



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 076 T2 2005.01.20**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 066 229 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 2/32**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 076.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/06817**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 915 094.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/051550**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.01.2005**

(30) Unionspriorität:

53944 02.04.1998 US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LU, NL, SE

(72) Erfinder:

BENNETT, Margaret, Alison, Wilmington, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON PROPEN**

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**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Ausgewählte Cobaltkomplexe aus 2,6-Pyridincarboxaldehyd-bis(iminen) und 2,6-Diacylpyridin-bis(iminen) sind Katalysatoren zur Oligomerisierung von Propen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

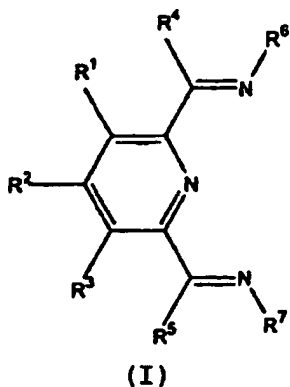
[0002] Oligomere von Propen, wie zum Beispiel Propylentri- und -tetramer werden gewerblich mittels mehrerer verschiedener Verfahren hergestellt. Diese Verbindungen sind als chemische Intermediärprodukte nützlich. Phenol kann zum Beispiel mit Propylentri- und/oder -tetramer alkyliert und daran anschließend zur Bildung eines gewerblichen industriellen Detergens ethoxyliert werden.

[0003] Bestimmte Eisen- und/oder Cobaltkomplexe von ausgewählten 2,6-Pyridincarboxaldehyd-bis(iminen) und 2,6-Diacylpyridin-bis(iminen) wurden in gleichzeitigen Anmeldungen zur Polymerisierung und/oder Oligomerisierung von Ethylen berichtet, siehe US-Patentanmeldungen 08/991372, angemeldet am 16. Dez. 1997 und 09/005965, angemeldet am 12. Januar 1998.

[0004] Bestimmte Eisenkomplexe von ausgewählten 2,6-Pyridincarboxaldehyd-bis(iminen) und 2,6-Diacylpyridin-bis(iminen) wurden in der gleichzeitigen Anmeldung zur Polymerisierung und/oder Oligomerisierung von Propen berichtet, siehe US-Patentanmeldung 09/006031, angemeldet am 12. Januar 1998.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Oligomerisierung von Propen, umfassend das Kontaktieren, bei einer Temperatur von -100°C bis $+200^{\circ}\text{C}$, eines Co[II] - oder Co[III] -Komplexes eines Tridentalliganden der Formel



mit Propen, worin:

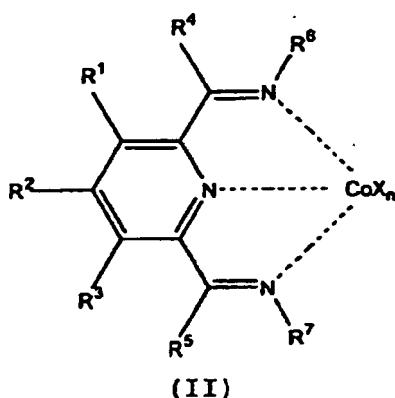
R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen; und

R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;

und vorausgesetzt, dass ein Co[II] - oder Co[III] -Atom (i) auch eine leere Koordinationsstelle oder an ihm gebunden einen Liganden, der von dem Propen verdrängt werden kann und (ii) einen Liganden, der an das Propen addiert werden kann, aufweist.

[0006] Der Komplex wird bevorzugt durch Kontaktieren einer Verbindung der Formel



gebildet mit:

- (a) einer ersten Verbindung W, die eine neutrale Lewis-Säure darstellt, die zur Abstraktion einer X^- -Gruppe von Cobalt zur Bildung von WX^- fähig ist und die auch zur Übertragung einer Alkylgruppe oder eines Hydrids an Cobalt fähig ist, vorausgesetzt, dass WX^- ein schwach koordinierendes Anion darstellt; oder
- (b) einer Kombination aus einer zweiten Verbindung, die zur Übertragung einer Alkyl- oder Hydridgruppe an Cobalt fähig ist und einer dritten Verbindung, die eine neutrale Lewis-Säure darstellt, die für Abstraktion eines X^- von Cobalt zur Bildung eines schwach koordinierenden Anions fähig ist;

worin:

jedes X individuell ein Anion darstellt;

n für 1, 2 oder 3 steht, so dass die Gesamtzahl negativer Ladungen an dem besagten Anion oder an den Anionen gleich dem Oxidationszustand eines in (II) vorhandenen Co-Atoms darstellt;

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen; und

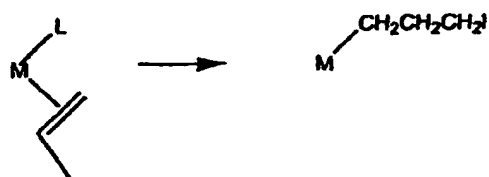
R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl darstellen.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] Hierin werden bestimmte Begriffe verwendet. Einige von ihnen sind:

- Eine „Hydrocarbylgruppe“ ist eine einwertige Gruppe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Wenn nicht anderweitig angegeben, ist es bevorzugt, dass Hydrocarbylgruppen hierin 1 bis 30 Kohlenstoffatom(e) enthalten.
- Unter „substituiertem Hydrocarbyl“ versteht man hierin eine Hydrocarbylgruppe, die eine oder mehr Substituentengruppe(n) enthält, die unter den Verfahrensbedingungen, denen die Verbindung, enthaltend diese Gruppen, ausgesetzt wird, inert sind. Die Substituentengruppen greifen auch nicht weitgehend in das Verfahren ein. Wenn nicht anderweitig angegeben, ist es bevorzugt, dass substituierte Hydrocarbylgruppen hierin 1 bis 30 Kohlenstoffatom(e) enthalten. Eingeschlossen in die Bedeutung von „substituiert“ sind heteroaromatische Ringe.
- Unter „(inert) funktioneller Gruppe“ hierin versteht man eine Gruppe mit Ausnahme des Hydrocarbyls oder substituierten Hydrocarbyls, die unter den Verfahrensbedingungen, denen die Verbindung, enthaltend die Gruppe, ausgesetzt wird, inert ist. Die funktionellen Gruppen greifen auch nicht weitgehend in jedwedes hierin beschriebene Verfahren ein, an dem die Verbindung, worin sie vorliegen, teilnehmen könnte. Beispiele funktioneller Gruppen schließen Halo (Fluoro, Chloro, Bromo und Iodo), Ether, wie zum Beispiel $-OR^{18}$, worin R^{18} Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl darstellt, ein. In Fällen, in denen sich die funktionelle Gruppe in der Nähe eines Cobaltatoms befinden kann, wie zum R^4 , R^5 , R^8 , R^{12} , R^{13} und R^{17} , sollte die funktionelle Gruppe nicht stärker koordinativ an das Metallatom gebunden werden als die Gruppen in Verbindungen, die R^4 , R^5 , R^8 , R^{12} , R^{13} und R^{17} enthalten, von denen gezeigt wird, dass sie koordinativ an das Metallatom gebunden sind, das heißt, sie sollten die gewünschte Koordinationsgruppe nicht verdrängen.
- Unter einer „Alkylaluminiumverbindung“ versteht man eine Verbindung, worin mindestens eine Alkylgruppe an ein Aluminiumatom gebunden ist. Andere Gruppen, wie zum Beispiel Alkoxid, Hydrid und Halogen können auch an Aluminiumatome in der Verbindung gebunden werden.
- Unter „neutraler Lewis-Base“ versteht man eine Verbindung, die kein Ion ist, die als eine Lewis-Base wirken kann. Beispiele solcher Verbindungen schließen Ether, Amine, Sulfide und organische Nitrile ein.
- Unter „kationischer Lewis-Säure“ versteht man ein Kation, das als eine Lewis-Säure wirken kann. Beispiele solcher Kationen sind Natrium- und Silberkationen.

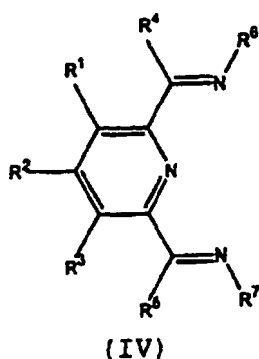
- Unter relativ nicht koordinierenden (oder schwach koordinierenden) Anionen versteht man die Anionen, auf die im Allgemeinen im Fach auf diese Weise verwiesen wird, und die Koordinationsfähigkeit solcher Anionen ist bekannt und wurde in der Literatur besprochen, wie zum Beispiel W. Beck, et al., Chem. Rev., Vol. 88, S. 1405–1421 (1988) und S. H. Stares, Chem. Rev., Vol. 93, S. 927–942 (1993). Unter solchen Anionen befinden sich diejenigen, die aus Aluminiumverbindungen in dem unmittelbar vorangehenden Abschnitt und X^- , einschließlich $R^9_3AlX^-$, $R^9_2AlClX^-$, $R^9AlCl_2X^-$ und „ R^9AlOX^- “, worin R^9 Alkyl darstellt. Andere nützliche, nicht koordinierende Anionen schließen BAF^- { BAF^- = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat}, SbF_6^- , PF_6^- und BF_4^- , Trifluormethansulfonat, p-Toluensulfonat, $(R_fSO_2)_2N^-$ und $(C_6F_5)_4B^-$ ein.
- Unter einer leeren Koordinationsstelle versteht man eine potenzielle Koordinationsstelle, die keinen Liganden an sie gebunden aufweist. Wenn sich ein Propen-Molekül folglich in der Umgebung der leeren Koordinationsstelle befindet, kann das Propen-Molekül koordinativ an das Metallatom gebunden werden.
- Unter einem Liganden, der an Propen addiert werden kann, versteht man einen Liganden, der an ein Metallatom koordinativ gebunden ist, in das ein Propen-Molekül (oder ein koordiniertes Ethylenmolekül) zum Beginn oder zur Fortsetzung einer Polymerisierung eingefügt werden kann. Dies kann zum Beispiel die Form der Reaktion (worin L einen Liganden darstellt) wie folgt annehmen:



Zu beachten ist die Ähnlichkeit zwischen der Struktur auf der linken Seite dieser Gleichung und der Verbindung (IX) (siehe unten).

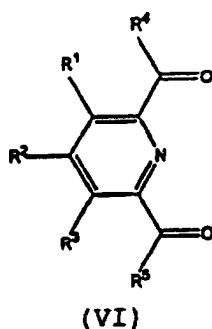
- Unter Oligomerisierung versteht man, dass mindestens 50 Mol-% des oligomerisierten Produktes 18 oder weniger Kohlenstoffatome aufweisen.

[0008] Verbindungen, die hierin als Liganden in Kobaltkomplexen nützlich sind, stellen Diimine von 2,6-Pyridindicarboxaldehyd oder 2,6-Diacylpyridine der allgemeinen Formel



dar, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen, R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen und R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl darstellen.

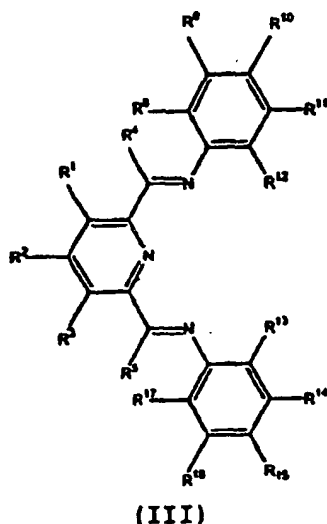
[0009] (IV) kann durch die Reaktion einer Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel H_2NR^6 oder H_2NR^7 hergestellt werden, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig

Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen, R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen. R^4 und R^5 sind jeweils bevorzugt Wasserstoff oder Hydrocarbyl, und R^6 und R^7 stellen Aryl oder substituiertes Aryl dar. Diese Reaktionen werden häufig mittels Carbonsäuren, wie zum Beispiel Ameisensäure, katalysiert.

[0010] Bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) und Verbindungen, worin (IV) ein Ligand darstellt, ungeachtet, ob er in Verbindungen, wie zum Beispiel (I), (II), (VII), (IX) und (XII) vorliegt, stellt eine bevorzugte Verbindung (III) dar, bei der es sich um einen Subset von (IV) handelt.



[0011] In (III) und folglich in (I), (II), (IV), (VII), (IX) und (XII), die mit der Formel von (III) zusammenpassen, ist bevorzugt, dass:

R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff darstellen; und/oder

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) oder Wasserstoff darstellen, und es ist bevorzugter, dass jeweils jedes dieser Wasserstoff darstellt; und/oder

R^{10} und R^{15} Methyl darstellen; und/oder

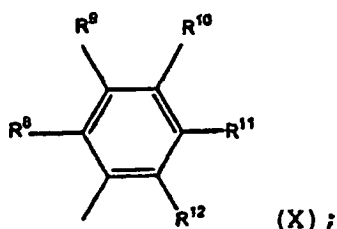
R^8 und R^{13} jeweils unabhängig Halogen, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) darstellen, und es ist besonders bevorzugt, dass jeweils jedes R^8 und R^{13} Alkyl, enthaltend 1–6 Kohlenstoffatom(e) oder Phenyl darstellt, und es ist bevorzugter, dass R^8 und R^{13} für i-Propyl oder t-Butyl stehen;

R^{12} und R^{17} jeweils unabhängig Halogen, Phenyl, Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) darstellen, und es ist besonders bevorzugt, dass jeweils jedes R^{12} und R^{17} Alkyl darstellt, enthaltend 1–6 Kohlenstoffatom(e), und es ist bevorzugter, dass R^{12} und R^{17} für i-Propyl stehen, oder es ist besonders bevorzugt, dass R^{12} und R^{17} Wasserstoff darstellen;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) darstellen, und es ist besonders bevorzugt, dass R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Methyl darstellen.

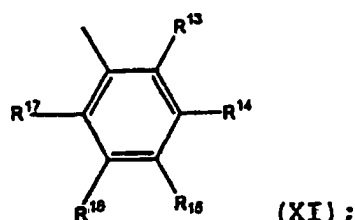
[0012] In (IV) und folglich in (I), (II), (VII), (IX) und (XII) ist es auch bevorzugt, dass:

R^6



darstellt;

R^7



darstellt;

R^8 und R^{13} jeweils unabhängig Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^{12} und R^{17} jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

und vorausgesetzt, dass jedwede zwei von R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} , die vicinal zueinander sind, zusammengenommen einen Ring bilden können.

[0013] Es besteht die Annahme, dass die Voluminosität von R^6 und/oder R^7 bei der Bestimmung hilfreich ist, welche Oligomere gebildet werden, das heißt wie viele Propen-Moleküle sich in dem resultierenden Oligomer durchschnittlich befinden. Eine andere Weise der Angabe desselben besteht darin, dass diese Voluminosität das durchschnittliche Molekulargewicht des Produktes kontrolliert. Es wird angenommen, wenn R^6 und/oder R^7 voluminöser werden, dass das durchschnittliche Molekulargewicht des hergestellten Oligomers zunimmt. Andere Effekte (einige unerwünscht), wie zum Beispiel Effekte auf die Ausbeuten, können jedoch auch auftreten.

[0014] Spezifische bevorzugte Verbindungen (III) [und auch in (I), (II), (IV), (VII), (IX) und (XII)] sind:

R^1 , R^2 , R^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} , die Wasserstoff darstellen, R^8 und R^{13} , die Chloro darstellen und R^4 , R^5 , R^{12} und R^{17} , die Methyl darstellen;

R^1 , R^2 , R^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} , die Wasserstoff darstellen, R^4 und R^5 , die Methyl darstellen, und R^8 und R^{13} , die Phenyl darstellen;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} , die Wasserstoff darstellen, und R^8 und R^{13} , die Phenyl darstellen;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , und R^{16} , die Wasserstoff darstellen, und R^8 , R^{12} , R^{13} und R^{17} , die i-Propyl darstellen; und

R^1 , R^2 , R^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} , die Wasserstoff darstellen, R^4 und R^5 , die Methyl darstellen, und R^8 und R^{13} , die t-Butyl darstellen.

[0015] Bei den hierin beschriebenen Oligomerisierungsverfahren ist aus den Ergebnissen ersichtlich, dass es bevorzugt ist, dass mindestens etwas sterische Abdrängung vorhanden ist, die durch den Tridentatliganden um das Co-Atom herum verursacht wird. Deshalb ist es bevorzugt, dass Gruppen dicht am Metallatom relativ groß sind. Es ist relativ einfach, die sterische Abdrängung zu kontrollieren, wenn (III) den Tridentatliganden darstellt, da die Kontrolle der sterischen Abdrängung einfach durch die Kontrolle der Größe von R^8 , R^{12} , R^{13} und R^{16} erreicht werden kann. Diese Gruppen können auch Teil fusionierter Ringsysteme, wie zum Beispiel 9-Anthracenyl darstellen.

[0016] Im bevorzugten Polymerisierungsverfahren, in dem der Komplex durch Kontaktieren einer Verbindung der Formel (II) gebildet wird mit:

(a) einer ersten Verbindung W, die eine neutrale Lewis-Säure darstellt, die zur Abstraktion einer X^- -Gruppe von Cobalt zur Bildung von WX^- fähig ist und die auch zur Übertragung einer Alkylgruppe oder eines Hydrids an Cobalt fähig ist, vorausgesetzt, dass WX^- ein schwach koordinierendes Anion darstellt; oder

(b) einer Kombination aus einer zweiten Verbindung, die zur Übertragung einer Alkyl- oder Hydridgruppe an Cobalt fähig ist und einer dritten Verbindung, die eine neutrale Lewis-Säure darstellt, die zur Abstraktion einer X^- -Gruppe von Cobalt zur Bildung eines schwach koordinierenden Anions fähig ist;

worin:

jedes X individuell ein Anion darstellt;

n für 1, 2 oder 3 steht, so dass die Gesamtzahl negativer Ladungen an dem besagten Anion oder an den Anionen gleich dem Oxidationszustand eines in (II) vorhandenen Co-Atomes ist;

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hy-

drocarbyl darstellen; und
 R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl darstellen.

[0017] Es ist bevorzugt, dass X Chlorid, Bromid und Tetrafluorborat, eine Alkylgruppe oder ein Hydrid darstellt.

[0018] Im hierin beschriebenen bevorzugten Polymerisierungsverfahren wird ein Cobaltkomplex (II) mit Ethylen und einer neutralen Lewis-Säure W, die zur Abstraktion von X^- von Cobalt zur Bildung von WX^- , einem schwach koordinierenden Anion fähig ist, in Kontakt gebracht und muss zum Alkylieren an das Metallatom oder zum Addieren eines Hydridions an das Metallatom fähig sein, oder es muss ein zusätzliches Alkylierungsmittel oder ein Mittel zum Addieren eines Hydridanions an das Metallatom vorliegen. Die neutrale Lewis-Säure ist ursprünglich ungeladen (das heißt nicht ionisch). Geeignete neutrale Lewis-Säuren schließen SbF_5 , Ar_3B (worin Ar für Aryl steht) und BF_3 ein. Geeignete kationische Lewis-Säuren oder Brønsted-Säuren schließen $NaBAF$, Silbertrifluormethansulfonat, HBF_4 oder $[C_6H_5N(CH_3)_2]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ ein. In den Fällen, in denen (II) (und ähnliche Katalysatoren, die das Vorliegen einer neutralen Lewis-Säure oder einer kationischen Lewis- oder Brønsted-Säure erforderlich machen), kein Alkyl- oder keine Hydridgruppe enthält, die bereits an das Metallatom gebunden ist, die neutrale Lewis-Säure oder eine kationische Lewis- oder Brønsted-Säure auch an das Metall alkyliert oder ein Hydrid an das Metall addiert oder ein getrenntes Alkylierungs- oder Hydrierungsmittel vorliegt, das heißt eine Alkylgruppe oder Hydrid veranlasst, an das Metallatom gebunden zu werden.

[0019] Es ist bevorzugt, dass die Alkylgruppe (R^{20}) 1 bis 4 Kohlenstoffatom(e) enthält und bevorzugter, dass R^{20} Methyl oder Ethyl darstellt.

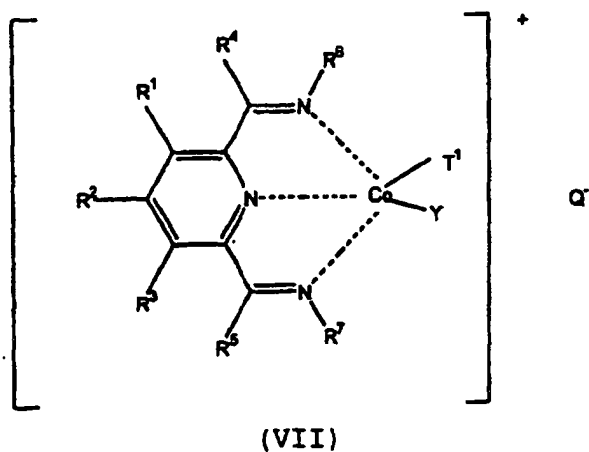
[0020] Alkylaluminiumverbindungen (siehe nächsten Abschnitt) können zum Beispiel alkylieren (II). Nicht alle Alkylaluminiumverbindungen können jedoch ausreichend starke Lewis-Säuren sein, um X^- oder eine Alkylgruppe aus dem Metallion zu abstrahieren. In diesem Fall muss eine getrennte Lewis-Säure vorhanden sein, die zur Abstraktion stark genug ist. In Beispiel 39 wird zum Beispiel Polymethylaluminoxan als die „einzige“ Lewis-Säure verwendet, die sowohl alkyliert als auch die Abstraktion aus dem Metallatom durchführt.

[0021] Eine bevorzugte neutrale Lewis-Säure, die das Metall alkylieren kann, ist eine ausgewählte Alkylaluminiumverbindung, wie zum Beispiel R^{20}_3Al , R^{20}_2AlCl , R^{20}_2AlCl und „ $R^{20}AlO$ “ (Alkylaluminoxane), worin R^{20} für Alkyl steht, das 1 bis 25 Kohlenstoffatom(e), bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatom(e) enthält. Geeignete Alkylaluminiumverbindungen schließen Polymethylaluminoxan (bei dem es sich um ein Oligomer mit der allgemeinen Formel $[MeAlO]_n$ handelt), modifiziertes $[MeAlO]_n$, worin eine Minderheit der Methylgruppen durch eine andere Alkylgruppe ersetzt werden, $(C_2H_5)_2AlCl$, $C_2H_5AlCl_2$ und $[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$ ein.

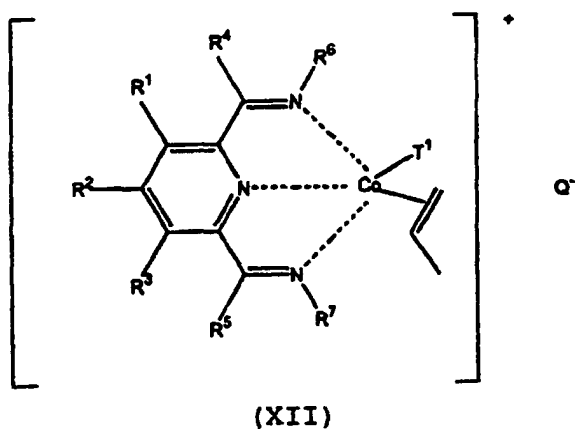
[0022] Metallhydride, wie zum Beispiel $NaBH_4$ können zur Bindung der Hydridgruppen an das Metall M verwendet werden.

[0023] Im hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Polymerisierungsverfahren wird entweder ein Cobaltkomplex von (I) entweder dem Polymerisierungsverfahren zugefügt oder in situ im Verfahren gebildet. In der Tat kann während des Verfahrensablaufs mehr als ein solcher Komplex gebildet werden, wie zum Beispiel Bildung eines initialen Komplexes und dann Reaktion dieses Komplexes zur Bildung eines Polymers mit lebendem Ende, das einen derartigen Komplex enthält.

[0024] Beispiele solcher Komplexe, die initial in situ gebildet werden können, schließen folgende ein:

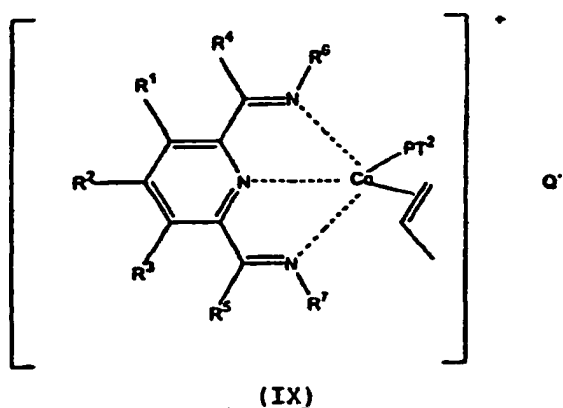


und



worin R^1 bis R^7 wie oben definiert sind, T^1 , Hydrid oder Alkyl oder jedweden anderen anionischen Liganden, in dem Propen eingefügt werden kann, darstellt, Y einen neutralen Liganden, der durch Propen verdrängt werden kann oder eine vakante Koordinationsstelle darstellt und Q ein relativ nicht koordinierendes Anion darstellt. Komplexe können dem Verfahren direkt zugefügt oder in situ gebildet werden. So kann (VII) zum Beispiel durch die Reaktion von (II) mit einer neutralen Lewis-Säure, wie zum Beispiel einer Alkylaluminiumverbindung, gebildet werden. Ein anderes Verfahren zur Bildung eines derartigen Komplexes in situ besteht im Zufügen einer geeigneten Cobaltverbindung, wie zum Beispiel Cobalt[II]-acetylacetonat, (I) und eine Alkylaluminiumverbindung. Andere Metallsalze, in denen dem Acetylacetonat ähnliche Anionen vorliegen können durch Reaktion mit der Lewis- oder Brønsted-Säure entfernt werden. Es können zum Beispiel Metallhalogenide und Carboxylate (wie zum Beispiel Acetate), insbesondere, wenn sie im Prozessmedium wenig löslich sind, verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass diese Präkursor-Metallsalze im Prozessmedium mindestens etwas löslich sind.

[0025] Nachdem die Oligomerisierung des Propens begonnen hat, kann der Komplex in einer Form, wie zum Beispiel



vorliegen, worin R^1 bis R^7 und Q wie vorstehend definiert sind und P eine divalente (Oligo)propengruppe dar-

stellt und T² eine Endgruppe, wie zum Beispiel die für T¹ vorstehend aufgelisteten Gruppen, darstellt. Der Durchschnittsfachmann wird erkennen, dass (IX) im Wesentlichen ein Oligomer darstellt, das ein sogenanntes lebendes Ende enthält. Es ist bevorzugt, dass Co in (VII), (VIII) und (IX) im +2-Oxidationszustand vorliegt. Verbindungen, wie zum Beispiel (VII), (IX) und (XII) können oder können nicht von einer Umgebung entfernt, die der des Polymerisierungsverfahrens ähnlich ist, stabil sein, sie können aber anhand der NMR-Spektroskopie, insbesondere anhand einer oder beider, ¹H- und ¹³C-NMR, und insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, nachgewiesen werden. Derartige Verfahren, insbesondere für die Polymerisierung von „Intermediärprodukten“ dieser Typen sind bekannt, siehe zum Beispiel Weltpatentanmeldung 96/23010, insbesondere Beispiele 197–203.

[0026] In allen den Oligomerisierungsverfahren hierin liegt die Temperatur, bei der die Propen-Oligomerisierung durchgeführt wird, bei –100°C bis +200°C, bevorzugt –60°C bis 150°C, bevorzugter –50°C bis 100°C. Der Propendruck, bei dem die Polymerisierung durchgeführt wird, ist nicht kritisch, wobei ein atmosphärischer Druck bis ca. 275 MPa ein geeigneter Bereich ist.

[0027] Die Oligomerisierungsverfahren hierin können in Gegenwart verschiedener Flüssigkeiten, insbesondere aprotischer organischer Flüssigkeiten durchgeführt werden. Das Katalysatorsystem, Propen und Propen-Oligomer können in diesen Flüssigkeiten löslich oder unlöslich sein, offensichtlich sollten diese Flüssigkeiten die Oligomerisierung aber nicht am Auftreten hindern. Geeignete Flüssigkeiten schließen Alkane, Cycloalkane, ausgewählte halogenierte Kohlenwasserstoffe, (flüssiges) Propen und aromatische Kohlenwasserstoffe ein. Spezifische nützliche Lösungsmittel schließen Hexan, Toluol und Benzen ein. Eine bevorzugte Flüssigkeit ist das Propen-Oligomer selbst.

[0028] Die Propen-Oligomerisierungen hierin können auch initial im Festzustand durchgeführt werden [vor- ausgesetzt, dass (II), (IV) oder (VII) ein Feststoff ist] durch zum Beispiel Tragen von (II), (IV) oder (VII) auf ein Substrat, wie zum Beispiel Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, durch sein Aktivieren mit der Lewis-Säure (wie zum Beispiel W, zum Beispiel einer Alkylaluminiumverbindung) oder Brønsted-Säure und durch sein Aussetzen gegenüber einem polymerisierbaren oder oligomerisierbaren Olefin. Ein alternatives Verfahren besteht darin, den Träger mit W zur Reaktion zu bringen oder zu behandeln, dann den behandelten Träger mit (II), (IV) oder (VII) zur Reaktion zu bringen; oder W und (II), (IV) oder (VII) können gemischt werden und der Träger dann mit der resultierenden Lösung behandelt werden. Der Träger kann auch dazu in der Lage sein, den Platz der Lewis- oder Brønsted-Säure, zum Beispiel eines sauren Tons, wie zum Beispiel Montmorillonit, einzunehmen. Ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators besteht darin, eine Polymerisierung zu starten oder mindestens einen Cobaltkomplex aus einem anderen Olefin oder Oligomer eines Olefins, wie zum Beispiel Cyclopenten auf einem Träger, wie zum Beispiel Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, herzustellen. Diese "heterogenen" Katalysatoren können zum Katalysieren der Oligomerisierung in der Gasphase oder der Flüssigphase verwendet werden. Unter Gasphase versteht man, dass das Propen zum Kontakt mit dem Katalysatorpartikel transportiert wird, während sich das Propen in der Gasphase befindet.

[0029] Die in den Beispielen und Experimenten angegebenen Drücke sind Überdrücke. Die folgenden Abkürzungen und Begriffe werden verwendet:

[0030] Verzweigung – berichtet als die Zahl der Methylgruppen pro 1000 Methylgruppen im Oligomer. Sie sind nicht für Endgruppen bereinigt.

FG – Formelgewicht

GC – Gaschromatographie

GC/MS – Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie

GPC – Gelpermeationschromatographie

MeOH – Methanol

PMAO – Polymethylaluminoxan

RT – Raumtemperatur

THF – Tetrahydrofuran

EXPERIMENT 1

2,6-DIACETILPYRIDIN-BIS(2-CHLOR-6-METHYLPHENYLIMIN)

[0031] In einen 200 ml fassenden Rundkolben wurden 2,0 g 2,6-Diacetylpyridin (FG 163,18, 0,0122 Mol) und 50 ml Methanol gegeben. Als Nächstes wurden 3,45 g 2-Chlor-6-methylanilin (FG 141,60, 0,0245 Mol), gefolgt von drei Tropfen Ameisensäure zugefügt, und die Lösung wurde bei RT unter Stickstoff über 4 Tage gerührt,

zu welcher Zeit sich kein Präzipitat gebildet hatte. Die Reaktion wurde dann 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die GC-Analyse deutete darauf hin, dass die Reaktion unvollständig war. Das Erhitzen unter Rückfluss wurde insgesamt eine Woche fortgesetzt. Das Lösungsmittel wurde mittels Rotovap aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Flash-Chromatographie durch eine basische Aluminiumoxidsäule (eluiert mit Hexan/Ethylacetat 20 : 1) führte zur Isolierung eines Öls. Das Öl wurde dann aus dem Methanol/Methylenchlorid kristallisiert. Gesammelt wurden 0,21 g (4,2% Ausbeute) blassgelber Kristalle. ¹H-NMR (ppm, CDCl₃): 2,12 (s, 6H), 2,32 (s, 6H), 6,95 (t, 2H), 7,13 (d, 2H), 7,30 (d, 2H), 7,92 (t, 1H), 8,5 (d, 2H).

EXPERIMENT 2

2,6-DIACETILPYRIDIN-BIS(2-BIPHENYLIMIN)

[0032] In einen 100 ml fassenden Rundkolben wurden 0,48 g 2,6-Diacetylpyridin (FG 163,18, 0,0295 Mole), 1,0 g 2-Aminobiphenyl (FG 169,23, 0,0059 Mole) und 20 ml Methanol gegeben. Drei Tropfen Ameisensäure wurden zugefügt und die sich ergebende Lösung unter Stickstoff gerührt. Nach einem Tag bildete sich ein Präzipitat. Dies wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Gesammelt wurden 0,84 g (61% Ausbeute) eines blassgelben Feststoffes. ¹H-NMR (ppm, CDCl₃): 2,15 (s, 6H), 6,8 (d, 2H), 7,15–7,50 (m, 16H), 7,75 (t, 1H), 8,10 (d, 2H).

EXPERIMENT 3

2,6-PYRIDINDICARBOXALDEHYD-BIS(2,6-DIISOPROPYLPHENYLIMIN)

[0033] In einen 35 ml fassenden Rundkolben wurden 0,28 g 2,6-Pyridindicarboxaldehyd (FG 135,12, 0,00207 Mole), 0,73 g 2,6-Diisopropylanilin (FG 177,29, 0,00414 Mole) und 15 ml Methanol gegeben. Drei Tropfen Ameisensäure wurden zugefügt und die sich ergebende Lösung gerührt. Innerhalb von 5 min bildete sich ein Präzipitat. Das Rühren wurde über Nacht fortgesetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Gesammelt wurden 0,86 g (91,5% Ausbeute) eines blassgelben Feststoffes. ¹H-NMR (ppm, CDCl₃): 1,2 (d, 24H), 3,0 (m, 4H), 7,0–7,2 (m, 6H), 8,0 (t, 1H), 8,35 (s, 2H), 8,4 (d, 2H).

EXPERIMENT 4

2,6-DIACETILPYRIDIN-BIS(2-TERT-BUTYLPHENYLIMIN)

[0034] In einen 200 ml fassenden Rundkolben wurden 2,0 g 2,6-Diacetylpyridin (FG 163,18, 0,0122 Mole) in 25 ml Methanol aufgelöst. Als Nächstes wurden 3,66 g 2-tert-Butylanilin (FG 149,24, 0,0245 Mole) und 3 Tropfen Ameisensäure zugefügt. Nach 30 min begann sich ein Präzipitat zu bilden. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Präzipitat wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und dann getrocknet. Gesammelt wurden 3,88 g (75% Ausbeute) eines gelben Feststoffes. Die NMR ergab, dass der Feststoff hauptsächlich das Monoimin-Produkt war. Der vorstehende Feststoff (3,85 g, FG 294,4, 0,013 Mol) wurde in einen 200 ml fassenden Kolben gegeben. Es wurden 1,95 g 2-t-Butylanilin, Methanol und 4 Tropfen Ameisensäure zugefügt. Das Gemisch wurde unter Rückfluss erhitzt, bevor langsam Chloroform zugefügt wurde, bis sich alle Feststoffe aufgelöst hatten. Nach 48 Stunden wurde das Volumen reduziert und die Reaktion zur Präzipitation von mehr Feststoffen abgekühlt. Diese wurden aus dem Methanol und einer Minimummenge Chloroform isoliert und rekristallisiert, was eine Ausbeute des Produktes von 2,8 g ergab. ¹H-NMR (ppm, CDCl₃): 1,4 (s, 18H), 2,4 (s, 6H), 6,55 (d, 2H), 7,1 (t, 2H), 7,2 (t, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,9 (t, 1H), 8,4 (d, 2H).

EXPERIMENT 5

[2,6-DIACETILPYRIDIN-BIS(2-CHLOR-6-METHYLPHENYLIMIN)]COBALT[II]-CHLORID

[0035] In einer trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre wurde CoCl₂ (wasserfrei, 0,062 g) in einem Minimum von trockenem THF aufgelöst. Es wurde 2,6-Diacetylpyridin-bis(2-chlor-6-methylphenylimin) (0,205 g) zugefügt, und die Lösung schlug nach grün um, und es bildete sich ein grünes Präzipitat. Das Gemisch wurde 2 Tage bei RT gerührt, wonach das Volumen der Lösung um die Hälfte reduziert wurde und zum Präzipitieren des Produkts Pentan zugefügt wurde, das abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 0,240 g.

EXPERIMENT 6

[2,6-DIACETILPYRIDIN-BIS(2-BIPHENYLIMIN)]COBALT[III]-CHLORID

[0036] In einer trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre wurde CoCl_2 (wasserfrei, 0,135 g) in einem Minimum trockenem THF aufgelöst. Es wurde 2,6-Diacetylpyridin-bis(2-biphenylimin) (0,500 g) zugefügt, und die Lösung wurde dunkel, und es bildete sich ein braunes Präzipitat. Das Gemisch wurde 2 Tage bei RT gerührt, wonach das Volumen reduziert und Pentan zugefügt wurde. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,500 g.

EXPERIMENT 7

[2,6-PYRIDINDICARBOXALDEHYD-BIS(2,6-DIISOPROPYLPHENYLIMIN)]COBALT[III]-CHLORID

[0037] In einer trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre wurde CoCl_2 (wasserfrei, 0,072 g) in einem Minimum von trockenem THF aufgelöst. Es wurde 2,6-Pyridindicarboxaldehyd-bis(2,6-diisopropylphenylimin) (0,256 g) zugefügt, und die Lösung wurde dunkel und schlug nach grün um. Das Gemisch wurde 4 Tage bei RT gerührt, wonach das Volumen reduziert und Pentan zugefügt wurde. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Benzen und Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,26 g.

EXPERIMENT 8

[2,6-DIACETILPYRIDIN-BIS(2-T-BUTYLPHENYLIMIN)]COBALT[III]-CHLORID

[0038] In einer trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre wurde CoCl_2 (wasserfrei, 0,168 g) in einem Minimum trockenem THF aufgelöst. Es wurde 2,6-Diacetylpyridin-bis(2-t-butylphenylimin) (0,553 g) zugefügt, und die Lösung wurde dunkel, und es bildete sich rasch ein braunes Präzipitat. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt, wonach Pentan zugefügt wurde. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,66 g.

[0039] In den Beispielen wurden ^{13}C -NMR-Spektren an einem Bruker DRX Avance 500 Hz Instrument bei 30°C mit einer Nalorac 10 mm Sonde unter Verwendung eines Pulses von 90°, digitaler Filtrierung und digitaler Sperre, einer Spektrumbreite von 29 Hz, einer Aquisitionszeit von 0,64 sec und einer Verzögerung zwischen den Pulsen von 10 sec erhalten. Die Proben betragen in CDCl_3 mit 0,05 M CrAcAc 10 oder 20 Gew.-%. Es wurden eine Reihe verschiedener 2D-NMR-Experimente zur Unterstützung der Zuordnungen, einschließlich HMQC, HMBC, HSQC-TOCSY und TOCSY verwendet.

[0040] In den Beispielen werden bestimmte Verbindungen mit der Formel (II) als „Katalysatoren“ verwendet. In diesen Verbindungen stellen R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff dar, n steht für 2 und X stellt Cl dar. Der Rest der Substituenten sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Katalysator Nr.	R^4	R^5	R^6	R^7
1	Me	Me	2-Phenylphenyl	2-Phenylphenyl
2	Me	Me	2-Chlor-6-methylphenyl	2-Chlor-6-methylphenyl
3	H	H	2,6-Diisopropylphenyl	2,6-Diisopropylphenyl
4	H	H	2-Phenylphenyl	2-Phenylphenyl
5	Me	Me	2-t-Butylphenyl	2-t-Butylphenyl

BEISPIEL 1

[0041] Im Inneren einer Trockenkammer unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Katalysator 1 (12,4 mg, 0,02 mmol) in wasserfreiem Toluol (25 ml) in einem Schlenk-Kolben aufgeschlämmt. Der Kolben wurde fest verschlossen, aus der Trockenkammer entfernt und in einer Atmosphäre aus Propen (35 kPa) gestellt und auf 0°C abgekühlt. Der Cokatalysator, PMAO (0,5 ml, 9,3 Gew.-% Al in Toluol, Akzo) wurde unter kräftigem Rühren

zugefügt und der Reaktion ermöglicht, 5 h bei 0°C abzulaufen, wonach sie auf RT erwärmt wurde und ermöglicht wurde, dass sie weitere 16 h reagierte. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von MeOH/10% HCl abgeschreckt, und die Toluenphase wurde dekantiert. Toluol und die Oligomere mit niedrigerem Molekulargewicht (bis zu und einschließlich eines bedeutenden Anteils der C₉-Fraktion) wurden unter Vakuum entfernt. Die übrigen Oligomere wurden mithilfe der GC, GC/MS und ¹³C-NMR analysiert. Ausbeute = 2,3 g.

Spezies	Mol-%
1-en	8,9
2-en trans	30,1
2-en cis	16,2
3-en trans	1,5
3-en cis	NN
4-en trans	18,1
2-Methylen	1,5
3-Methylen	NN
4+-Methylen	1,3
5+-en	22,5
Me pro en (%)	3
1B1/1000CH ₂	ca. 3

NN	Nicht nachgewiesen
Me pro en (%)	Zahl der Methylverzweigungen pro Auftreten einer Doppelbindung.
1B1/1000 CH ₂	Zahl der Methylverzweigungen pro 1000 CH ₂ .

BEISPIEL 2

[0042] Im Inneren einer Trockenkammer unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Katalysator 2 (32 mg, 0,06 mmol) in wasserfreiem Toluol (25 ml) in einem Schlenk-Kolben aufgeschlämmt. Der Kolben wurde fest verschlossen, aus der Trockenkammer entfernt und in einer Atmosphäre aus Propen (35 kPa) gestellt und auf 0°C abgekühlt. Der Cokatalysator, PMAO (0,5 ml, 9,3 Gew.-% Al in Toluol, Akzo) wurde unter kräftigem Rühren zugefügt und der Reaktion ermöglicht, bei 0°C 5 h abzulaufen, wonach sie auf RT erwärmt wurde und erlaubt wurde, dass sie weitere 16 h reagierte. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von MeOH/10% HCl abgeschreckt, und die Toluolphase dekantiert. Toluol und die Oligomere mit niedrigerem Molekulargewicht (bis zu und einschließlich eines bedeutenden Anteils der C₉-Fraktion) wurden unter Vakuum entfernt. Die übrigen Oligomere wurden mithilfe der GC, GC/MS und ¹³C-NMR analysiert. Ausbeute = 3,7 g.

[0043] Die gleichen Spezies, die in Beispiel 1 vorlagen, liegen auch in dieser Probe vor. Die nicht nachgewiesenen (NN) Spezies sind auch die gleichen. In dieser Probe traten jedoch mehrere zusätzliche olefinische Resonanzen auf. Es liegen ca. 50–100 1B1 Methyle pro 1000 Methylen vor.

BEISPIEL 3

[0044] Im Inneren einer Trockenkammer unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Katalysator 3 (35 mg, 0,06 mmol) in wasserfreiem Toluol (25 ml) in einem Schlenk-Kolben aufgeschlämmt. Der Kolben wurde fest verschlossen, aus der Trockenkammer entfernt und in einer Atmosphäre aus Propen (35 kPa) gestellt und auf 0°C abgekühlt. Der Cokatalysator, PMAO (0,5 ml, 9,3 Gew.-% Al in Toluol, Akzo) wurde unter kräftigem Rühren zugefügt und der Reaktion erlaubt, 5 h bei 0°C abzulaufen, wonach sie auf RT erwärmt wurde und ihr erlaubt wurde, weitere 16 h zu reagieren. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von MeOH/10% HCl abgeschreckt, und die Toluolphase wurde dekantiert. Die GC-Analyse dieses Rohreaktionsproduktes wies auf das Vorliegen einer kleinen Oligomermenge hin.

BEISPIEL 4

[0045] Im Inneren einer Trockenkammer unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Katalysator 4 (34 mg, 0,06 mmol) in wasserfreiem Toluol (25 ml) in einem Schlenk-Kolben aufgeschlämmt. Der Kolben wurde fest verschlossen, aus der Trockenkammer entfernt und in einer Atmosphäre aus Propen (35 kPa) gestellt und auf 0°C abgekühlt. Der Cokatalysator, PMAO (0,5 ml, 9,3 Gew.-% Al in Toluol, Akzo) wurde unter kräftigem Rühren zugefügt und der Reaktion erlaubt, 5 h bei 0°C abzulaufen, wonach er auf RT erwärmt wurde und ihm erlaubt

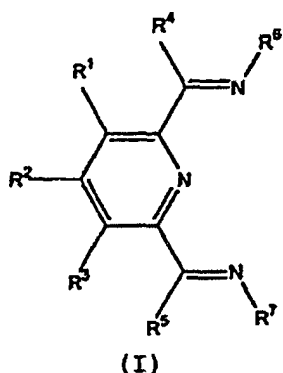
wurde, weitere 16 h zu reagieren. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von MeOH/10% HCl abgeschreckt, und die Toluolphase dekantiert. Die GC-Analyse dieses Rohreaktionsproduktes wies auf das Vorliegen einer kleinen Oligomermenge hin.

BEISPIEL 5

[0046] Im Inneren einer Trockenkammer unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Katalysator 5 (33 mg, 0,06 mmol) in wasserfreiem Toluol (25 ml) in einem Schlenk-Kolben aufgeschlämmt. Der Kolben wurde fest verschlossen, aus der Trockenkammer entfernt und in einer Atmosphäre aus Propen (35 kPa) gestellt und auf 0°C abgekühlt. Der Cokatalysator, PMAO (0,5 ml, 9,3 Gew.-% Al in Toluol, Akzo) wurde unter kräftigem Rühren zugefügt und der Reaktion erlaubt, 5 h bei 0°C abzulaufen, wonach er auf RT erwärmt wurde und ihm erlaubt wurde, weitere 16 h zu reagieren. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von MeOH/10% HCl abgeschreckt, und die Toluolphase dekantiert. Die GC-Analyse dieses Rohreaktionsproduktes wies auf das Vorliegen einer kleinen Oligomermenge hin.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Propen, umfassend den Schritt des Kontaktierens, bei einer Temperatur von -100°C bis +200°C, eines Co[II]- oder Co[III]-Komplexes eines dreizähligen Liganden der Formel



mit Propen, worin:

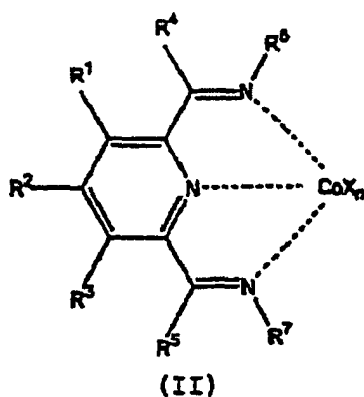
R¹, R² und R³ jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen; und

R⁶ und R⁷ Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;

und vorausgesetzt, dass ein Co[II]- oder Co[III]-Atom (i) auch eine leere Koordinationsstelle oder an ihm gebunden einen Liganden, der von dem Propen verdrängt werden kann und (ii) einen Liganden, der an das Propen addiert werden kann, aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex durch Kontaktieren einer Verbindung der Formel



gebildet wird mit:

(a) einer ersten Verbindung W, die eine neutrale Lewis-Säure darstellt, die zur Abstraktion einer X⁻-Gruppe von Co zur Bildung von WX⁻ fähig ist und die auch zur Übertragung einer Alkylgruppe oder eines Hydrids an Co

fähig ist, vorausgesetzt, dass WX^- ein schwach koordinierendes Anion darstellt; oder
 (b) einer Kombination aus einer zweiten Verbindung, die zur Übertragung einer Alkyl- oder Hydridgruppe an Co fähig ist und einer dritten Verbindung, die eine neutrale Lewis-Säure darstellt, die zur Abstraktion einer X^- -Gruppe von Co zur Bildung eines schwach koordinierenden Anions fähig ist;

worin:

jedes X individuell ein Anion darstellt;

n für 1, 2 oder 3 steht, so dass die Gesamtzahl negativer Ladungen an dem Anion oder an den Anionen gleich dem Oxidationszustand eines in (II) vorhandenen Co-Atoms ist;

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, eine inerte funktionelle Gruppe oder substituiertes Hydrocarbyl darstellen; und

R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl darstellen.

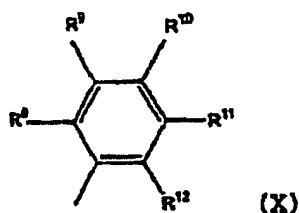
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlorid, Bromid, Tetrafluorborat, eine Alkylgruppe oder ein Hydrid darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die neutrale Lewis-Säure eine Alkylaluminiumverbindung darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylaluminiumverbindung Polymethylaluminoxan darstellt.

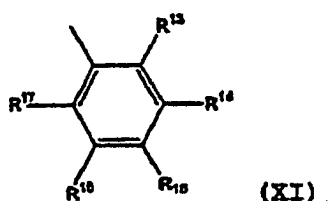
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass:

R^6



darstellt;

R^7



darstellt;

R^8 und R^{13} jeweils unabhängig Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

R^{12} und R^{17} jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe darstellen;

und vorausgesetzt, dass jedwede zwei von R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} , die vicinal zueinander sind, zusammengenommen einen Ring bilden können.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass:

R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff darstellen;

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) oder Wasserstoff darstellen;

R^8 und R^{13} jeweils unabhängig Halogen, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) darstellen;

R^{12} und R^{17} jeweils unabhängig Halogen, Phenyl, Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) darstellen; und

R^4 und R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) darstellen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils Wasserstoff darstellen.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^8 und R^{13} jeweils Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatom(en) oder Phenyl darstellen und R^{12} und R^{17} Wasserstoff darstellen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 und R^5 jeweils Wasserstoff oder Methyl darstellen.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass;
 R^1 , R^2 , R^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} Wasserstoff darstellen, R^8 und R^{13} Chloro darstellen und R^4 , R^5 , R^{12} und R^{17} Methyl darstellen; oder
 R^1 , R^2 , R^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} Wasserstoff darstellen, R^4 und R^5 Methyl darstellen und R^8 und R^{13} Phenyl darstellen; oder
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} Wasserstoff darstellen und R^8 und R^{13} Phenyl darstellen; oder
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} und R^{16} Wasserstoff darstellen und R^8 , R^{12} , R^{13} und R^{17} i-Propyl darstellen; oder
 R^1 , R^2 , R^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} Wasserstoff darstellen, R^4 und R^5 Methyl darstellen und R^8 und R^{13} t-Butyl darstellen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur -50°C bis 100°C beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei einem Druck des Propens um atmosphärischen Druck bis 275 MPa handelt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 2–5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl 1 bis 4 Kohlenstoffatom(e) enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen