

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 731**

51 Int. Cl.:

C07C 209/42 (2006.01)
C07C 211/45 (2006.01)
C07C 211/52 (2006.01)
C07C 213/02 (2006.01)
C07C 217/80 (2006.01)
C07C 221/00 (2006.01)
C07C 225/22 (2006.01)
C07C 227/04 (2006.01)
C07C 229/52 (2006.01)
C07C 245/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2015 PCT/EP2015/075368**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071249**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2015 E 15790895 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3215481**

54 Título: **Procedimiento para preparar bifenilaminas a partir de azobencenos mediante catálisis de rutenio**

30 Prioridad:

03.11.2014 EP 14191403

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2019

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**HIMMLER, THOMAS;
RODEFELD, LARS;
HUBRICH, JONATHAN y
ACKERMANN, LUTZ**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 731 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 preparar bifenilaminas a partir de azobencenos mediante catálisis de rutenio

La presente invención se relaciona con un procedimiento novedoso para preparar bifenilaminas por arilación catalizada por rutenio de azobencenos.

5 Los compuestos de biarilo, especialmente compuestos de bifenilo, son de importancia industrial como productos químicos finos, productos intermedios para productos farmacéuticos, abrillantadores ópticos y productos agroquímicos.

Los procedimientos básicos para la preparación de compuestos de biarilo y también las desventajas asociadas con ellos ya han sido divulgadas y discutidas en la solicitud de patente europea EP 14166058.9.

10 Las desventajas de estos procedimientos incluyen los altos costos de producción. Acoplamientos cruzados catalizados por metales de transición (por ejemplo de acuerdo con Suzuki) requieren cantidades relativamente grandes de los costosos catalizadores de paladio o bien (Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166) el uso de cantidades equivalentes virtualmente de zinc que deben eliminarse como residuos. adicionalmente, la activación del cinc requiere dibromometano carcinogénico.

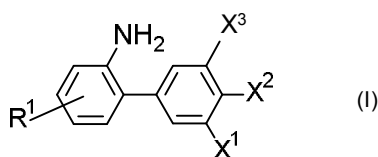
15 Ya ha sido descrito también que los azobencenos halogenados en posición orto pueden arilarse con ácidos borónicos catalizados por paladio en una reacción de Suzuki-Miyaura (véase, por ejemplo: K.Suwa et al., Tetrahedron Letters 50 (2009) 2106-8). Este procedimiento tiene las desventajas de usar catalizadores de paladio muy costosos y la necesidad de preparar los azobencenos halogenados.

20 También se sabe que incluso los azobencenos no halogenados pueden arilarse en la posición orto (S.-I.Murahashi et al., J.Org.Chem. 43 (1978) 4099-4106; N.Taccardi et al., Eur.J.Inorg.Chem. 2007, 4645-52). En este procedimiento, sin embargo, se usan cantidades estequiométricas de complejos de paladio con azobencenos (véase la preparación, por ejemplo: A.C.Cope and R.W. Siekman, J.Amer.Chem.Soc. 87 (1965) 3272-3), lo que hace que sea antieconómico.

25 También ya ha sido descrito que los azobencenos pueden arilarse con ácidos borónicos en presencia de catalizadores de rodio (S.Miyamura et al., J.Organomet.Chem. 693 (2008) 2438-42). Sin embargo, los catalizadores de rodio son excepcionalmente costosos. Adicionalmente, existe el requerimiento adicional de preparar los ácidos borónicos, típicamente a partir de los correspondientes compuestos yodo- o bromoaromáticos. Finalmente, los rendimientos son insatisfactorios (máximo 50%) y sólo se obtienen como productos los compuestos orto, orto 'doble-arilados.

El problema abordado por la presente invención era pues el de proporcionar un procedimiento novedoso mediante el cual se pueden obtener bifenilaminas con un rendimiento total alto y alta pureza sin el uso de catalizadores de paladio o rodio costosos y bajo condiciones de reacción preferidas industrialmente.

30 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar bifenilaminas de la fórmula general (I)

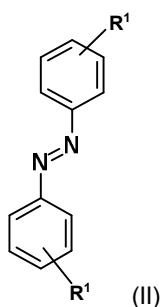


en la que

35 R¹ es hidrógeno, hidroxilo, flúor, cloro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
 X¹ es hidrógeno, alcoxi, alcanoilo, carboxilato de alquilo, flúor o cloro,
 X² es hidrógeno, alcoxi, alcanoilo, carboxilato de alquilo, flúor o cloro,
 X³ es hidrógeno, alcoxi, alcanoilo, carboxilato de alquilo, flúor o cloro,

caracterizada porque

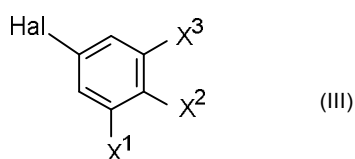
40 (1) en un primer paso
 azobencenos de la fórmula (II)



en la que

R¹ es como se definió anteriormente,

se hacen reaccionar con un compuesto aromático de la fórmula (III)



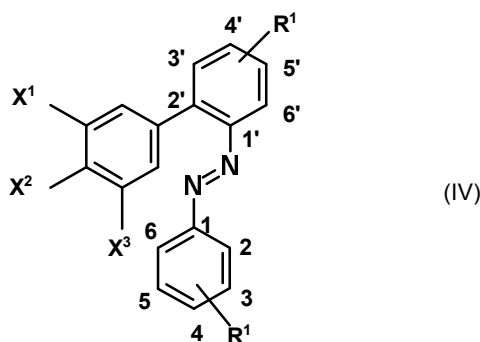
5

en la que

X¹, X² y X³ son como se definió anteriormente,
y

Hal es yodo, bromo o cloro

10 en la presencia de un sistema de catalizador que consiste en un catalizador de rutenio, un activador, y una base y (2) en una segunda etapa los azobencenos de la fórmula (IV) obtenidos así



15

en la que R¹, X¹, X² y X³ son como se definió anteriormente los números 1 a 6 y 1' a 6' definen las posiciones del residuo R¹ los compuestos especificados en la Tabla 1 y también en referencia a las posiciones en la fórmula (IV) en la descripción, se hidrogenan para dar las bifenílaminas de la fórmula (I).

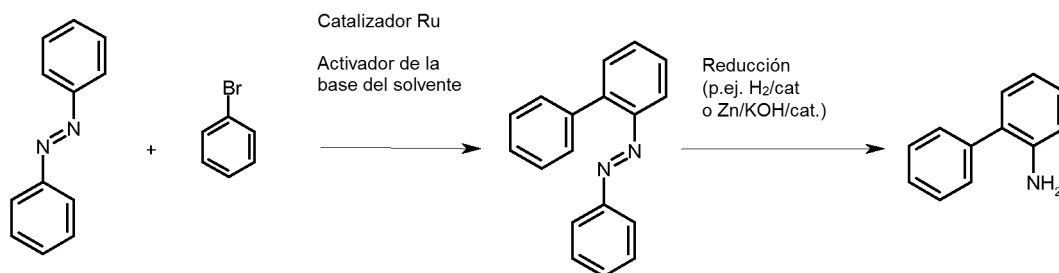
Alquilo C₁-C₄ incluye metilo, etilo, propilo e isopropilo, butilo, isobutilo y tert-butilo y es más preferiblemente metilo.

Alcoxi C₁-C₄ incluye metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi y butoxi y es más preferiblemente metoxi.

20

Mediante esta secuencia de reacción, sorprendentemente, las bifenílaminas de la fórmula (I) se pueden preparar con buenos rendimientos sin usar azobencenos halogenados, sin usar catalizadores de paladio o rodio costosos, sin la necesidad de preparar ácidos borónicos y bajo condiciones de reacción ventajosas desde el punto de vista industrial.

Si se usan azobenceno y bromobenceno como materiales de partida, el procedimiento según la invención se puede ilustrar a modo de ejemplo mediante el siguiente esquema de fórmula:



Se da preferencia al rendimiento del procedimiento de acuerdo con la invención que usa materiales de inicio en la que los residuos especificados son cada uno definidos a continuación. Las definiciones particularmente preferidas y especialmente preferidas se aplican a todos los compuestos en los que se producen los residuos respectivos:

5 R¹ es preferiblemente hidrógeno, flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

R¹ es preferiblemente flúor, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄, donde el sustituyente está preferiblemente en la posición 3', 4' o 5', más preferiblemente en la posición 4' o 5' y más preferiblemente en la posición 5' [véase, por ejemplo, la fórmula (IV)].

10 R¹ es particularmente de manera preferible alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄, donde el sustituyente está en la posición 4' o 5' y particularmente de manera preferible en la posición 5' [véase, por ejemplo, la fórmula (IV)].

En las definiciones anteriores para R¹, alquilo C₁-C₄ se selecciona preferiblemente del grupo que comprende metilo, etilo e isopropilo, y alcoxi C₁-C₄ se selecciona preferiblemente del grupo que comprende metoxi y etoxi.

En una realización alternativa,

15 R¹ es preferiblemente trifluorometilo, donde trifluorometilo está preferiblemente en la posición 4' o 5', más preferiblemente en la posición 5', del compuesto respectivo.

En una realización alternativa adicional,

R¹ es preferiblemente metoxi o metiltio, preferiblemente en la posición 4', 5' o 6', más preferiblemente en la posición 5', del compuesto respectivo.

X¹ es preferiblemente alcoxi, alcanilo, carboxilato de alquilo o cloro.

20 X¹ es particularmente preferible alcoxi, alcanilo o carboxilato de alquilo y especialmente preferiblemente carboxilato de alquilo.

X² es preferiblemente alcoxi, alcanilo, carboxilato de alquilo o cloro.

X² es particularmente preferible alcoxi, alcanilo o carboxilato de alquilo y especialmente preferiblemente carboxilato de alquilo.

25 X³ es preferiblemente alcoxi, alcanilo, carboxilato de alquilo o cloro.

X³ es particularmente preferible alcoxi, alcanilo o carboxilato de alquilo y especialmente preferiblemente carboxilato de alquilo.

30 En las definiciones anteriores, el carboxilato de alquilo se selecciona especialmente de manera preferible del grupo que comprende metilo, etilo e isopropilcarboxilato. En las definiciones anteriores, alcanilo se selecciona especialmente de manera preferible entre el grupo que comprende -COMe, -COEt, -COiPr, -COPr, -CObutilo, -COisobutilo y -COtert-butilo, donde Me, Et y Pr tienen los significados habituales de metilo, etilo y propilo.

Los azobencenos de la fórmula (II) para su uso como materiales de partida en la primera etapa en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son conocidos o pueden obtenerse por procedimientos conocidos.

35 La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de un catalizador de rutenio. Los catalizadores de rutenio usados son, por ejemplo, complejos de rutenio tales como [{RuCl₂(p-cimeno)}₂], [{RuCl₂(cumeno)}₂], [{RuCl₂(benceno)}₂], [{RuCl₂(C₆Me₆)₂], [Cp^{*}Ru(PPh₃)₂Cl] (Cp^{*} = pentametilciclopentadienilo). Se prefiere dar uso a [{RuCl₂(p-cimeno)}₂].

40 La cantidad de catalizador de rutenio se puede variar dentro de amplios límites. Típicamente, se usan cantidades de 0.1 a 30 por ciento en moles del complejo relevante, en base al compuesto aromático de la fórmula (III). Preferiblemente, se usa de 1 a 20 por ciento en moles del complejo relevante, más preferiblemente de 1 a 10 por ciento en moles.

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un activador.

El activador es preferiblemente un ácido, más preferiblemente un ácido carboxílico.

A manera de ejemplo, los ácidos carboxílicos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido pivalico, ácido benzoico, ácido 2-metilbenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-metilbenzoico, ácido 2,3 - dimetilbenzoico, 2,4-dimetilbenzoico, ácido 2,5-dimetilbenzoico, ácido 2,6-dimetilbenzoico, ácido 3,4-dimetilbenzoico, ácido 3,5-dimetilbenzoico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, ácido 2,3,4-trimetilbenzoico, ácido 3,4,5-trimetilbenzoico, ácido 2,3,5-trimetilbenzoico, ácido 2,3,6-trimetilbenzoico, ácido fenilacético, ácido 2-metilfenilacético, ácido 3-metilfenilacético, ácido 4-metilfenilacético, ácido 2,5-dimetilfenilacético, ácido 2,3,6-trimetilfenilacético, ácido 2,3,5,6-tetrametilfenilacético, ácido 2,3,4,6-tetrametilfenilacético, ácido 2-clorofenilacético, ácido 3-clorofenilacético, ácido 4-clorofenilacético y ácido 2,4-diclorofenilacético.

Se da preferencia al uso de ácido 2,4,6-trimetilbenzoico (MesCO₂H).

El activador se usa en cantidades de 0.1 a 100 por ciento en moles, en base al compuesto aromático de la fórmula (III). Preferiblemente se usa 1 a 50 por ciento en moles, más preferiblemente 10 a 40 por ciento en moles.

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de una base. Las bases orgánicas o inorgánicas son adecuadas como bases. Los ejemplos incluyen amoniaco, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2,3-lutidina, 2,4-lutidina, 2,5-lutidina, 2,6-lutidina, 3,4-lutidina, 3,5-lutidina, 5-etil-2-metilpiridina, quinolina, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógenocarbonato de litio, hidrógenocarbonato sódico, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, pivalato de litio, pivalato de sodio y pivalato de potasio. Se da preferencia al uso de bases inorgánicas; de manera particular preferiblemente carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógenocarbonato de sodio, hidrógenocarbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, acetato de sodio, acetato de potasio, pivalato de sodio y pivalato de potasio.

Se da una preferencia particular al uso de carbonato de potasio.

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en solventes o mezclas de disolventes. Los ejemplos incluyen:

cetona tales como acetona, dietil cetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona;

nitrilos tales como acetonitrilo y butironitrilo;

éteres tales como dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF), 2-metil-THF y 1,4-dioxano; alcoholes tales como n-propanol, isopropanol, butanol terciario, alcohol isoamílico o alcohol amílico terciario;

hidrocarburos e hidrocarburos halogenados tales como hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, ortoxileno, metaxileno, para-xileno, mesitileno, clorobenceno, ortodichlorobenceno o nitrobenzeno.

El solvente se selecciona preferiblemente del grupo que comprende éteres, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados y alcoholes ramificados, o mezclas de estos solventes.

Los alcoholes ramificados en el contexto de la presente invención son preferiblemente isopropanol, butanol terciario, alcohol isoamílico y alcohol amílico terciario.

El solvente se selecciona de manera particular preferiblemente del grupo que comprende 1,4-dioxano, THF, 2-Me-THF, DME, tolueno, ortoxileno, metaxileno, paraxileno, mesitileno o alcohol amílico terciario, o mezclas de estos solventes.

Se da preferencia muy particular a los solventes 1,4-dioxano, tolueno, ortoxileno, metaxileno, paraxileno o mezclas de estos solventes.

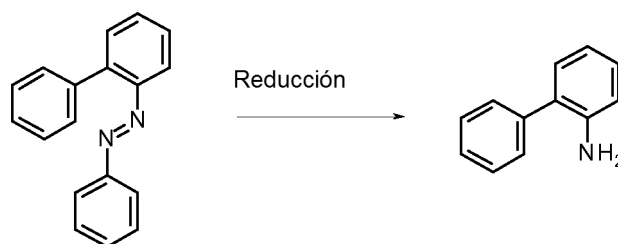
Los solventes que han demostrado ser inadecuados son metanol, N, N-dialquilalcanamidas tales como N-metilpirrolidona, lactonas tales como γ -valerolactona, agua, dimetil sulfóxido (DMSO) y ácidos carboxílicos tales como ácido acético.

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo generalmente a temperaturas en el intervalo de 20°C a 220°C, preferiblemente en el intervalo de 50°C a 180°C, más preferiblemente en el intervalo de 80°C a 150 ° C.

En la realización de la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, generalmente se usa una cantidad subestequiométrica hasta cantidades equimolares de compuestos haloaromáticos de la fórmula (III) por 1 mol de azobenceno de la fórmula (II). La proporción molar de azobenceno de la fórmula (II) para un compuesto haloaromático de la fórmula (III) es generalmente 1:0.4 a 1, preferiblemente 1:0.45 a 0.9.

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención es, a menos que se indique lo contrario, conducida generalmente bajo presión atmosférica. Sin embargo, también es posible trabajar bajo presión elevada o reducida. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica.

- 5 La segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, la reducción del azobenceno de la fórmula (IV) para dar una bifenilamina de fórmula (I), se puede llevar a cabo por procedimientos conocidos en principio, por ejemplo, por medio de cinc y formiato de amonio (S.Gowda et al., Tetrahedron Letters 43 (2002) 1329 -31); hierro y cloruro de calcio (S.Chandrappa et al., Synlett 2010, 3019-22); la hidrogenación de transferencia catalizada por rutenio (M.Beller et al., Chem.Eur.J. 2011, 17, 14375-79); reducción catalizada por rutenio con cinc y KOH (T.Schabel et al., Org.Lett. 15 (2013) 2858-61):



Se usan preferiblemente procedimientos catalizados con rutenio.

La reducción se lleva a cabo de manera particular preferiblemente en la presencia del catalizador de rutenio que ya se usó para la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 15 La segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo especialmente de manera preferible aquí de tal manera que se lleva a cabo directamente después de la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención en una reacción de un solo recipiente sin aislar el azobenceno de la fórmula (IV).

20 En una realización particularmente preferida, el solvente se selecciona del grupo que comprende 1,4-dioxano, tolueno, ortoxileno, metaxileno, paraxileno o mezclas de estos solventes y el activador es ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, el compuesto aromático de la fórmula (III) es un compuesto aromático bromado, la base es carbonato de potasio y el catalizador es $\{[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2\}$.

Las bifenilaminas de la fórmula (I) son intermedios valiosos para la preparación de ingredientes fungicidas activos (véase el documento WO 03/070705).

Realizaciones preferidas de compuestos de la fórmula (IV) en el contexto de la presente invención son (los números para R¹ indican cada uno la posición y HAL el halógeno del compuesto de partida III):

25

Tabla 1

	R ¹	X ¹	X ²	X ³	HAL
V1	Me(3/5')	H	CO ₂ Me	H	Br
V8	Me(3/5')	H	COMe	H	Br
V9	OMe(3/5')	H	COMe	H	Br
V10	Me(2/6')	H	COMe	H	Br
V11	Me(3/5')	H	CO ₂ Et	H	Br
V12	Me(3/5')	H	OMe	H	Br
V13	H	H	H	H	Br
V14	H	H	CO ₂ Me	H	Br
V15	Me(2/6')	H	CO ₂ Me	H	Br
V16	Me(4/4')	H	CO ₂ Me	H	Br
V17	Et(3/5')	H	CO ₂ Me	H	Br
V18	iPr(3/5')	H	CO ₂ Me	H	Br

ES 2 716 731 T3

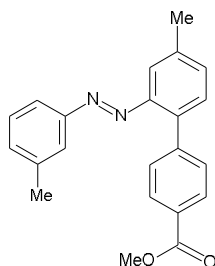
V19	OMe(3/5')	H	CO ₂ Me	H	Br
-----	-----------	---	--------------------	---	----

(continuación)

	R ¹	X ¹	X ²	X ³	HAL
V20	H	Cl	Cl	H	Br
V21	Me(3/5')	H	Cl	H	Br
V22	Me(3/5')	Cl	Cl	H	Br
V23	Et(3/5')	H	COMe	H	Br
V24	iPr(3/5')	H	COMe	H	Br
V25	Et(3/5')	H	OMe	H	Br
V26	iPr(3/5')	H	OMe	H	Br
V27	Me(3/5')	H	OEt	H	Br
V28	Me(3/5')	H	OEt	H	Br
V29	Me(3/5')	H	OEt	H	Br
V30	Me(3/5')	H	OiPr	H	Br
V31	Me(3/5')	H	OiPr	H	Br
V32	Me(3/5')	H	OiPr	H	Br
V33	Me(3/5')	H	CO ₂ Et	H	Br
V34	Me(3/5')	H	CO ₂ iPr	H	Br
V35	OMe(3/5')	H	CO ₂ Et	H	Br
V36	OMe(3/5')	H	CO ₂ iPr	H	Br
V37	OMe(3/5')	H	Cl	H	Br
V38	OMe(3/5')	Cl	Cl	H	Br
V39	H	Cl	Cl	Cl	I
V40	H	Cl	H	H	I
V41	H	H	Cl	H	I
V42	H	H	F	H	Br
V43	H	F	F	H	Br
V44	H	F	F	F	Br
V45	H	F	F	F	I
V46	Me(4/4')	H	Cl	H	Br
V47	Me(4/4')	Cl	Cl	H	Br
V48	Me(4/4')	Cl	Cl	Cl	Br
V49	Me(4/4')	H	F	H	Br
V50	Me(4/4')	F	F	H	Br

(continuación)

	R ¹	X ¹	X ²	X ³	HAL
V51	Me(4/4')	F	F	F	Br
V52	OMe(4/4')	H	Cl	H	Br
V53	OMe(4/4')	Cl	Cl	H	Br
V54	OMe(4/4')	Cl	Cl	Cl	Br
V55	OMe(4/4')	H	F	H	Br
V56	OMe(4/4')	F	F	H	Br
V57	OMe(4/4')	F	F	F	Br
V58	Et(4/4')	Cl	Cl	Cl	Br
V59	OEt(4/4')	Cl	Cl	H	Br
V60	OEt(4/4')	F	F	F	Br

Ejemplos de preparación**Ejemplo 1: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato**

5 En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-bis(3-metilfenil)diaceno (210 mg, 1.0 mmol), $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MeCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y metil 4-bromobenzoato (108 mg, 0.5 mmol) en 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó entonces a temperatura ambiente con diclorometano (DCM) (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo
10 obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/DCM: 7/3). Se obtuvieron 150 mg de metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato como un sólido naranja (87% de teoría).

M.p. = $136\text{--}137^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.10 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.60–7.53 (m, 4H), 7.49 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.40–7.32 (m, 2H), 7.30–7.24 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.42 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 167.0 (Cq), 152.7 (Cq), 149.3 (Cq), 143.6 (Cq), 138.8 (Cq), 138.7 (Cq), 137.1 (Cq), 131.7 (CH), 131.5 (CH), 130.7 (CH), 130.4 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (Cq), 124.2 (CH), 119.8 (CH), 116.1 (CH), 52.1 (CH_3), 21.4 (CH_3), 21.3 (CH_3). IR (puro): 3030, 2951, 2914, 2850, 1721, 1606, 1438, 1279, 1106, 829, 790, 704, 533, 475, 436 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 344 ($[\text{M}^+]$ 60), 329 (80), 285 (38), 225 (43), 165 (87), 91 (100), 65 (25), 43 (22). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}^+]$ 344.1525, halló 344.1511.

Ejemplo 2: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

20 El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó tolueno como solvente en lugar de 1,4-dioxano. El rendimiento fue del 83% de teoría.

Ejemplo 3: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó orto-xileno como solvente en lugar de 1,4-dioxano. El rendimiento fue del 84% de teoría.

Ejemplo 4: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

25 El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó alcohol amílico terciario como solvente en lugar de 1,4-dioxano. El rendimiento fue del 75% de teoría.

Ejemplo 5: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

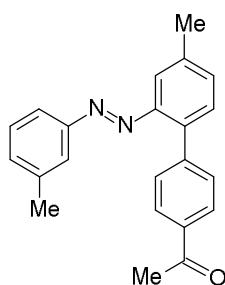
El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó carbonato de sodio como base en lugar de carbonato de potasio. El rendimiento fue del 75% de teoría.

Ejemplo 6: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

- 5 El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó acetato de potasio como aditivo en lugar de MesCO₂H. El rendimiento fue del 79% de teoría.

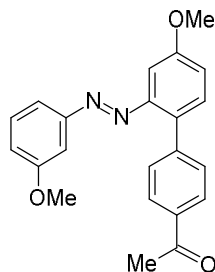
Ejemplo 7: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó ácido pivalico como aditivo en lugar de MesCO₂H. El rendimiento fue del 76% de teoría.

10 Ejemplo 8: 1-{4'-Metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-il}etanona

- 15 En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-dimetililidaceno (210 mg, 1.0 mmol), [RuCl₂(p-cimeno)]₂ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO₂H (24.6 mg, 30 % en moles), K₂CO₃ (138 mg, 1.0 mmol) y 4-bromoacetofenona (99.5 mg, 0.5 mmol) en 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó entonces a temperatura ambiente con diclorometano (DCM) (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/DCM: 7/3). Se obtuvieron 106 mg de 1-{4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-il}etanona (65% de teoría).

- 20 M.p. = 123–124°C. ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.00 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.64–7.50 (m, 5H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.39–7.29 (m, 2H), 7.28–7.21 (m, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.40 (s, 3H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ = 198.1 (C_q), 152.9 (C_q), 149.6 (C_q), 144.0 (C_q), 139.0 (C_q), 138.9 (C_q), 137.2 (C_q), 135.6 (C_q), 131.9 (CH), 131.7 (CH), 131.0 (CH), 130.5 (CH), 129.0 (CH), 127.6 (CH), 124.4 (CH), 119.9 (CH), 116.3 (CH), 26.5 (CH₃), 21.2 (CH₃), 21.1 (CH₃). IR (puro): 2914, 2856, 2723, 1679, 1600, 1266, 819, 797, 688, 599 cm⁻¹. MS (EI) m/z (intensidad relativa): 328 ([M⁺] 100), 285 (44), 209 (25), 165 (41), 91 (83), 65 (19), 65 (20), 43 (76). HR-MS (EI) m/z calculado para C₂₂H₂₀N₂O [M⁺] 328.1576, halló 328.1572.
- 25

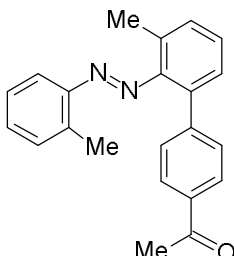
Ejemplo 9: 1-{4'-Metoxi-2'-[(E)-(3-metoxifenil)diaceni]bifenil-4-il}etanona

- 30 En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-bis(3-metoxifenil)diaceno (242 mg, 1.0 mmol), [RuCl₂(p-cimeno)]₂ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO₂H (24.6 mg, 30 % en moles), K₂CO₃ (138 mg, 1.0 mmol) y 4-bromoacetofenona (99.5 mg, 0.5 mmol) en 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó entonces a temperatura ambiente con diclorometano (DCM) (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/DCM: 7/3). Se obtuvieron 96 mg de 1-{4'-metoxi-2'-[(E)-(3-metoxifenil)diaceni]bifenil-4-il}etanona (53% de teoría).

- 35 M.p. = 155–156°C. ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.61–7.22 (m, 7H), 7.13 (dd, J = 8.6, 2.7 Hz, 1H), 7.00 (ddd, J = 8.0, 2.7, 1.2 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.63 (s, 3H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ =

198.1 (C_q), 160.4 (C_q), 160.2 (C_q), 154.0 (C_q), 150.2 (C_q), 143.8 (C_q), 135.4 (C_q), 133.4 (C_q), 131.6 (CH), 131.1 (CH), 129.9 (CH), 127.6 (CH), 118.5 (CH), 118.0 (CH), 117.4 (CH), 106.4 (CH), 99.4 (CH), 55.6 (CH₃), 55.3 (CH₃), 26.6 (CH₃). IR (puro): 3068, 3005, 2961, 2940, 2915, 2834, 1673, 1604, 1513, 1269, 1132, 1040, 887, 819, 782, 634 cm⁻¹. MS (EI) m/z (intensidad relativa): 360 ([M⁺] 100), 317 (57), 139 (38), 107 (53), 92 (24), 77 (30), 43 (54). HR-MS (EI) m/z calculado para C₂₂H₂₀N₂O₃ [M⁺] 360.1474, halló 360.1466.

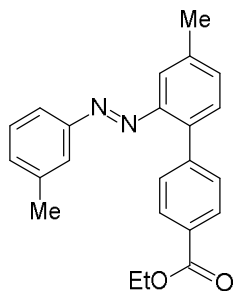
Ejemplo 10: 1-{3'-Metil-2'-[(E)-(2-metilfenil)diaceni]bifenil-4-yl}etanona



En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-bis(2-metilfenil)diaceno (210 mg, 1.0 mmol), [{RuCl₂(p-cimeno)}₂] (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO₂H (24.6 mg, 30 % en moles), K₂CO₃ (138 mg, 1.0 mmol) and 4-bromoacetofenona (99.5 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó entonces a temperatura ambiente con diclorometano (DCM) (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/DCM: 7/3). Se obtuvieron 87 mg de 1-{3'-metil-2'-[(E)-(2-metilfenil)diaceni]bifenil-4-yl}etanona (53% de teoría).

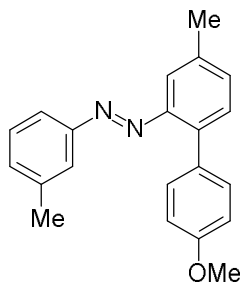
M.p. = 125–126°C. ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.89 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.38–7.20 (m, 9H), 2.59 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.27 (s, 3H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ = 198.0 (C_q), 151.0 (C_q), 150.8 (C_q), 145.7 (C_q), 138.5 (C_q), 135.2 (C_q), 134.7 (C_q), 131.5 (CH), 131.4 (CH), 131.3 (CH), 130.9 (C_q), 130.4 (CH), 128.9 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 126.4 (CH), 115.0 (CH), 26.5 (CH₃), 19.1 (CH₃), 17.0 (CH₃). IR (puro): 3054, 2961, 2923, 1679, 1603, 1356, 1264, 955, 766, 600 cm⁻¹. MS (EI) m/z (intensidad relativa): 328 ([M⁺] 100), 285 (32), 209 (25), 165 (45), 91 (98), 65 (27), 43 (90). HR-MS (EI) m/z calculado para C₂₂H₂₀N₂O [M⁺] 328.1576, halló 328.1569.

Ejemplo 11: Etil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato



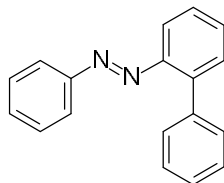
En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-bis(3-metilfenil)diaceno (210 mg, 1.0 mmol), [{RuCl₂(p-cimeno)}₂] (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO₂H (24.6 mg, 30 % en moles), K₂CO₃ (138 mg, 1.0 mmol) y etil 4-bromobenzoate (107 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó entonces a temperatura ambiente con diclorometano (DCM) (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/DCM: 7/3). Se obtuvieron 113 mg of etil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato (63% de teoría).

M.p. = 94–95°C. ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.63–7.60 (m, 1H), 7.58–7.50 (m, 4H), 7.47 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.39–7.30 (m, 2H), 7.28–7.22 (m, 1H), 4.41 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.41 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ = 166.8 (C_q), 153.0 (C_q), 149.6 (C_q), 143.7 (C_q), 139.0 (C_q), 138.9 (C_q), 137.4 (C_q), 131.9 (CH), 131.7 (CH), 130.8 (CH), 130.6 (CH), 129.0 (C_q), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 124.4 (CH), 119.9 (CH), 116.3 (CH), 60.9 (CH₂), 21.3 (CH₃), 21.1 (CH₃), 14.3 (CH₃). IR (puro): 2979, 2921, 2867, 1713, 1607, 1268, 1180, 1100, 775, 688 cm⁻¹. MS (EI) m/z (intensidad relativa): 358 ([M⁺] 47), 329 (100), 285 (37), 239 (19), 211 (17), 165 (60), 91 (80), 65 (14). HR-MS (EI) m/z calculado para C₂₃H₂₂N₂O₂ [M⁺] 358.1681, halló 358.1669.

Ejemplo 12: (E)-1-(4'-Metoxi-4-metilbifenil-2-yl)-2-(3-metilfenil)diaceno

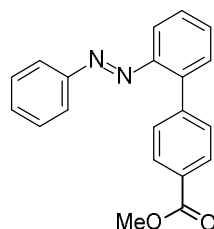
En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-bis(3-metilfenil)diaceno (210 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y 4-bromoanisol (93.5 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó entonces a temperatura ambiente con diclorometano (DCM) (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/DCM: 7/3). Se obtuvieron 106 mg de (E)-1-(4'-metoxi-4-metilbifenil-2-yl)-2-(3-metilfenil)diaceno (67% de teoría).

M.p. = $121\text{--}122^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.69–7.59 (m, 2H), 7.55–7.52 (m, 1H), 7.47 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.43–7.31 (m, 4H), 7.29–7.23 (m, 1H), 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.43 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 158.8 (C_q), 152.9 (C_q), 149.4 (C_q), 138.8 (C_q), 137.7 (C_q), 137.3 (C_q), 131.9 (CH), 131.5 (CH), 131.4 (CH), 131.1 (C_q), 130.4 (CH), 128.7 (CH), 124.0 (CH), 120.0 (CH), 116.0 (CH), 113.0 (CH), 55.3 (CH_3), 21.4 (CH_3), 21.2 (CH_3). IR (puro): 2962, 2914, 2856, 1606, 1518, 1249, 1177, 1016, 816, 791, 689, 538 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 316 ($[\text{M}^+]$ 100), 301 (40), 197 (67), 182 (65), 153 (42), 91 (78), 65 (30). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}^+]$ 316.1576, halló 316.1577.

Ejemplo 13: (E)-1-(Bifenil-2-yl)-2-fenildiaceño

En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-difenildiaceño (182 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y bromobenceno (79 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ $\text{EtOAc}/\text{NEt}_3$: 88/6/6). Se obtuvo (E)-1-(Bifenil-2-yl)-2-fenildiaceño (68 mg, 53%) como un aceite viscoso naranja.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.81–7.75 (m, 2H), 7.62–7.35 (m, 12H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 152.9 (C_q), 149.8 (C_q), 141.2 (C_q), 138.9 (C_q), 131.1 (CH), 131.0 (CH), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (CH), 127.3 (CH), 123.3 (CH), 116.0 (CH). IR (puro): 3058, 3030, 1470, 1149, 1008, 770, 730, 685, 535, 497 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 258 ($[\text{M}^+]$ 42), 152 (82), 84 (100), 77 (70). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ $[\text{M}^+]$ 258.1157, halló 258.1152.

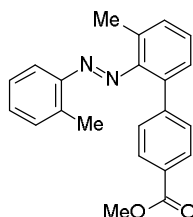
Ejemplo 14: Metil 2'-[(E)-fenildiaceñil]bifenil-4-carboxilato

En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-

difenildiaceno (182 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y metil 4-bromobenzoato (108 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ CH_2Cl_2 : 7/3). Se obtuvo Metil 2'-[(E)-fenildiacenil]bifenil-4-carboxilato (93 mg, 59%) como un sólido naranja.

M.p. = $128\text{--}129^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.09 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.80–7.72 (m, 3H), 7.57–7.52 (m, 4H), 7.51–7.42 (m, 4H), 3.94 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 167.2 (C_q), 152.7 (C_q), 149.6 (C_q), 143.7 (C_q), 140.2 (C_q), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (C_q), 128.7 (CH), 123.3 (CH), 116.0 (CH), 52.1 (CH_3). IR (puro): 3071, 2947, 2920, 2848, 1721, 1437, 1273, 1103, 774, 736, 686, 541 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 316 ($[\text{M}^+]$ 58), 301 (100), 257 (40), 211 (44), 152 (91), 77 (94). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}^+]$ 316.1212, halló 316.1205.

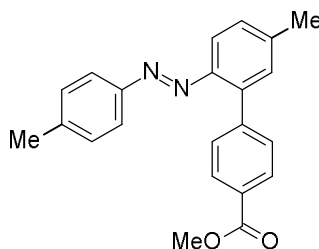
Ejemplo 15: Metil 3'-metil-2'-[(E)-(2-metilfenil)diacenil]bifenil-4-carboxilato



En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-ditolilidiaceno (210 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) and metil 4-bromobenzoate (108 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ CH_2Cl_2 : 7/3). Se obtuvo Metil 3'-metil-2'-[(E)-(2-metilfenil)diacenil]bifenil-4-carboxilato (103 mg, 60%) como un sólido naranja.

M.p. = $123\text{--}124^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.97 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.38–7.26 (m, 9H), 3.92 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.28 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 167.1 (C_q), 150.9 (C_q), 150.7 (C_q), 145.4 (C_q), 138.5 (C_q), 134.7 (C_q), 131.3 (CH), 131.2 (CH), 131.1 (CH), 130.8 (C_q), 130.1 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (C_q), 126.3 (CH), 115.0 (CH), 52.0 (CH_3), 19.2 (CH_3), 17.1 (CH_3). IR (puro): 3059, 2951, 2923, 2844, 1719, 1608, 1398, 1272, 1179, 1101, 856, 766, 739, 712 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 344 ($[\text{M}^+]$ 60), 329 (93), 285 (30), 225 (50), 165 (99), 91 (100), 65 (34). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}^+]$ 344.1525, halló 344.1526.

Ejemplo 16: Metil 5'-metil-2'-[(E)-(4-metilfenil)diacenil]bifenil-4-carboxilato

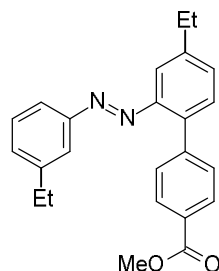


En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-ditolilidiaceno (210 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y metil 4-bromobenzoate (108 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ CH_2Cl_2 : 7/3). Se obtuvo Metil 5'-metil-2'-[(E)-(4-metilfenil)diacenil]bifenil-4-carboxilato (112 mg, 65%) como un sólido naranja.

M.p. = $138\text{--}139^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.37–7.35 (m, 1H), 7.27 (ddq, J = 8.2, 2.0, 0.6 Hz, 1H), 7.25–7.21 (m, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.39 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 167.2 (C_q), 151.0 (C_q), 147.6 (C_q), 143.9 (C_q), 141.4 (C_q), 141.1 (C_q), 140.0 (C_q), 131.1 (CH), 130.8 (CH), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (C_q), 123.1 (CH), 115.8 (CH), 52.1 (CH_3), 21.5 (CH_3). IR (puro): 3029, 2948, 2921, 2844, 1721, 1599, 1437, 1274, 1149, 1112, 824, 702, 565, 385 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 344 ($[\text{M}^+]$ 66), 329 (73), 285 (29), 225 (47), 165 (86), 91 (100), 65 (25). HR-MS

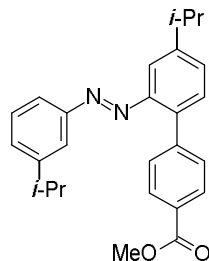
(ESI) m/z calculado para $C_{22}H_{21}N_2O_2$ $[M+H]^+$ 345.1603, halló 345.1599.

Ejemplo 17: Metil 4'-etil-2'-[(E)-(3-etilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato



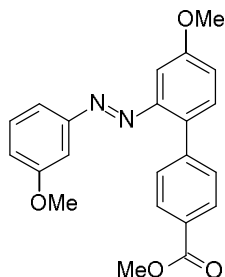
5 En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-bis(3-etilfenil)diaceno (238 mg, 1.0 mmol), $[RuCl_2(p\text{-cimeno})_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), $MesCO_2H$ (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y metil 4-bromobenzoato (108 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a $120^\circ C$ por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a $23^\circ C$ con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ CH_2Cl_2 : 7/3). Se obtuvo Metil 4'-etil-2'-[(E)-(3-etilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato (155 mg, 83%)
 10 como un sólido naranja. M.p. = $81\text{--}82^\circ C$. 1H -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 8.07 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.68–7.65 (m, 1H), 7.61–7.59 (m, 1H), 7.57–7.52 (m, 3H), 7.50 (dd, J = 7.9, 0.5 Hz, 1H), 7.39 (dd, J = 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.29–7.26 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.77 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.71 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.32 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 1.26 (t, J = 7.6 Hz, 3H). ^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 126 MHz): δ = 167.2 (C_q), 153.0 (C_q), 149.6 (C_q), 145.3 (C_q), 145.2 (C_q), 143.8 (C_q), 137.5 (C_q), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 130.5 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (C_q), 123.4 (CH), 119.8 (CH), 115.0 (CH), 52.1 (CH_3), 28.7 (CH_2), 28.7 (CH_2), 15.4 (CH_3), 15.3 (CH_3). IR (puro): 2962, 2930, 2871, 1717, 1606, 1439, 1273, 1181, 1102, 691 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 372 ($[M]^+$ 89), 357 (100), 313 (45), 239 (61), 180 (35), 165 (75), 105 (91), 77 (32). HR-MS (ESI) m/z calculado para $C_{24}H_{25}N_2O_2$ $[M+H]^+$ 373.1916, halló 373.1915.

Ejemplo 18: Metil 4'-isopropil-2'-[(E)-(3-isopropilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

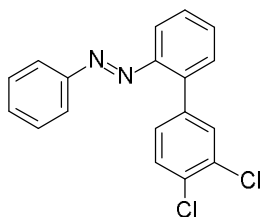


20 En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-bis(3-isopropilfenil)diaceno (266 mg, 1.0 mmol), $[RuCl_2(p\text{-cimeno})_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), $MesCO_2H$ (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y metil 4-bromobenzoato (108 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a $120^\circ C$ por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a $23^\circ C$ con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ CH_2Cl_2 : 4/6). Se obtuvo Metil 4'-isopropil-2'-[(E)-(3-isopropilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato (160 mg, 80%) como un sólido naranja. M.p. = $92\text{--}93^\circ C$. 1H -RMN ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 8.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.71 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.56–7.50 (m, 4H), 7.43 (dd, J = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.32–7.29 (m, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.04 (sept, J = 6.9 Hz, 1H), 2.97 (sep, J = 6.9 Hz, 1H), 1.33 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 1.27 (d, J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 126 MHz): δ = 167.2 (C_q), 153.1 (C_q), 150.0 (C_q), 149.9 (C_q), 149.5 (C_q), 143.8 (C_q), 137.7 (C_q), 130.9 (CH), 130.6 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (C_q), 122.4 (CH), 119.6 (CH), 113.7 (CH), 52.1 (CH_3), 34.1 (CH), 34.0 (CH), 23.9 (CH₃), 23.8 (CH₃). IR (puro): 2959, 2889, 2868, 1718, 1607, 1439, 1273, 1113, 858, 835, 797, 694 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 400 ($[M]^+$ 96), 385 (100), 341 (41), 253 (45), 211 (47), 179 (43), 119 (78), 91 (42). HR-MS (EI) m/z calculado para $C_{26}H_{28}N_2O_2$ $[M]^+$ 400.2151, halló 400.2138.

35

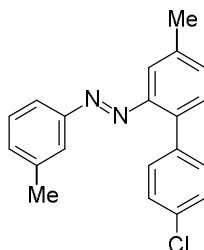
Ejemplo 19: Metil 4'-metoxi-2'-[(E)-(3-metoxifenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-bis(3-metoxifenil)diaceno (242 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y metil 4-bromobenzoate (108 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ CH_2Cl_2 : 4/6). Se obtuvo Metil 4'-metoxi-2'-[(E)-(3-metoxifenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato (139 mg, 74%) como un sólido naranja. M.p. = $145\text{--}146^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.06 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.53–7.48 (m, 3H), 7.44 (ddd, J = 7.8, 1.7, 1.0 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.35–7.33 (m, 1H), 7.27 (dd, J = 2.6, 1.7 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 8.5, 2.7 Hz, 1H), 7.02–6.98 (m, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.78 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 167.1 (C_q), 160.3 (C_q), 160.0 (C_q), 153.9 (C_q), 150.0 (C_q), 143.5 (C_q), 133.5 (C_q), 131.6 (CH), 130.9 (CH), 129.8 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (C_q), 118.4 (CH), 118.0 (CH), 117.4 (CH), 106.2 (CH), 99.3 (CH), 55.6 (CH_3), 55.3 (CH_3), 52.1 (CH_3). IR (puro): 2950, 2902, 2834, 1719, 1597, 1519, 1481, 1433, 1270, 1132, 1103, 1039, 887, 782, 683 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 376 ($[\text{M}^+]$ 64), 361 (100), 317 (53), 241 (38), 182 (35), 139 (54), 107 (65), 77 (38). HR-MS (ESI) m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 377.1501, halló 377.1491.

Ejemplo 20: (E)-1-(3',4'-Diclorobifenil-2-yl)-2-fenildiaceño

En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-difenildiaceño (182 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y 4-bromo-1,2-diclorobenceno (113 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ $\text{EtOAc}/\text{NET}_3$: 88/6/6). Se obtuvo (E)-1-(3',4'-Diclorobifenil-2-yl)-2-fenildiaceño (79 mg, 48%) como un sólido naranja.

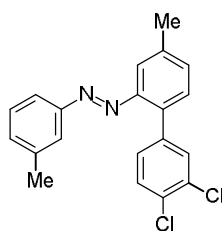
M.p. = $128\text{--}129^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 7.81–7.77 (m, 3H), 7.62 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.54–7.52 (m, 2H), 7.51–7.45 (m, 5H), 7.29 (dd, J = 8.3, 2.1 Hz, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 152.8 (C_q), 149.4 (C_q), 139.0 (C_q), 138.9 (C_q), 132.5 (CH), 131.8 (C_q), 131.6 (C_q), 131.3 (CH), 131.1 (CH), 130.5 (CH), 130.3 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 123.3 (CH), 116.1 (CH). IR (puro): 3092, 3055, 1459, 1374, 1137, 1023, 817, 772, 755, 740, 684, 551 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 326 ($[\text{M}^+]$ 35), 221 (26), 186 (72), 151 (26), 105 (28), 77 (100), 51 (30). HR-MS (ESI) m/z calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 327.0456, halló 327.0451.

Ejemplo 21: (E)-1-(4'-Cloro-4-metilbifenil-2-yl)-2-(3-metilfenil)diaceño

En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-ditolilidaceno (210 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y 1-bromo-4-clorobenceno (96 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ $\text{EtOAc}/\text{NEt}_3$: 88/6/6). Se obtuvo (E)-1-(4'-Cloro-4-metilbifenil-2-yl)-2-(3-metilfenil)diaceno (93 mg, 58%) como un sólido naranja.

M.p. = $120\text{--}121^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.73–7.69 (m, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.58–7.52 (m, 2H), 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.38–7.36 (m, 3H), 7.36–7.32 (m, 2H), 7.29–7.25 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.41 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 152.9 (C_q), 149.5 (C_q), 139.0 (C_q), 138.5 (C_q), 137.3 (C_q), 137.1 (C_q), 133.2 (C_q), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (CH), 130.4 (CH), 128.9 (CH), 127.7 (CH), 124.2 (CH), 120.0 (CH), 116.2 (CH), 21.4 (CH_3), 21.2 (CH_3). IR (puro): 3049, 3028, 2949, 2920, 2859, 1596, 1479, 1092, 1005, 811, 788, 747, 687 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 320 ($[\text{M}^+]$ 67), 201 (54), 166 (93), 91 (100), 65 (35). HR-MS (ESI) m/z calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClN}_2$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 321.1159, halló 321.1141.

15 Ejemplo 22: (E)-1-(3',4'-Dicloro-4-metilbifenil-2-yl)-2-(3-metilfenil)diaceno



En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-ditolilidaceno (210 mg, 1.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (15.3 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (24.6 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol) y 4-bromo-1,2-diclorobenceno (113 mg, 0.5 mmol) 1,4-dioxano (2.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C con CH_2Cl_2 (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/ $\text{EtOAc}/\text{NEt}_3$: 88/6/6). Se obtuvo (E)-1-(3',4'-Dicloro-4-metilbifenil-2-yl)-2-(3-metilfenil)diaceno (112 mg, 63%) como un sólido naranja pálido. M.p. = $127\text{--}128^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.62–7.56 (m, 4H), 7.46 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.38–7.33 (m, 2H), 7.29–7.25 (m, 2H), 2.46 (s, 3H), 2.42 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 152.9 (C_q), 149.1 (C_q), 139.1 (C_q), 139.0 (C_q), 138.8 (C_q), 136.0 (C_q), 132.6 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (C_q), 131.3 (C_q), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 123.7 (CH), 120.5 (CH), 116.2 (CH), 21.4 (CH_3), 21.2 (CH_3). IR (puro): 3026, 2918, 2858, 1601, 1463, 1371, 1133, 1027, 882, 826, 808, 686 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 354 ($[\text{M}^+]$ 55), 235 (43), 200 (62), 165 (61), 91 (100), 65 (36). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ $[\text{M}^+]$ 354.0691, halló 354.0686.

30 Ejemplo comparativo 1: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]lbifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó N,N-dimetilformamida como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

Ejemplo comparativo 2: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]lbifenil-4-carboxilato

35 El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó N,N-dimetilacetamida como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

Ejemplo comparativo 3: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]lbifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó metanol como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

Ejemplo comparativo 4: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]lbifenil-4-carboxilato

40 El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó N-metilpirrolidona como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

Ejemplo comparativo 5: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]lbifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó γ -valerolactona como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

45 Ejemplo comparativo 6: Metil 4'-metil-2'-[(E)-(3-metilfenil)diaceni]lbifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó dimetil sulfóxido como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

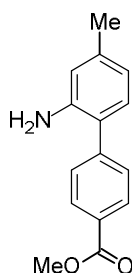
Ejemplo comparativo 7: Metil 4'-metil-2'-(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

5 El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó agua como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

Ejemplo comparativo 8: Metil 4'-metil-2'-(E)-(3-metilfenil)diaceni]bifenil-4-carboxilato

El experimento se llevó a cabo como se describió para el Ejemplo 1, con la diferencia que se usó ácido acético como solvente en lugar de 1,4-dioxano. No se obtuvo ningún producto objetivo.

Ejemplo 23: Metil 2'-amino-4'-metilbifenil-4-carboxilato



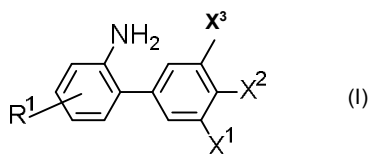
10 En un recipiente de reacción de secado en estufa, se agitó en seco una suspensión que consiste en (E)-1,2-dimetililidaceno (421 mg, 2.0 mmol), $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$ (30.6 mg, 5.0 % en moles), MesCO_2H (49.3 mg, 30 % en moles), K_2CO_3 (276 mg, 2.0 mmol) y metil 4-bromobenzoate (215 mg, 1.0 mmol) 1,4-dioxano (3.0 ml) a 120°C por 18 h en una atmósfera de nitrógeno. A la mezcla de reacción a 23°C se añadió entonces $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (47.9 mg, 5.0 % en moles), KOH (16.8 mg, 30 % en moles), Zn (262 mg, 4.0 mmol), H_2O (14.4 mg, 8.0 mmol) y finalmente 1,4-dioxano (2.0 ml). La mezcla se agitó a 80°C por 24 h en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó después a 23°C with EtOAc (75 ml) y se filtró a través de Celita y gel de sílice, y el filtrado se concentró. Se purificó el producto crudo obtenido así por cromatografía sobre gel de sílice (n-hexano/EtOAc: 5/1). Se obtuvo Metil 2'-amino-4'-metilbifenil-4-carboxilato (160 mg, 66%) como un sólido blanco.

20 M.p. = $136\text{--}137^\circ\text{C}$. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.65 (ddd, J = 7.7, 1.6, 0.7 Hz, 1H), 6.59 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.71 (s, 2H), 2.30 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 166.9 (C_q), 144.5 (C_q), 143.2 (C_q), 139.2 (C_q), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.6 (C_q), 123.7 (C_q), 119.8 (CH), 116.5 (CH), 52.1 (CH_3), 21.2 (CH_3). IR (puro): 3442, 3360, 2947, 2915, 2164, 1703, 1604, 1435, 1280, 1178, 1103, 772 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidad relativa): 241 ($[\text{M}^+]$ 100), 210 (31), 167 (35), 84 (24), 49 (38). HR-MS (EI) m/z calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ $[\text{M}^+]$ 241.1103, halló 241.1109.

25

REIVINDICACIONES

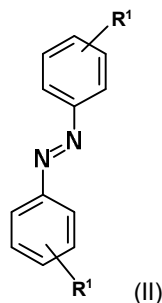
1. Procedimiento para preparar bifenilaminas de la fórmula general (I)



en la que

- 5 R¹ representa hidrógeno, hidroxilo, flúor, cloro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
 X¹ representa hidrógeno, alcoxi, alcanilo, carboxilato de alquilo, flúor o cloro,
 X² representa hidrógeno, alcoxi, alcanilo, carboxilato de alquilo, flúor o cloro,
 X³ representa hidrógeno, alcoxi, alcanilo, carboxilato de alquilo, flúor o cloro,

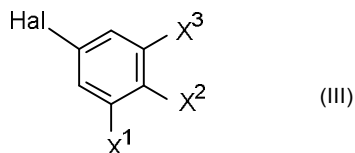
caracterizado porque en una primera etapa (I) los azobencenos de fórmula (II)



10

en la que

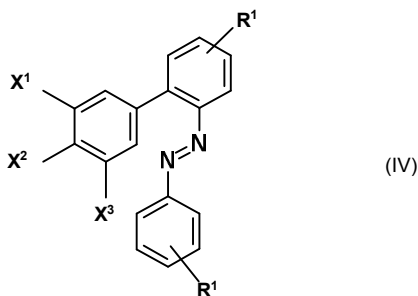
R¹ tiene el significado como se indicó anteriormente,
 se hacen reaccionar con un compuesto aromático de la fórmula (III)



15 en la que

X¹, X² y X³ tienen el significado como se indicó anteriormente,
 y
 Hal representa yodo, bromo o cloro

20 en la presencia de un sistema de catalizador que consiste en un catalizador de rutenio, un activador, y una base y en una segunda etapa (2) los azobencenos de la fórmula (IV) así obtenidos



en la que R¹, X¹, X² y X³ tienen el significado como se indicó anteriormente,
 se hidrogenan para dar las bifenilaminas de la fórmula (I).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el solvente se seleccionó del grupo que comprende cetonas, nitrilos, éteres, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados y alcoholes ramificados así como mezclas de estos solventes.
- 5 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el solvente se seleccionó del grupo que comprende 1,4-dioxano, tolueno, ortoxileno, metaxileno, paraxileno así como mezclas de estos solventes.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador es $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el activador es un ácido, preferiblemente un ácido carboxílico.
- 10 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el activador es un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido pivalico, ácido benzoico, ácido 2-metilbenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-metilbenzoico, ácido 2,3-dimetilbenzoico, ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido 2,5-dimetilbenzoico, ácido 2,6-ácido dimetilbenzoico, ácido 3,4-dimetilbenzoico, ácido 3,5-dimetilbenzoico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, ácido 2,3,4-trimetilbenzoico, ácido 3,4,5-trimetilbenzoico, ácido 2,3,5-trimetilbenzoico, ácido 2,3,6-trimetilbenzoico, ácido fenilacético, ácido 2-metilfenilacético, ácido 3-metilfenilacético, ácido 4-metilfenilacético, ácido 2,5-dimetilfenilacético, ácido 2,3,6-trimetilfenilacético, ácido 2,3,5,6-tetrametilfenilacético, ácido 2,3,4,6-tetrametilfenilacético, ácido 2-clorofenilacético, ácido 3-clorofenilacético, ácido 4-clorofenilacético y ácido 2,4-diclorofenilacético.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el activador es ácido 2,4,6-trimetilbenzoico.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la base es una base inorgánica.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la base se selecciona del grupo que consiste en: hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógenocarbonato de litio, hidrógenocarbonato de sodio, hidrógenocarbonato de potasio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la base es carbonato de potasio.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el activador se usa en cantidades del 0,1 al 100 por ciento en moles, basado en el compuesto aromático de la fórmula (III).
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de rutenio se usa en cantidades del 1 al 20 por ciento en moles, basado en el compuesto aromático de la fórmula (III).
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la proporción molar de azobenceno de la fórmula (II) a compuesto haloaromático de fórmula (III) es 1:0,4 a 1.
- 35 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la proporción molar de azobenceno de la fórmula (II) a compuesto haloaromático de la fórmula (III) es 1:0,45 a 0,9.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el solvente es 1,4-dioxano, el activador es ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, el compuesto aromático de la fórmula (III) es un compuesto aromático bromado, la base es carbonato de potasio y el catalizador es $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}_2]$.