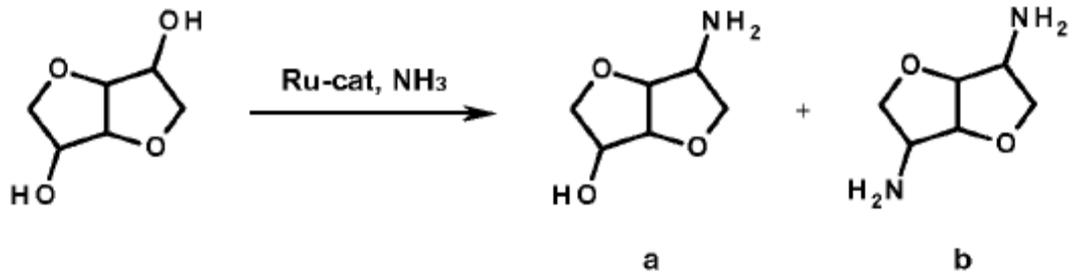


Este complejo catalizador se describe en la publicación PCT/EP2012/053584; Cy significa ciclohexilo).

#### Aminación de alcohol catalizada de modo homogéneo de alcoholes con amoníaco

- 30 El complejo catalizador (Kat1, Kat2 o Kat3) se carga inicialmente bajo una atmósfera de argón conjuntamente con el disolvente y el alcohol que ha de convertirse en una autoclave Parr de 160 ml (acero inoxidable V4A) con agitador de hojas inclinadas, acoplado magnéticamente (velocidad de agitación: 200-500 revoluciones/minuto); o bien, en el caso de Kat2 se prepara in situ. La cantidad indicada de amoníaco fue precondensada a temperatura ambiente o dosificada directamente de una pipeta de gas a presión con NH<sub>3</sub>. La autoclave de acero inoxidable fue calentada eléctricamente a la temperatura indicada y durante el tiempo indicado se calentó (medición de temperatura interna)
- 35 mientras se agitaba (500 revoluciones/minuto). Después de enfriar a temperatura ambiente, despresurizar la autoclave y gasear el amoníaco a presión normal, la mezcla de reacción fue analizada por medio de cromatografía de gases GC (30m DB1701 0,32mm 1,5mm). Los resultados para la aminación de isosorbida y de isomannida son indicados a continuación.

En la tabla 1 se muestran los resultados de la conversión de isosorbida y de isomannida en el producto de monoaminación (a) y el producto de diaminación (b) según la siguiente ecuación de reacción.

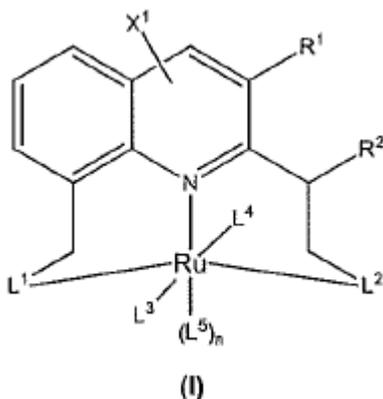


| No. a) | Alcohol    | Temp. [°C] | NH <sub>3</sub> [eq] <sup>d)</sup> | Concentración (mol/l) | Presión de reacción (bar) | Sistema de Ru % molar <sup>e)</sup> | Complejo de Ru | Conversión de reactante <sup>b)</sup> [%] | Selectividad <sup>c)</sup> |       |
|--------|------------|------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------|---|----------------------------|-------|
|        |            |            |                                    |                       |                           |                                     |                |   | a [%]                      | b [%] |
| 1      | Isosorbida | 200        | 18                                 | 1                     | 85,0                      | 0,60                                | Kat 2          | 99,9                                      | 3,8                        | 93,4  |
| 2      | Isosorbida | 200        | 20                                 | 1                     | 88,0                      | 0,90                                | Kat 2          | 99,3                                      | 0,3                        | 96,5  |
| 5      | Isosorbida | 180        | 18                                 | 2                     | 83,6                      | 0,90                                | Kat 2          | 99,4                                      | 16,9                       | 81,5  |
| 3      | Isosorbida | 180        | 18                                 | 1                     | 72,0                      | 1,20                                | Kat 2          | 99,3                                      | 2,5                        | 96,1  |
| 6      | Isosorbida | 180        | 32                                 | 1                     | 104,0                     | 0,90                                | Kat 2          | 93,9                                      | 7,1                        | 89,6  |
| 4      | Isosorbida | 180        | 6                                  | 2                     | 49,1                      | 0,90                                | Kat 2          | 99,7                                      | 8,3                        | 91,0  |
| 7      | Isosorbida | 180        | 6                                  | 4                     | 64,6                      | 0,90                                | Kat 2          | 99,6                                      | 9,9                        | 89,5  |
| 8      | Isosorbida | 180        | 6                                  | 6                     | 76,4                      | 0,90                                | Kat 2          | 99,7                                      | 5,9                        | 93,5  |
| 9      | Isosorbida | 180        | 6                                  | 1                     | 46,6                      | 0,60                                | Kat 3          | 98,05                                     | 82,76                      | 14,09 |
| 10     | Isosorbida | 180        | 6                                  | 1                     | 46,7                      | 0,60                                | Kat 2          | 96,86                                     | 32,08                      | 66,54 |
| 11     | Isomanida  | 180        | 6                                  | 1                     | 44,8                      | 0,30                                | Kat 2          | 99,5                                      | 13,1                       | 85,6  |
| 12     | Isosorbida | 180        | 6                                  | 2                     | 53,7                      | 0,30                                | Kat 3          | 98,4                                      | 94,0                       | 3,1   |
| 13     | Isosorbida | 180        | 6                                  | 1                     | 46,0                      | 0,30                                | Kat 2          | 92,4                                      | 59,4                       | 40,4  |
| 14     | Isosorbida | 180        | 6                                  | 1                     | 46,3                      | 0,30                                | Kat 1          | 93,2                                      | 56,6                       | 43,4  |

a) Condiciones, sino se indica nada diferente: 50 ml de alcohol ter-amílico, tamaño del lote 25 mmol de isosorbida o isomanida, duración de la reacción 20 h.  
b) Análisis mediante GC (F1%).  
c) Selectividad de producto determinada mediante GC.  
d) equivalentes molares de NH<sub>3</sub> por función de OH en el sustrato.  
e) % molar de catalizador de Ru por función de OH en el sustrato.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aminas primarias mediante aminación de alcoholes con amoníaco, con disociación de agua, en el cual la aminación de alcohol es realizada con catálisis homogénea en presencia de al menos un complejo catalizador que contiene rutenio, así como al menos un ligando donante al menos bidental, aunque no contiene ligandos aniónicos, en el cual el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula general (I):



en la cual

$L^1$  y  $L^2$ , independientemente entre sí, son  $PR^aR^b$  o  $NR^aR^b$ ;

- 10  $L^3$ ,  $L^4$  y  $L^5$ , independientemente entre sí, son donantes de dos electrones monodentales seleccionados del grupo de CO y  $PR^aR^bR^c$ ;

$n$  es un número entero 0 o 1;

$R^1$  y  $R^2$  son hidrógeno ambos o forman conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos un anillo de fenilo que conjuntamente con la unidad de quinolina de la fórmula I forma una unidad de acridinilo;

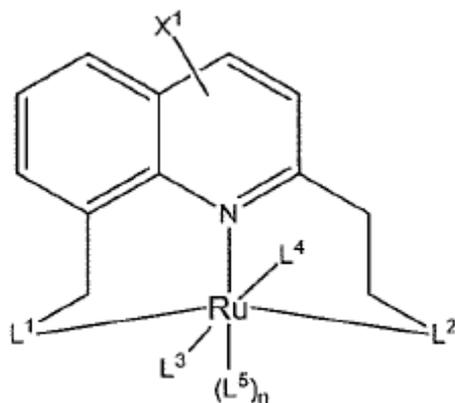
- 15  $R$ ,  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$ , independientemente entre sí, son alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , heterociclilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , arilo de  $C_5$ - $C_{10}$  o heteroarilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , no sustituidos o al menos monosustituidos

en la cual los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN,  $NH_2$  y alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ ;

$X^1$  representa uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de acridinilo o uno, dos, tres, cuatro o cinco sustituyentes en uno o varios átomos de la unidad de quinolinilo,

- 20 en cuyo caso  $X^1$ , independientemente entre sí, se selecciona del grupo compuesto por hidrógeno, F, Cl, Br, I, OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $NC(O)R$ ,  $C(O)NR_2$ ,  $OC(O)R$ ,  $C(O)OR$ , CN y alcoxi de  $C_1$ - $C_{10}$ , alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , heterociclilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , arilo de  $C_5$ - $C_{10}$  y heteroarilo de  $C_5$ - $C_{10}$ , no sustituidos o al menos monosustituidos, donde los sustituyentes se seleccionan del grupo compuesto por F, Cl, Br, OH, CN,  $NH_2$  y alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ .

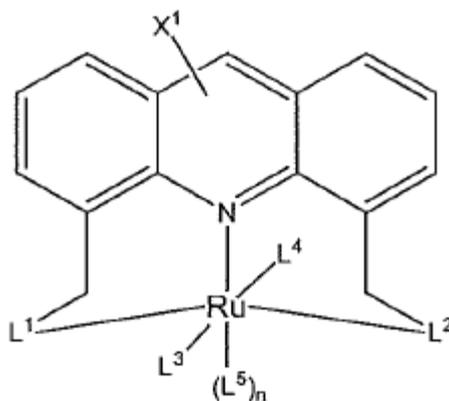
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual  $R^1$  y  $R^2$  son hidrógeno ambos y el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula general (IV):



(IV)

en la cual X<sup>1</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> y n tienen los significados mencionados en la reivindicación 2.

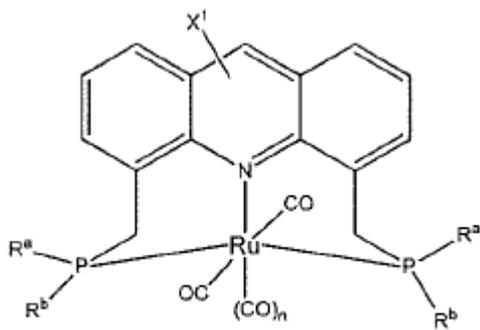
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo de fenilo que conjuntamente con la unidad de quinolinilo de la fórmula I forma una unidad de acridinilo y el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula (V):



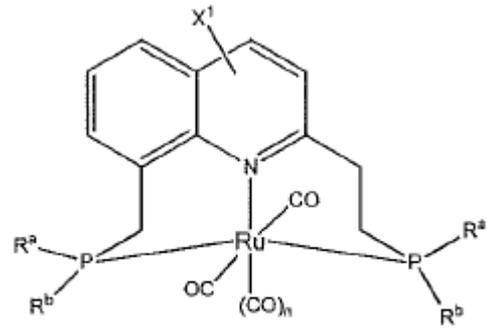
(V)

en la cual X<sup>1</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> y n tienen los significados mencionados en la reivindicación 2.

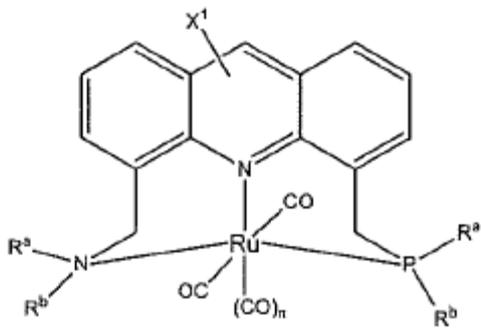
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el complejo catalizador se selecciona del grupo compuesto por catalizadores de las fórmulas (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII):



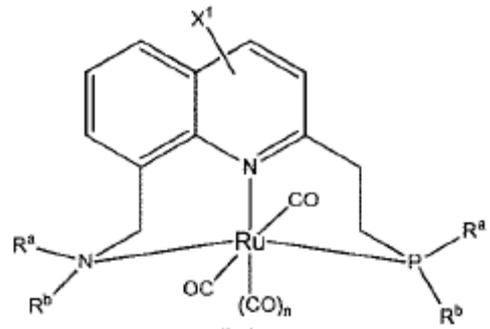
(VI)



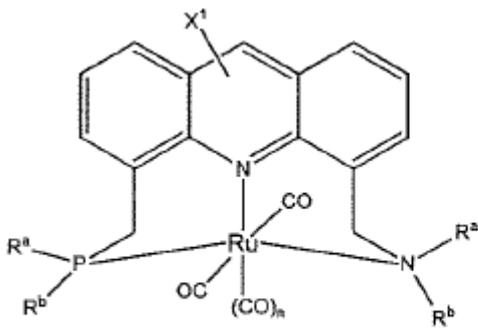
(VII)



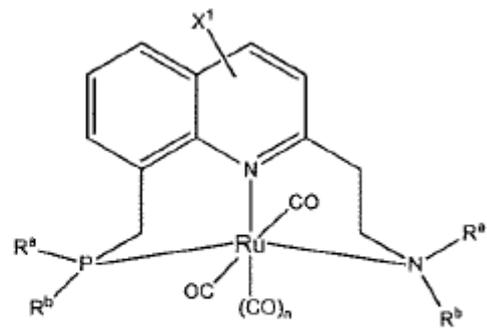
(VIII)



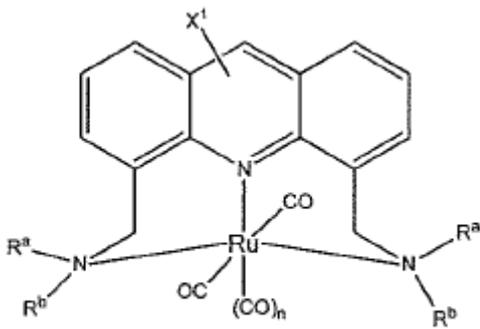
(IX)



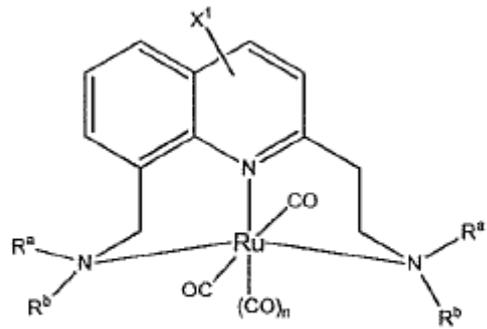
(X)



(XI)



(XII)

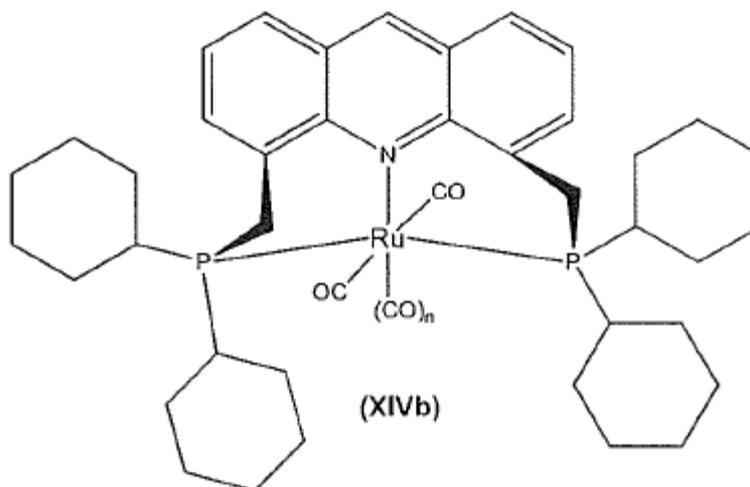


(XIII)

5 en las cuales X<sup>1</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y n tienen los significados mencionados en la reivindicación 1.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual  $X^1$  y  $n$  tienen los significados mencionados en la reivindicación 2 y  $R^a$  y  $R^b$  son ciclohexilo no sustituido.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 3, en el cual el complejo catalizador es un catalizador de la fórmula (XIVb):



5

en la cual  $n$  es un número entero 0 o 1.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual en el complejo catalizador  $n = 0$ .

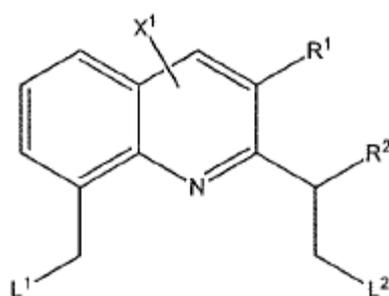
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual los alcoholes tienen al menos un grupo alquilo primario o al menos un grupo alquilo secundario.

10 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual las aminas primarias son monoaminas, alcanolaminas, diaminas, triaminas o poliaminas.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual los alcoholes tienen al menos dos grupos secundarios de alcohol.

15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual los alcoholes se seleccionan del grupo compuesto por isosorbida, isomanida, isoidida y mezclas de estos compuestos.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el complejo catalizador (I) se prepara en el reactor, en presencia de un disolvente, a partir de al menos un precursor de catalizador que contiene rutenio y al menos un ligando donante de la fórmula general (Ia)



(Ia)

20 en la cual  $X^1$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados mencionados en la reivindicación 1.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el cual el precursor de catalizador que contiene rutenio se selecciona del grupo compuesto por  $[Ru_3(CO)_{12}]$ ,  $[Ru(CO)_4(\text{etileno})]$ ,  $[Ru(COD)(OAC)_2]$ ,  $[Ru(COD)(2\text{-metilalilo})_2]$ ,

$[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{acetonato de acetilo})_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$ .

14. Procedimiento para la preparación de un complejo catalizador (I) mediante reacción de al menos un precursor de catalizador que contiene rutenio, seleccionado del grupo compuesto por  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{etileno})]$ ,  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalilo})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{acetonato de acetilo})_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$  con al menos un ligando donante de la fórmula general (Ia) en presencia de un disolvente, así como opcionalmente en presencia de monóxido de carbono o gas de síntesis a una presión en el intervalo de 20 a 60 bares, en cuyo caso el complejo catalizador (I) el al menos un ligando donante de la fórmula general (Ia) tienen los significados mencionados en las reivindicaciones 1 y 12.