(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 27 753 T2** 2004.11.25

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 834 515 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 27 753.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 116 930.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **30.09.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.04.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **25.02.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.11.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C07F 17/00**
C08F 10/00, C07F 7/00

(30) Unionspriorität:
28164396 04.10.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
Kanto Kagaku K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Flaccus, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 50389 Wesseling

(72) Erfinder:
Murata, Kunihiko, Inari, Saitama-ken, JP; Hori, Junichi, Inari, Saitama-ken, JP; Yoshida, Masahiro, Inari, Saitama-ken, JP

(54) Bezeichnung: **Neue Organometallverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

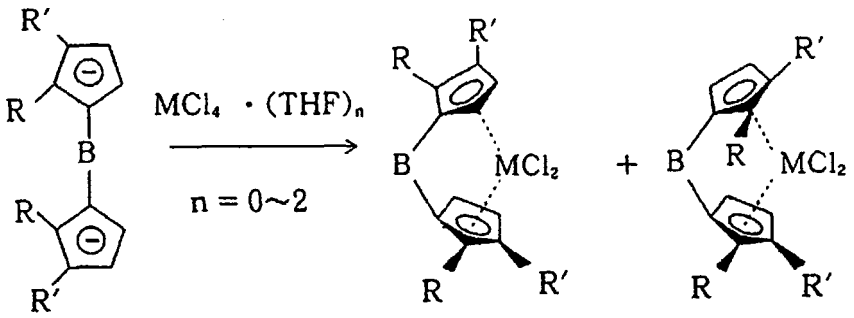
HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft neue Metallocenverbindungen mit racemischer Struktur, welche als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können, sowie deren synthetische Intermediate.

[0002] Metallocenverbindungen, in denen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenyl-Gruppen, oder deren Derivate, als Liganden vorliegen, können bei gleichzeitigem vorliegen eines Co-Katalysators, z. B. Aluminiumoxan, als Polymerisationskatalysatoren für Olefine wie Ethylen, Propylen oder dergleichen eingesetzt werden. Für die Herstellung von stereoregulären Polyolefinen wurden Metallocenverbindungen mit verschiedenartigen Stereostrukturen untersucht. Zur Herstellung syndiotaktischer Polyolefine ist eine Metallocenverbindung mit der Cs-Symmetrie (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988) wirksam, während berichtet wurde, dass für die Herstellung isotaktischer Polyolefine eine Metallocenverbindung mit racemischer Struktur wirksam ist (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985); J. Am. Chem. Soc., 109, 6544 (1987); Chem. Rev., 92, 965 (1992); Organometallics, 13, 954 (1994); Organometallics, 13, 964 (1994)).

[0003] Herkömmlicherweise erfolgt die Synthese von Metallocenverbindungen mit racemischer Struktur durch Umsetzen des Dianions, das durch die Deprotonierung des Liganden erzeugt wird, mit Metalltetrachlorid oder dessen Tetrahydrofuranaddukt (Schema 1).

Schema 1



(deprotonierter Ligand) **(racemische Form)** **(Meso-Form)**

[0004] Doch da bei diesem Verfahren teerartige Stoffe als Nebenprodukte entstehen, ist das Verfahren zur Trennung der erwünschten Metallocenverbindung mit der racemischen Struktur sehr umständlich (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985); J. Organomet. Chem., 288, 63 (1985); Japan Chemical Society ed. Organometallic complex (4th ad. Experimental chemistry series No. 18), Maruzen (1991) p. 81 (in japanischer Sprache)) und in vielen Fällen wird eine Metallocenverbindung mit der Mesostruktur als Nebenprodukt in nahezu der gleichen Menge erzeugt wie die Metallocenverbindung der racemischen Struktur, was ein Problem darstellt, da die Trennung der gewünschten racemischen Metallocenverbindungen aufwendig ist. Da Metallocenverbindungen mit Mesostruktur die Wirksamkeit als Katalysator für die stereoreguläre Polymerisation vermindern, werden diese im allgemeinen durch eine Kombination von Reinigungsverfahren, wie z. B. Säulenchromatographie, Wasch- oder Rekristallisationsverfahren (J. Organomet. Chem., 232, 233 (1982); J. Organomet. Chem., 369, 359 (1989); Chem. Lett., 1853 (1989)) entfernt. Organometallics, 10, 1501 (1991); J. Organomet. Chem., 415, 75 (1991); Organometallics, 13, 954 (1994); J. Organomet. Chem., 497, 43 (1995).

[0005] Somit entsteht bei den herkömmlichen Syntheseverfahren eine erhebliche Menge an Meso-Metallocenverbindungen als Nebenprodukte, wodurch die Ausbeuten an racemischen Metallocenverbindungen gering ausfallen, und da die Vorgehensweise im Reinigungsschritt aufwändig ist, sind die Kosten der Synthese hoch und die Synthese im industriellen Maßstab schwierig.

[0006] Als Versuch zur Lösung dieser Probleme wurde über ein Verfahren berichtet, bei dem nach der Reaktion nur die Metallocenverbindungen mit der racemischen Struktur kristallisiert werden, und zwar durch geeignete Auswahl des verwendeten Reaktionslösemittels (JP, A, 6-122692; US, A, 5,391, 790; US, A, 5,616,747). Jedoch beträgt bei diesem Verfahren die Ausbeute an Metallocenverbindungen mit Mesostruktur immer noch

nahezu die Hälfte, hier kann deshalb kaum von einem effizienten Verfahren die Rede sein.

[0007] Weiterhin können, obwohl die Verfahren, mit denen die Metallocenverbindungen mit der Mesostruktur in die Metallocenverbindungen mit der racemischen Struktur umgewandelt werden, Gegenstand von Untersuchungen sind (J. Organomet. Chem., 342, 21 (1988); Organometallics, 11, 1869 (1992)) keine reinen racemischen Metallocenverbindungen erhalten werden, darüber hinaus kommt es zu einem Abbau der Metallocenverbindungen.

[0008] Andererseits wird auch über das Verfahren der selektiven Synthese der Metallocenverbindungen mit racemischer Struktur berichtet. Bei Verfahren mit Verwendung eines Liganden, in denen ein sperriger Substituent in ein Cyclopentadienylgerüst eingebaut wird und der Ligand ein Binaphthyl-Gerüst in einem Brückenteil aufweist, ergibt sich eine nur geringe Ausbeute und sie sind kaum praktikabel (Organometallics, 10, 2349 (1991); Organometallics, 10, 2998 (1991)). Ebenso wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Reaktion bei einer niedrigen Reaktionstemperatur von –78°C durchgeführt wird (JP, A, 1-197490; US, A, 5, 103,030), jedoch wird die erwartete Ausbeute nicht erreicht. Weiterhin wird in den Synthesebeispielen für Metallocenverbindungen mit pseudoracemischer Struktur ein Ligand verwendet, welcher eine spezielle Struktur aufweist, in der die 2-Position einer Indenylgruppe durch eine Biarylgruppe überbrückt ist; dieses Verfahren ist in praktischer Hinsicht unzureichend (Organometallics, 12, 2879 (1993); Organometallics, 12, 4391 (1993)). Untersucht wurde auch ein Verfahren, bei dem $(CH_3)_2ZrCl_2$ verwendet wird, jedoch beträgt bei diesem Verfahren die Selektivität der racemischen Struktur bestenfalls etwa 75%. Darüber hinaus könnten hier Probleme entstehen, insofern als die Reaktion tendenziell so abläuft, dass je nach der Struktur des Liganden überwiegend ein Meso-Typ entsteht (J. Organomet. Chem., 535, 29 (1997)).

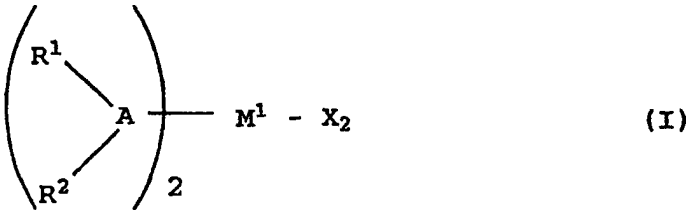
[0009] Hingegen wurden Verfahren zur Herstellung von hohen Ausbeuten von Metallocenverbindungen mit racemischer Struktur be kannt, in denen $Zr(NMe_2)_4$ mit einem Liganden umgesetzt wird (WO 95/32979; US-Patent 5495035; Organometallics, 14, 5 (1995); J. Am. Chem. Soc., 118, 8024 (1996)). Diese Verfahren dauern jedoch ganze 3–24 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 80–160°C, gewöhnlich 100°C. Bei Reaktionsbedingungen, bei denen über eine derart lange Zeit erhitzt werden muss, kommt es zur Polymerisation oder dem Abbau eines Liganden, der nicht hitzebeständig ist, wodurch die Ausbeute gering ausfällt. Zusätzlich wird, da Dimethylamin, das Ausgangsmaterial von $Zr(NMe_2)_4$, bei Raumtemperatur gasförmig (Siedepunkt 7°C) ist, eine spezielle Reaktionsausstattung für die Gasreaktion zur Herstellung von $Zr(NMe_2)_4$ benötigt. Weiterhin bestehen bei der Behandlung unterschiedliche Probleme, z. B. dass $Zr(NMe_2)_4$ gegenüber Luft sehr instabil ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Vor dem Hintergrund der oben erwähnten Umstände wurden von den Erfindern intensive Studien zur Entwicklung eines Syntheseverfahrens für Metallocenverbindungen mit racemischer Struktur durchgeführt, es stellte sich dabei heraus, dass neue Metallocenverbindungen der racemischen Struktur gemäß der allgemeinen Formel (II) in effizienter Weise synthetisiert werden können, indem neue Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden, wobei die Entstehung von teerartigen Substanzen und Metallocenverbindungen der Mesostruktur vermindert wird. Auf dieser Erkenntnis basiert die Erfindung.

[0011] Mit der Erfindung werden die unten beschriebenen Verbindungen bereitgestellt.

[0012] 1) Neue Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I)

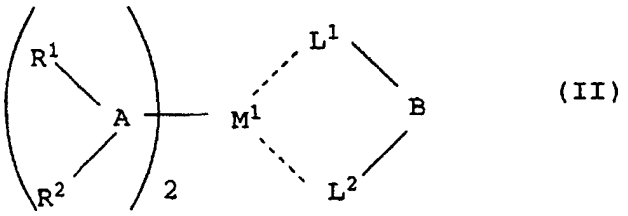


(I)

(in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV, A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10, vorzugsweise 1–3, Kohlenstoffatomen ist, wobei alle R^2-Teile untereinander zu einem A und M^1 enthaltenden Ring verbunden sein können, X identisch oder verschieden sein kann und jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom ist, und an M^1 auch ein Ether oder ein Amin mit einer beliebigen Koordinationszahl koordinativ angelagert sein kann, vorausgesetzt, dass wenn R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einem Kohlenstoffatom und M^1 ein Zirconiumatom ist, wobei alle R^2 untereinander zu einem A und M^1 enthaltenden Ring verbunden sind, M^1 nicht an zwei 1,4-Dioxan-Mo-

leküle koordinativ angelagert ist) werden bereitgestellt.

[0013] 2. Neue Metallocenverbindungen, welche die racemische Struktur der generellen Formel (II)

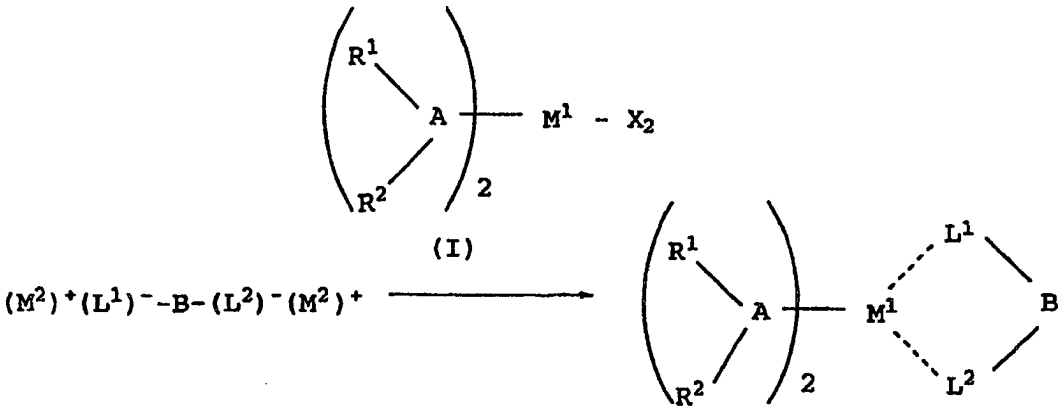


(II)

aufweisen (in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV, A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle R^2 untereinander zu einem A und M^1 enthaltenden Ring verbunden sein können, L^1 und L^2 identisch oder verschieden voneinander sein können und substituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, substituierte Indenyl- oder substituierte Fluorenyl-Gruppen bedeuten, B eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine Silylengruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Oligosilylen- oder Germylen-Gruppen, die an L^1 und L^2 gebunden sind, bedeutet und M^1 auch an ein Ether oder ein Amin mit einer beliebigen Koordinationszahl koordinativ angelagert sein kann), werden bereitgestellt.

[0014] Üblicherweise werden als Ausgangsmaterial für die Synthese von Metallocenverbindungen Übergangsmetallverbindungen der Gruppe IV verwendet, die vier identische austretende Gruppen (beispielsweise Zirconiumtetrachlorid oder Tetrakisdimethylamidozirconium) aufweisen. Die Erfinder fanden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), d. h. Übergangsmetallverbindung der Gruppe IV, welche zwei austretende Gruppen und zwei Gruppen, in denen eine Arylgruppe und eine Kohlenwasserstoffgruppe an Heteroatome gebunden sind, enthalten. Überraschenderweise wurde bei der Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit einem deprotonierten Liganden die Entstehung teerartiger Substanzen oder einer Metallocenverbindung der Mesostruktur als Nebenprodukte unterdrückt, und es stellte sich heraus, dass eine neue Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (II) in effizienter Weise synthetisiert werden konnte (siehe Schema 2 unten). Es wird davon ausgegangen, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) nicht nur selbst eine katalytische Wirkung aufweisen, sondern dass sie auch nützliche Substanzen darstellen, welche zu Dihalogenmetallocenverbindungen umgesetzt werden können, die als Katalysatoren der Olefinpolymerisation von Nutzen sind. Folglich sind die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) für den Fachman in industrieller Hinsicht von extremer Bedeutung.

Schema 2



(VI)

Deprotoniertes Agens

(II)

racemische Form

[0015] Im Folgenden wird die Erfindung im Einzelnen erläutert.

[0016] Als Verbindungen, welche den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ähneln, sind solche Verbin-

dungen bekannt, in denen sowohl R^1 als auch R^2 eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe sind (Z. Anorg. Allg. Chem., 621, 2021, (1995); JP, B, 42-22691), solche Verbindungen, in denen R^2 eine Deuterium enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe (Organometallics, 13, 2907 (1994); Organometallics, 15, 3825 (1996)), und solche Verbindungen, in denen R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einem Kohlenstoffatom, M^1 ein an zwei Moleküle 1,4-Dioxan koordinativ angelagertes Zirconiumatom ist und alle R^2 untereinander verbunden sein können, so dass sie einen A und M^1 enthaltenden Ring bilden (Z. Chem., 14, 486 (1974)), sowie solche Verbindungen, in denen R^2 Xylyl ist (Organometallics 13, 2907, (1994), ibid, 14, 5478, (1995), ibid, 15, 3825, (1996)). Die Erfinder haben erfolgreich neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I) synthetisiert.

[0017] Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind:
Bis(N-methylanilido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)titandifluorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidotitandifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propyl)toluylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(dimethylphenylpropylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidozirkoniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)hafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidohafniumdifluorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,

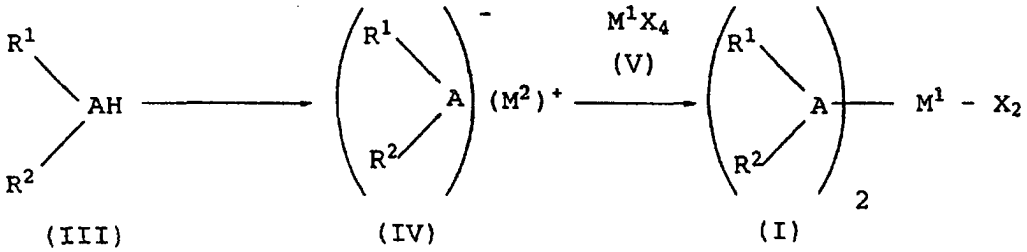
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)titandichlorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidotitandichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidozirkoniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)hafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidohafniumdichlorid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)titandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)titandichiorid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidotitandibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)toluylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)zirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidozirkoniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-methylanilido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-ethylanilido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-propylanilido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis(N-butylanilido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)toluylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)toluylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,

Bis((N-propyl)toluylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)toluylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-methyl)dimethylphenylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-ethyl)dimethylphenylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-propyl)dimethylphenylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
Bis((N-butyl)dimethylphenylamido)hafniumdibromid·bis tetrahydrofuran,
N,N'-Diphenylethylendiamidohafniumbibromid·bis tetrahydrofuran.

[0018] Alternativ hierzu können auch solche Verbindungen genannt werden, die eine Struktur aufweisen, in welcher ein Stickstoffatom einer beliebigen der obigen Verbindungen durch ein Phosphoratom ersetzt ist, oder Verbindungen, die durch Diethylether anstelle des Tetrahydrofurans der obigen Verbindungen substituiert sind. Allerdings ist ein Stickstoffatom im Vergleich zu einem Phosphoratom im Hinblick auf die Verfügbarkeit und das Preisleistungsverhältnis vorzuziehen.

[0019] Um die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu synthetisieren, kann das Verfahren angewandt werden, bei dem eine Tetrahalogenmetallverbindung in eine Tetrakisamidometall- oder Tetrakisphosphinometallverbindung umgewandelt wird, gefolgt von der Disproportionierung mit der Tetrahalogenmetallverbindung im Lösemittel (JP, B, 42-22691; Organometallics, 13, 2907 (1994); Z. Anorg. Allg. Chem., 621, 2021, (1995)), sowie das im nachfolgenden Schema 3 dargestellte Verfahren.

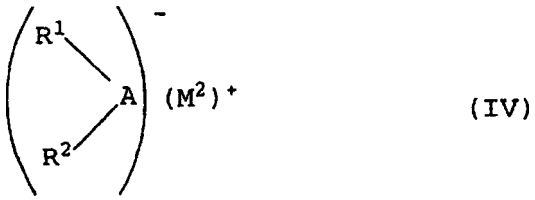
Formel 3



[0020] Die Reaktion nach Schema 3 kann, mit guter Ausbeute, durchgeführt werden, indem zunächst eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)



(in der A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen bedeutet) deprotoniert wird, um eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



zu erhalten,
(in der A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen und M^2 ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist, an das auch ein Ether oder ein Amin mit beliebiger Koordinationszahl koordinativ angelagert sein kann), die mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (Y)

M^1X_4 (V)

umgesetzt wird,
(in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV ist, X gleich oder verschieden sein kann und jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom ist, und M^1 auch an ein Ether oder ein Amin mit beliebiger Koordinati-

onszahl koordinativ angelagert sein kann).

[0021] Die Deprotonierungsreaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) erfolgt durch Kühlen der Verbindung der allgemeinen Formel (III) in einem Lösemittel unterhalb ihres Siedepunktes, Hinzufügen eines Deprotonierungsmittels, sodann Rühren bei Raumtemperatur für 30 min bis übermacht, wodurch die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) erhalten werden. Beispiele für Deprotonierungsmittel sind Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle wie Li, Na, K, LiH, NaH, KH, MeLi, n-BuLi, sec-BuLi oder tert-BuLi oder Lösungen dieser Stoffe in organischen Lösemitteln wie n-Hexan, Cyclohexan oder Diethylether oder dergleichen.

[0022] An die Verbindungen der allgemeinen Formel (V) sind vorzugsweise Ether oder Amine mit beliebiger Koordinationszahl koordinativ angelagert. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (V), an welche Ether oder Amine gebunden sind, werden beispielsweise durch allmähliches Hinzufügen von nicht-koordinativ angelagertem M^1X_4 zu Ethern oder Aminen unter Kühlung erhalten. $TiCl_4 \cdot 2THF$, $ZrCl_4 \cdot 2THF$ und $HfCl_4 \cdot 2THF$ sind kommerziell erhältlich und können verwendet werden.

[0023] Weiterhin wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (V) von 0,4–0,6 Moläquivalent, vorzugsweise 0,5 Moläquivalent, in einem Lösemittel suspendiert oder gelöst, dem wird eine Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV) hinzugegeben und 30 min lang bis übermacht gerührt. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Beispiele für das in der Reaktion verwendete Lösemittel sind THF, Diethylether, Diisopropylether, n-Pentan, n-Hexan oder Toluol oder dergleichen. Nach Entfernen eines Salz-Nebenproduktes aus der Reaktionslösung kann eine neue Verbindung der allgemeinen Formel (I) durch Rekristallisierung erhalten werden.

[0024] Des Weiteren besteht bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) die Möglichkeit, dass diese ihre Wirksamkeit als Katalysatoren einer Olefinpolymerisation in Gegenwart eines Co-Katalysators wie Aluminiumoxan oder dergleichen zeigen.

[0025] Weiterhin wird im Folgenden ein Verfahren zur effizienten Synthetisierung der Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (II) mit der neuen racemischen Struktur, bei dem die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden, erläutert.

[0026] Die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) erfolgt durch Umsetzen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)

$$(M^2)^+(L^1)^-\text{-B-}(L^2)^-(M^2)^+ \qquad \text{(VI)}$$

(in der L^1 und L^2 gleich oder verschieden voneinander sein können und substituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, substituierte Indenyl- oder substituierte Fluorenyl-Gruppen bedeuten, B eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine Silylengruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Oligosilylen- oder Germylen-Gruppen bedeutet, die an L^1 und L^2 gebunden sind, und M^2 ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist, an welches auch ein Ether oder ein Amin mit beliebiger Koordinationszahl koordinativ angelagert sein kann). Die Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind bekannte Verbindungen, die als Ausgangsmaterialien für unterschiedliche Metallocenverbindungen synthetisiert werden. Beispiele für L^1 und L^2, welche die Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) darstellen, sind 3-Methylcyclopentadienyl-, 2,4-Dimethylcyclopentadienyl-, 3-tert-Butylcyclopentadienyl-, 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4,5-Benzoindenyl-, 2-Methyl-4-Phenylindenyl-, 2-Methyl-4-naphthylindenyl- oder 2-tert-Butylfluorenylgruppen oder dergleichen. Beispiele für B, das die Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) darstellt, sind eine Methylen-, Ethylen-, Isopropyliden-, Diphenylmethylen, Dimethylsilylen- oder Diphenylsilylengruppe.

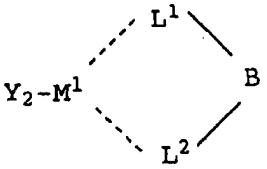
[0027] Die Reaktion einer Verbindung der allgemeines Formel (I) und einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) erfolgt durch Suspendieren oder Lösen der Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem Lösemittel, sodann Hinzufügen einer Lösung der Verbindung der allgemeinen Formel (VI) und Rühren für 30 min bis übernacht. Die Reaktion erfordert kein Erhitzen und endet unter Rühren für 30 min. bis 3 Stunden bei Raumtemperatur.

[0028] Beispiele für das in der Reaktion verwendete Lösemittel sind THF, Diethylether, Diisopropylether, n-Pentan oder Toluol oder dergleichen, vorzugsweise THF, Diethylether oder Diisopropylether. In der Reaktion wird die Entstehung von teerartigen Substanzen und einer die Mesostruktur aufweisenden Metallocenverbindung unterdrückt und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit der racemischen Struktur wird in effizienter Weise hergestellt. Die die racemische Struktur aufweisende Verbindung der allgemeinen Formel (II) kann

durch Entfernen eines in der Reaktionslösung erzeugten Salzes isoliert werden.

[0029] Des Weiteren besteht bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) die Möglichkeit, dass diese ihre Wirksamkeit als Katalysatoren einer Olefinpolymerisation in Gegenwart eines Co-Katalysators wie Aluminiumoxan oder dergleichen zeigen.

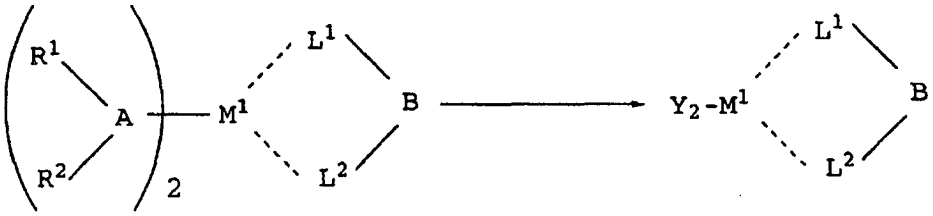
[0030] Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können leicht durch die Wirkung eines Halogenierungsmittels in die halogenierten Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (VII) überführt werden



(VII)

(in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV ist, L^1 und L^2 gleich oder verschieden voneinander sein können und substituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, substituierte Indenyl- oder substituierte Fluorenyl-Gruppen bedeuten, B eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine Silylengruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Oligosilylen- oder Germylen-Gruppen bedeutet, die an L^1 und L^2 gebunden sind, Y kann identisch oder verschieden sein und ist jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, und an M^1 auch ein Ether oder ein Amin koordinativ angelagert sein kann, und zwar mit beliebiger Koordinationszahl)

Formel 4



(II) (VII)

[0031] Beispiele für die Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind Dimethylsilylenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Ethylenbis(1-indenyl)titandichlorid, Diphenylsilylenbis(2-tert-butylfluorenyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Ethylenbis(1-indenyl)zirconiumdichlorid, Diphenylsilylenbis(2-tert-butylfluorenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilylenbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid, Ethylenbis(1-indenyl)hafniumdichlorid, Diphenylsilylenbis(2-tert-butylfluorenyl)hafniumdichlorid etc.

[0032] Die Halogenierung erfolgt durch Lösen einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (II) in einem Lösemittel, Hinzufügen eines Halogenierungsmittels bei –78°C bis Raumtemperatur und Rühren. Als Halogenierungsmittel kann $Me_2NH{\cdot}HCL$, HCL-Gas, konz. HCl oder Me_3SiCl oder dergleichen verwendet werden. Lösemittel wie THF, Diethylether, Toluol, Chloroform, Methylenchlorid, Trichlormethan, Carbontetrachlorid, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol oder dergleichen können Verwendung finden.

[0033] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, jedoch sei darauf hingewiesen, dass die Erfindung hierdurch in keiner Weise eingeschränkt wird. Weiterhin wurden alle Reaktionen in den Beispielen in einer Inertgasatmosphäre mit Argon oder Stickstoffgas durchgeführt.

[0034] Zusätzlich wurden die in den Reaktionen verwendeten Lösemittel getrocknet und entgast.

Beispiel 1

Synthese von Bis(N-methylanilido)zirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran

[0035] N-Methylanilin (40,0 g) und THF (233 ml) wurden in einem 1-Liter-Schlenk-Rohr vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde bei der gleichen Temperatur während 15 min eine n-BuLi/n-Hexan-Lösung (1,68 N, 233 ml) in die Mischung getröpfelt, die Mischung wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt und 3,5 Stunden lang gerührt. Ein anderes, getrennt vorbereitetes 1-Liter-Schlenk-Rohr wurde mit THF (160 ml) und

$ZrCl_4$·2THF (70,5 g) befüllt, und die Mischung wurde dann mit dem Anion von N-Methylanilin unter Rühren während 1 Stunde beträufelt und bei Raumtemperatur 3 Stunden lang gerührt. Nach der Reaktion wurde das Lösemittel bei vermindertem Druck destilliert, wobei eine viskose Flüssigkeit erhalten wurde, die mit Methylenchlorid (500 ml) extrahiert wurde, um das unlösliche LiCl zu entfernen. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck konzentriert, um das Lösemittel zu entfernen, anschließend wurden niedergeschlagene Kristalle gesammelt, so dass bis(N-Methylanilido)zirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran (77,0 g, 79%-Ausbeute, gelbe Kristalle). Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,7–1,9 (m, THF, 8H), 3,36 (s, NMe, 6H), 4,0–4,2 (m, THF, 8H), 6,6–7,3 (m, Phenyl, 10H).
Elementaranalyse: gefunden. C, 49,90%; H, 6,088%; N, 5,326%. Kalz. C, 50,95%; H, 6,219%; N, 5,401%.

Beispiel 2

Synthese von Bis(N-methylanilido)zirconiumdichlorid·Bisdiethylether

[0036] Bei der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurde als Lösemittel anstelle von THF Diethylether verwendet, und anstelle von $ZrCl_4$·2THF wurde $ZrCl_4$·2Et_2O verwendet. Abgesehen davon wurde die Reaktion in der gleichen Weise durchgeführt wie die Reaktion in Beispiel 1 und ergab Bis(N-methylanilido)zirconiumdichlorid·bisdiethylether (Ausbeute 78%, ein rotes viskoses Produkt). Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,16 (t, J = 7,03 Hz, Et_2O, 12H), 3,39 (s, NMe, 6H), 3,53 (q, J = 7,03 Hz, Et_2O, 8H), 6,7–7,3 (m, Phenyl, 10H).

Beispiel 3

Synthese von Bis(N-ethylanilido)zirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran

[0037] Mit der Ausnahme, dass N-Ethylanilin an Stelle von N-Methylanilin als Ausgangsmaterial bei der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise verwendet wurde, wurde die Reaktion in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 1, wobei Bis(N-ethylanilido)zirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran (Ausbeute 72%, gelbe Kristalle) erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,05 (t, J = 7,03 Hz, CH_3, 3H), 1,25 (t, J = 7,03 Hz, CH_3, 3H), 1,81 (m, THF, 8H), 3,15 (q, J = 7,03 Hz, CH_2, 2H), 3,19 (q, J = 7,03 Hz, CH_2, 2H), 3,93 (m, THF, 8H), 6,6–7,3 (m, Phenyl, 10H).
Elementaranalyse: gefunden. C, 51,23%; H, 6,462%; N, 5,250%. Kalz. C, 52,73%; H, 6,637%; N, 5,124%.

Beispiel 4

Synthese von Bis(N-methylanilido)hafniumdichlorid·bistetrahydrofuran

[0038] Abgesehen davon, dass in dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren $HfCl_4$·2THF anstelle von $ZrCl_4$·2THF als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird die Reaktion in der gleichen weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei Bis(N-methylanilido)hafniumdichlorid·bistetrahydrofuran erhalten wird (74%, weiße Kristalle). Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,75–1,90 (m, THF, 8H), 3,35 (s, NMe, 6H), 4,02–4,16 (m, THF, 8H), 6,6–7,4 (m, Phenyl, 10H).

Beispiel 5

Synthese von N,N'-Diphenylethylendiamidotitaniumdichlorid·bistetrahydrofuran

[0039] Anstelle von N-Methylanilin wurde 1,2-Dianilinoethan als Ausgangsmaterial verwendet, und in dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde die n-BuLi/n-Hexan-Lösung (2 Moläquivalent gegen 1,2-Dianilinoethan) und anstelle von $ZrCl_4$·2THF wurde $TiCl_4$.2THF (Moläquivalent gegen 1,2-Dianilinoethan) verwendet.

[0040] Davon abgesehen wurde die Reaktion in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 1, wobei N,N'-Diphenylethylendiamidotitandichlorid·bistetrahydrofuran (Ausbeute 54%, dunkles, rotbraunes Pulver) erhalten werden. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,5–2,2 (m, THF, 8H), 3,2–4,4 (m, CH_2CH_2, THF, 12H), 6,6–7,6 (m,

Phenyl, 10H).

Beispiel 6

Synthese von N,N'-Diphenylethylendiamidozirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran

[0041] Abgesehen davon, dass in dem in Beispiel 5 beschriebenen Verfahren anstelle von $TiCl_4$·2THF $ZrCl_4$·2THF als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird die Reaktion in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 5, wobei N,N'-Diphenylethylendiamidozirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran (102%, gelb-aschfarbenes Pulver) erhalten wird. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,6–2,0 (m, THF, 8H), 3,4–4,0 (m, CH_2CH_2, THF, 12H), 6,6–7,6 (m, Phenyl, 10H).

Beispiel 7

Synthese von Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-methylanilid)

[0042] 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (3,01 g) und THF (45,8 ml) wurden in einem 100-ml-Schlank-Rohr vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde eine n-BuLi/n-Hexan-Lösung (1,57 N, 15,2 ml) während 5 min in die Mischung eingetropft und die Mischung bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt. Ein anderes, separat vorbereitetes 200-ml-Schlank-Rohr wurde mit Bis(N-methylanilid)zirkoniumdichlorid·bistetrahydrofuran (6,35 g) und THF (45,8 ml) befüllt; dann wurde in diese Mischung das Anion von 1,2-Bis(3-Indenyl)ethan unter Rühren während 5 min eingetropft und bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Nach der Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck destilliert, wobei ein rotbraunes Pulver erhalten wurde, das mit Methylenchlorid (100 ml) extrahiert wurde, um LiCl zu entfernen. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck verdampft, wobei Ethylenbis(1-indenyl)zirconiumbis(N-methylanilid) mit einem racemischen Anteil von nicht weniger als 95% (6,39 g, Ausbeute 98%) als rotbraunes Pulver erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 2,65 (s, NMe, 6H), 3,55–3,91 (m, Et, 4H), 5,95 (dd, J = 3,30 Hz, J = 0,88 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,24 (d, J = 3,30 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,45–7,39 (m, C_6-Ring, 16H), 7,79 (ddd, J = 0,88 Hz, J = 8,35 Hz, J = 0,88 Hz, C_6-Ring, 2H).

Beispiel 8

Synthese von Dimethylsilylenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirconium bis(N-methylanilid)

[0043] Abgesehen davon, dass Dimethylsilylenbis(2,4-dimethylcyclopentadien) anstelle von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird das Verfahren in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 durchgeführt, wobei Dimethylsilylenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumbis(N-methylanilid) (97%, rotbraunes Pulver) erhalten wird.

Beispiel 9

Synthese von Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-methylanilid)

[0044] Als Lösemittel wurde anstelle von THF Diethylether verwendet und die durch das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren synthetisierte Verbindung wurde als Ausgangsmaterial verwendet. Davon abgesehen wurde das Verfahren in der gleichen weise durchgeführt wie in Beispiel 7, wobei Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-methylanilid) mit einem racemischen Anteil von nicht unter 95% (rotbraunes Pulver) erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 2,65 (s, NMe, 6H), 3,55–3,91 (m, Et, 4H), 5,95 (dd, J = 3,30 Hz, J = 0,88 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,24 (d, J = 3,30 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,45–7,39 (m, C_6-Ring, 16H), 7,79 (ddd, J = 0,88 Hz, J = 8,35 Hz, J = 0,88 Hz, C_6-Ring, 2H).

Beispiel 10

Synthese von Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-ethylanilid)

[0045] Abgesehen davon, dass als Ausgangsmaterial die durch das in Beispiel 3 beschriebene Verfahren

synthetisierte Verbindung verwendet wurde, wurde das verfahren in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 7, wobei Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-ethylanilid) mit einem racemischen Anteil von nicht unter 95% (Ausbeute 118%) als rotbraunes Pulver erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 0,71 (t, J = 6,81 Hz, CH_3, 6H), 3,22 (q, J = 6,81 Hz, CH_2, 4H), 3,73 (m, Et, 4H), 5,89 (dd, J = 3,29 Hz, J = 0,87 Hz, C_5-Ring, 2H), 5,96 (d, J = 3,29 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,55 (dd, J = 8,57 Hz, J = 1,54 Hz, C_6-Ring, 2H), 6,74–7,26 (m, C_6-Ring, 14H), 7,84 (ddd, J = 0,88 Hz, J = 8,57 Hz, J = 0,88 Hz, C_6-Ring, 2H).

Beispiel 11

Synthese von Dimethylsilylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-methylanilid)

[0046] Abgesehen davon, dass als Ausgangsmaterial anstelle von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan Dimethylsilylenbis(1-inden) verwendet wurde, wurde das Verfahren in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 7, wobei Dimethylsilylenbis(1-indenyl)zirconiumbis(N-methylanilid) mit einem racemischen Anteil von nicht unter 95% (Ausbeute 106%) als rotbraunes Pulver erhalten. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,16 (s, Si-Me, 6H), 2,53 (s, NMe, 6H), 6,34–7,85 (m, C_6-Ring, 22H).

Beispiel 12

Synthese von Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N,N'-diphenylethylendiamid)

[0047] Abgesehen davon, dass als Ausgangsmaterial die durch das in Beispiel 6 beschriebene Verfahren synthetisierte Verbindung verwendet wurde, wurde das Verfahren in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 7, wobei Ethylenbis(1-indenyl)zirconiumbis(N,N'-diphenylethylendiamid) mit einem racemischen Anteil von nicht unter 95% (Ausbeute 111%) als braunes Pulver erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3,23–3,73 (m, Et, 8H), 6,08 (dd, J = 1,32 Hz, J = 1,10 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,16 (d, J = 1,32 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,52–7,53 (m, C_6-Ring, 18H).

Beispiel 13

Synthese von Ethylenbis(1-indenyl)hafnium bis(N-methylanilid)

[0048] Abgesehen davon, dass die durch das in Beispiel 4 beschriebene Verfahren synthetisierte Verbindung als Ausgangsmaterial verwendet wurde, wurde das Verfahren in der gleichen Weise durchgeführt wie in Beispiel 7, wobei Ethylenbis(1-indenyl)hafniumbis(N-methylanilid) erhalten wurde, mit einem racemischen Anteil von nicht unter 95% (Ausbeute 101%) als blassorangefarbenes Pulver. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 2,70 (s, NMe, 6H) 3,78 (s, Et, 4H), 5,86 (dd, J = 3,07 Hz, J = 0,88 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,11 (d, J = 3,07 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,32 (dd, J = 8,57 Hz, J = 1,31 Hz, C_6-Ring, 2H), 6,46–7,45 (m, C_6-Ring, 14H), 7,86 (ddd, J = 0,88 Hz, J = 8,57 Hz, J = 1,10 Hz, C_6-Ring, 2H).

Referenzbeispiel 1

Halogenierung von rac-Dimethylsilylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-Methylanilid)

[0049] Rac-Dimethylsilylenbis(1-indenyl)zirconium Bis(N-Methylanilid) (0,976 g) und Methylenchlorid (10 ml) wurden in ein 50-ml-Schlank-Rohr gegeben und auf –78°C gekühlt. Anschließend ließ man HCl-Gas langsam durch die Mischung hindurchperlen, wodurch sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb veränderte und die Einleitung von HCl-Gas dann gestoppt wurde. Die Mischung wurde unter vermindertem Druck konzentriert und rekristallisiert, wobei rac-Dimethylsilylenbis(1-indenyl)zirconiumdichlorid (0,381 g, Ausbeute 54%, basierend auf Bis(N-Methylanilido)zirconiumdichlorid·bistetrahydrofuran erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1,14 (s, Si-Me, 6H), 6,11 (d, J = 3,30 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,83 (dd, J = 3,30 Hz, J = 0,88 Hz, C_5-Ring, 2H), 7,0–7,7 (m, C_6-Ring, 8H).

Referenzbeispiel 2

Halogenierung von rac-Ethylenbis(1-indenyl)zirconium Bis(N-methylanilid)

[0050] Rac-Ethylenbis(1-indenyl)zirconium bis(N-methylanilid) (6,36 g) und Methylenchlorid (250 ml) wurden in einem 500-ml-Schlenkt-Gefäß vorgelegt und auf –78°C gekühlt. Anschließend ließ man HCl-Gas langsam durch die Mischung hindurchperlen, wodurch sich die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb veränderte und die Einleitung von HCl-Gas dann gestoppt wurde. Die Mischung wurde unter vermindertem Druck konzentriert und rekristallisiert, wobei rac-Ethylenbis(1-indenyl)zirconiumdichlorid (3,0 g, Ausbeute 62%, basierend auf 1,2-Bis(3-indenyl)ethan) erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3,75 (s, Et, 4H), 6,20 (d, J = 3,30 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,58 (dd, J = 3,30 Hz, J = 0,88 Hz, C_5-Ring, 2H), 7,1–7,7 (m, C_6-Ring, 8H).

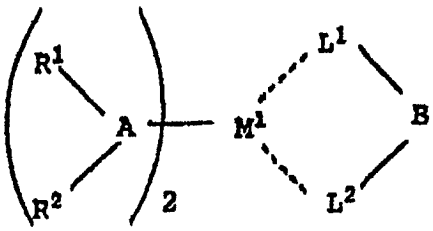
Referenzbeispiel 3

Halogenierung von rac-Ethylenbis(1-indenyl)hafnium bis(N-Methylanilid)

[0051] Rac-Ethylenbis(1-indenyl)hafnium bis(N-Methylanilid) (4,62 g) und Methylenchlorid (20 ml) wurden in einem 50-ml-Schlenk-Rohr vorgelegt und auf –78°C gekühlt. Anschließend ließ man HCl-Gas langsam durch die Mischung hindurchperlen, wodurch sich die Farbe der Lösung von Orange nach Gelb veränderte und die Einleitung von HCl-Gas dann gestoppt wurde. Die Mischung wurde unter vermindertem Druck konzentriert und rekristallisiert, wobei rac-Ethylenbis(1-indenyl)hafniumdichlorid (1,84 g, Ausbeute 51%, basierend auf Bis(N-Methylanilido)hafniumdichlorid·bistetrahydrofuran) erhalten wurde. Die folgenden Analysedaten bestätigen die Verbindung gemäß Überschrift des Beispiels.
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3,80 (s, Et, 4H), 6,10 (d, J = 3,30 Hz, C_5-Ring, 2H), 6,47 (dd, J = 3,30 Hz, J = 0,88 Hz, C_5-Ring, 2H), 7,1–7,7 (m, C_6-Ring, 8H).

Patentansprüche

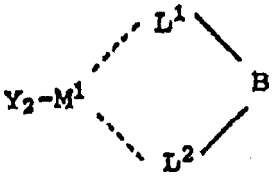
1. Verwendung von Metallocenverbindungen, welche die racemische Struktur der generellen Formel (II)



(II)

aufweisen (in der M^1 ein Gruppe-IV-Übergangsmetallatom, A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle R^2 Bindungen miteinander eingehen können, so dass sie einen A und M^1 enthaltenden Ring bilden, L^1 und L^2 gleich oder verschieden voneinander sein können und substituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, substituierte Indenyl- oder substituierte Fluorenyl-Gruppen bedeuten, B eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine Silylengruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Oligosilylen- oder Germylen-Gruppen bedeutet, die an L^1 und L^2 gebunden sind, und an M^1 auch ein Ether oder ein Amin koordinativ angelagert sein kann, und zwar mit beliebiger Koordinationszahl, vorausgesetzt dass B keine nicht substituierte oder durch eine oder zwei Kohlenwasserstoffgruppen substituierte Methylengruppe ist), für die Synthetisierung von halogenierten Metallocenverbindungen, die eine racemische Struktur aufweisen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der die halogenierten Metallocenverbindungen durch die allgemeine Formel (VII) repräsentiert sind.



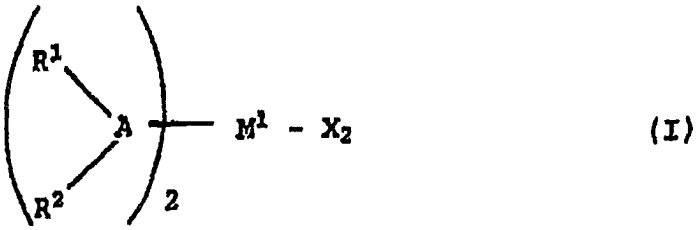
(VII)

(in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV ist, L^1 und L^2 gleich oder verschieden voneinander sein kön-

nen und substituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, substituierte Indenyl- oder substituierte Fluorenyl-Gruppen sind, B eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine Silylengruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Oligosilylen- oder Germylen-Gruppen bedeutet, die an L^1 und L^2 gebunden sind, Y gleich oder verschieden sein kann und, jeweils unabhängig voneinander, ein Halogenatom ist, und an M^1 auch ein Ether oder ein Amin koordinativ angelagert und kann, und zwar mit beliebiger Koordinationszahl).

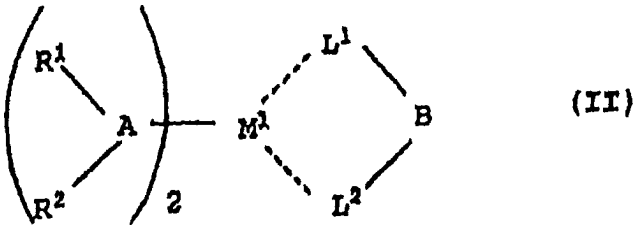
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 2, bei der A in der obigen Formel (II) ein Stickstoffatom ist.

4. Verwendung von Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

(in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV ist, A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle R^2 Bindungen miteinander eingehen können, so dass sie einen A und M^1 enthaltenden Ring bilden, X gleich oder verschieden sein kann und, jeweils unabhängig voneinander, ein Halogenatom ist, und an M^1 auch ein Ether oder ein Amin koordinativ angelagert sein kann, und zwar mit beliebiger Koordinationszahl, vorausgesetzt, dass gilt:
– ist R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einem Kohlenstoffatom und M^1 ein Zirconiumatom, wobei alle R^2 eine Bindung miteinander eingehen, so dass sie einen A und M^1 enthaltenden Ring bilden, so ist M^1 nicht an zwei Moleküle 1,4-Dioxan koordinativ angelagert,
– sofern eine Bindung zwischen den R^2 besteht, ist R^1 nicht Diisopropylphenyl,
– sofern keine Bindung zwischen den R^2 besteht und R^1 Xylyl ist, ist M^1 kein Titanatom) für die Synthetisierung von Metallocenverbindungen, welche die racemische Struktur der allgemeinen Formel (II)



(II)

aufweisen (in der M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV, A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R^1 eine Arylgruppe, R^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle R^2 Bindungen miteinander eingehen können, so dass sie einen A und M^1 enthaltenden Ring bilden, L^1 und L^2 gleich oder verschieden voneinander sein können und substituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, substituierte Indenyl- oder substituierte Fluorenyl-Gruppen sind, B eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine Silylengruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Oligosilylen- oder Germylen-Gruppen bedeutet, die an L^1 und L^2 gebunden sind, und an M^1 auch ein Ether oder ein Amin koordinativ angelagert sein kann, und zwar mit beliebiger Koordinationszahl), vorausgesetzt dass B nicht eine nicht substituierte oder durch eine oder zwei Kohlenwasserstoffgruppen substituierte Methylengruppe ist.

5. Verwendung nach Anspruch 4, bei der A in der obigen Formel (I) ein Stickstoffatom ist.

6. Verwendung nach Anspruch 4, bei der R^2 in der obigen allgemeinen Formel (I) eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen ist, wobei jedes eine Bindung eingehen kann, so dass ein A und M^1 enthaltender Ring gebildet wird.

7. Verwendung nach Ansprüchen 4 bis 6, bei der A in der obigen allgemeinen Formel (II) ein Stickstoffatom ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen