

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1453/94

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : C07F 7/08

(22) Anmeldetag: 22. 7.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1996

(45) Ausgabetag: 25. 9.1996

(73) Patentinhaber:

PCD POLYMERE GESELLSCHAFT M.B.H.  
A-2323 SCHWECHAT-MANNSWÜRTH, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

BILDSTEIN BENNO DR.  
INNSBRUCK, TIROL (AT).  
DENIFL PETER MAG.  
GRIES AM BRENNER, TIROL (AT).  
FLEISCHANDERL ROBERT  
SCHWAZ, TIROL (AT).  
ERNST EBERHARD DR.  
KATSDORF, OBERÖSTERREICH (AT).  
NEISSL WOLFGANG DIPL.ING. DR.  
LICHTENBERG, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILIZIUM-VERBRÜCKTEN UNSYMMETRISCHEN  
CYCLOPENTADIENYL-, INDENYL- UND FLUORENYL-LIGANDSYSTEMEN

- (57) Verfahren zur Herstellung von Silizium-verbrückten unsymmetrischen Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Ligandsystemen, bei dem
- Alkoxyhalogensilane selektiv mit Cyclopentadieniden, Indeniden oder Fluoreneniden monosubstituiert werden,
  - die Alkoxygruppe der monosubstituierten Verbindungen durch ein Halogen substituiert wird,
  - die erhaltenen Halogenverbindungen durch Substitution mit im Vergleich zu a) unterschiedlichen Cyclopentadieniden, Indeniden oder Fluoreneniden umgesetzt werden.

## AT 401 519 B

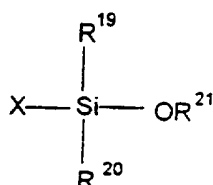
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gezielten Herstellung von Silizium-verbrückten unsymmetrischen Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Ligandsystemen, die vor allem zur Herstellung von chiralen, stereorigiden Metallocenkomplexen verwendet werden. Diese Metallocene, beispielsweise die entsprechenden Zirkonderivate, eignen sich insbesondere als hochaktive, stereoselektive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation. Entsprechende symmetrische Metallocenkatalysatoren sind beispielsweise in der DE-OS 44 17 542 beschrieben. Die wenigen in der Literatur beschriebenen Synthesen von unsymmetrischen (C<sub>1</sub>-Symmetrie) Silizium-verbrückten (über Silylengruppen) Ligandsystemen sind mehrstufige Reaktionen, die "im Eintopf" ohne Isolierung bzw. Charakterisierung der Zwischenstufen durchgeführt werden und insbesondere die gewünschten Zielverbindungen nur in schlechter Ausbeute und/oder beschränkt auf wenige Substitutionsmuster zugänglich machen (D.Stern, M.Sabat, T.J. Marks, J.Am.Chem. Soc. 112 (1990) 9558; EP-A-528.287).

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten unsymmetrischen Silylen-verbrückten Ligandsysteme zu finden, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Substitution von Dihalogensilanen durch verschiedene Cyclopentadienyl- (Indenyl-, Fluorenyl)Gruppen schrittweise und selektiv unter Verwendung eines Alkoxyrestes als Schutzgruppe für die Monosubstitution durchgeführt wird (Schema 3).

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Silizium-verbrückten unsymmetrischen Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Ligandsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel VII



VII ;

worin X ein Halogen,

R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> gleich oder verschieden sind und (C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)Alkyl, (C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)Aryl, (C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>)Arylalkyl, (C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>)Alkylaryl, (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)Fluoralkyl, (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>)Halogenaryl, (C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>)Alkinyl,

R<sup>21</sup> (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)Alkyl bedeuten,

mit substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadieniden, Indeniden oder Fluoreneniden umgesetzt,

b) anschließend die Alkoxygruppe gemäß a) der erhaltenen Verbindung durch ein Halogen substituiert und

c) anschließend die gemäß b) erhaltene Verbindung mit im Vergleich zu a) unterschiedlichen, substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadieniden, Indeniden oder Fluoreneniden umgesetzt.

Als Halogen X in Formel VII werden Cl und Br bevorzugt, als Alkyl R<sup>21</sup> Methyl und Ethyl.

Gemäß Erfindung ist es insbesondere möglich, die Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Liganden selektiv, in guter Ausbeute und ohne Bildung der entsprechenden symmetrischen Ligandensysteme zu erhalten.

In Schema 1 sind in den Formeln I bis VI Beispiele für erfindungsgemäße Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Ligandensysteme aufgezeigt, wobei

R<sup>1</sup> bis R<sup>18</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)Alkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)Aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Alkenyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)Arylalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)Alkylaryl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Fluoralkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Halogenaryl, (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)Alkinyl, einen Rest SiR<sub>3</sub> oder einen heteroaromatischen Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bedeutet,

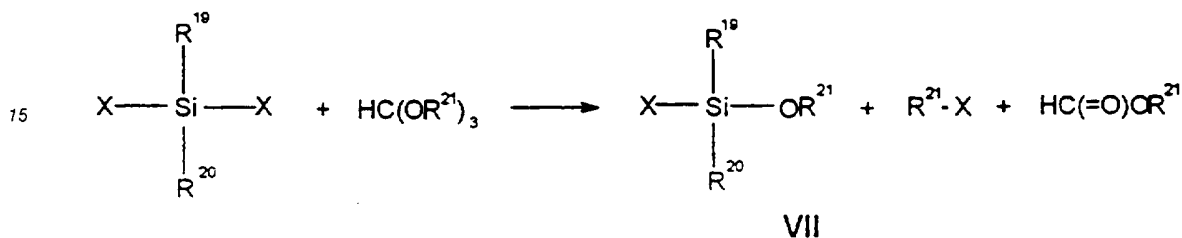
R<sup>11</sup> bis R<sup>18</sup> die für R<sup>1</sup> bis R<sup>18</sup> genannten Bedeutungen besitzen, wobei insgesamt für die Verbindungen IV, V und VI ein Substitutionsmuster mit verschiedenen Cyclopentadien-(Inden-, Fluoren-)yl-Resten resultiert,

R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> gleich oder verschieden sind und (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)Alkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)Aryl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)Arylalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)Alkylaryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Fluoralkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Halogenaryl, (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)Alkinyl, bedeutet.

Schema 2 zeigt mögliche Isomere des Cyclopentadienyl- bzw. Indenylsystems.

Schema 3 zeigt beispielhaft die selektive Monosubstitution von Alkoxyhalogensilanen der Formel VII mit Cyclopentadieniden, Indeniden und Fluorenen (Schritt a), wobei die Verbindungen VIII, IX und X entstehen.

Die laut Schema 3 dargelegte Monosubstitution erfolgt besonders günstig unter  $\text{AlCl}_3$ -Katalyse, in  
 5 Analogie zur literaturbekanntem nukleophilen Substitution von Trialkylchlorosilanen über hypervalente Zwischenstufen (R.J.P. Corriu, J. Organomet. Chem. 400 (1990) 81; C.Chuit, R.J. P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, Chem. Rev. 93 (1993) 1371). Bevorzugt wird zur Aktivierung der Alkoxysilane VII  $\text{AlCl}_3$  verwendet, jedoch führen andere Katalysatoren wie  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{-NCl}$ , Dimethylaminopyridin, N-Methylimidazol, usw. zu vergleichbaren Resultaten. Die Einführung der Schutzgruppe erfolgt nach einem literaturbekanntem  
 10 Verfahren (L.M.Shorr, J.Am.Chem. Soc. 76 (1954) 1390) gemäß folgendem Schema:



20 In einem weiteren Schritt (b) wird gemäß Schema 4 die Alkoxygruppe der Verbindungen VIII, IX und X durch ein Halogen substituiert, wobei die Verbindungen XI, XII und XIII entstehen. Die Abnahme der Alkoxy-Schutzgruppe wird nach literaturbekanntem Verfahren (C. Eaborn, J. Chem. Soc. 1949 (1949) 2755; M. Kumada, K.Tamao, Adv. Organomet. Chem. 6 (1968) 19; M. Ishikawa, M. Kumada, J. Chem. Soc., Chem.  
 25 Commun. 1969 (1969) 567) beispielsweise mittels organischen Säurechloriden, vorzugsweise mittels Acetylchlorid, durchgeführt. Die Einführung des zweiten Cyclopentadienyl- (Indenyl-, Fluorenyl-) Liganden erfolgt in Schritt c) analog zur Erstsitution durch Reaktion der Halogensilane XI, XII, XIII mit Cyclopentadien- (Inden-, Fluoren-)iden gemäß Schema 5, wobei im Vergleich zu Schritt a) unterschiedliche Cyclopentadienyl-, Indenyl- bzw. Fluorenyl-Liganden eingeführt werden.

30 Die für diese Substitutionsreaktionen benötigten Cyclopentadien- (Inden-, Fluoren-)ide werden nach literaturbekanntem Verfahren beispielsweise mittels Butyllithium in Tetrahydrofuran (L. Brandsma, Preparative Polar Organometallic Chemistry, Vol. 2, Springer Verlag, Berlin 1990) aus literaturbekanntem Cyclopentadien- (Inden-, Fluoren-)en oder im Fall substituierter Cyclopentadienide durch nukleophile Addition von Organolithiumverbindungen an Fulvene (K.J. Stone, R.D. Little, J.Org. Chem. 49 (1984) 1849; G. R. Knox,  
 35 P.L.Pauson, J. Chem.Soc. 1961 (1961) 4610) hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Liganden eignen sich besonders als Liganden für Metallocenkomplexe, die als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation Verwendung finden. Insbesondere die entsprechenden Zirkon-Derivate sind hochaktive, stereoselektive Katalysatoren für die  
 40 Olefinpolymerisation. Variation der Substitution des Ligandensystems erlaubt die gezielte Optimierung der Katalysatoreigenschaften beispielsweise bezüglich Polymerausbeute, Molmasse, Schmelzpunkt und Taktizität der Polymeren (J. Okuda, Nachr. Chem. Tech. Lab. 41 (1993) 8; R.L. Haltermann, Chem. Rev. 92 (1992) 965; EP-A-528.287).

Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Ligandensysteme für Metallocenkatalysatoren ist von besonderer Bedeutung, daß die Liganden nach einem Verfahren  
 45 hergestellt werden, das ohne chromatographische Trennmethode auskommt und damit die Produkte in einem technisch einfach durchführbaren Verfahren in größeren Mengen zugänglich macht. Weiters ist hervorzuheben, daß nach diesem Verfahren die substituierten Cyclopentadiene und Indene regioselektiv, d. h. ohne daß Konstitutionsisomere gebildet werden, hergestellt werden. Die Doppelbindungsisomere (analog Schema 2), die zum Teil - je nach Substitutionsmuster (vgl. die nachstehenden Beispiele) - anfallen, sind  
 50 direkt für die Synthese von Metallocenen verwendbar, weil durch die Metallierung zu den entsprechenden Cyclopentadieniden bzw. Indeniden diese Isomerie wieder aufgehoben wird.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

#### Allgemeine Angaben:

55

Herstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Ar-Schutzgasatmosphäre und unter Verwendung der in der metallorganischen Chemie üblichen Schlenk-Technik [D. F. Shriver, M. A. Drezdon The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, 2nd

## AT 401 519 B

Ed.; Wiley; New York, 1986]. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln absolutiert. Das für die Abnahme der Alkoxy-Schutzgruppe verwendete Acetylchlorid wurde vor Gebrauch gereinigt [D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 83]. Cyclopentadien wurde durch Cracken des Dimeren erhalten und bei

5 -35 ° C gelagert.

Abkürzungen: THF = Tetrahydrofuran, Me = Methyl, Et = Ethyl, Ind = Indenyl, Flu = Fluorenyl; S = Singulett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multipllett.

Beispiel 1: 1-Indenyl-9-flourenyl-dimethylsilan (Formel III, R<sup>5</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

10

a) 9-Fluorenyl-Ethoxy-Dimethylsilan (Formel X, R<sup>11</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Tropftrichter werden unter Argon 37.6 ml einer 1.6 molaren Methylolithium-Et<sub>2</sub>O-Lösung (60.1 mmol) bei - 80 ° C zu einer Lösung von 10 g Fluoren (60.1 mmol) in 60

15

ml absolutem THF mit 100 mg AlCl<sub>3</sub> als Katalysator [R.J.P. Corriu, J. Organomet. Chem. **400** (1990) 81] während 10 min zugetropft. Unter starker Gasentwicklung läßt man auf Raumtemperatur unter Rühren kommen, tropft diese Lösung zu einer auf -60 ° C gekühlten Lösung von 9.16 g Dimethylchlor-ethoxysilan (66 mmol, frisch destilliert, Siedepunkt 92 ° - 95 ° C/Normaldruck [L. M. Shorr, J. Am. Chem. Soc **76** (1954) 1390]) in 50 ml absolutem THF während einer Stunde zu und rührt die Reaktionsmischung 1.5 h bei - 50 °

20

C und 22 h bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein rotes Öl als Produkt, bestehend aus 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan und Fluoren als Nebenprodukt. Flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Fluka; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 2/3) liefert 11.3 g, 42.1 mmol 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan (70.2 % Ausbeute, bezogen auf Fluoren), das als gelbliches Öl (Siedepunkt: 85 ° /10<sup>-2</sup> Torr) anfällt.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>OSi (268.43 g/Mol)

25

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 268 (16), M<sup>+</sup> - OEt: 223 (2), M<sup>+</sup> - OEt, -2 Me: 193 (4), Flu: 165 (46), M<sup>+</sup> - Flu: 103 (100), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O: 74 (43).

CH-Analyse [% gefunden (% berechnet)]: C 76.54 (76.07), H 7.61 (7.51).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3080w, 2973w, 1678m, 1605w, 1449w, 1391w, 1252m, 1107s, 1097s, 1049s, 951w, 879w, 831m, 810m.

30

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.04 (S, 6 H, -SiCH<sub>3</sub>), 1.22 (T, 3 H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.66 (Q, 2 H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.95 (S, 1 H, Flu H9), 7.32 - 7.86 (M, 8 H, Flu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: -4.03 (-SiCH<sub>3</sub>), 18.19 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.52 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 58.51 (Flu C9), 119.58 - 144.12 (Flu).

35

b) 1-Indenyl-9-fluorenyl-dimethylsilan (Formel III, R<sup>5</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

Zu 5 ml Acetylchlorid (70.0 mmol) werden bei 0 ° C unter Argon 2.9 g 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan (10.8 mmol) langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Reaktionsprodukte bzw. überschüssiges Acetylchlorid im Ölpumpenvakuum abgezogen. Als Rohprodukt

40

erhält man 2.6 g, 9.72 mmol 9-Fluorenyl-dimethylchlorosilan (ca. 90 %) als gelbliches, hydrolyseempfindliches Pulver, das ohne weitere Reinigung mit einer aus Butyllithium und Inden frisch hergestellten Indenyllithium-Lösung (10.8 mmol in THF) umgesetzt wird: Zu 2.6 g, 9.72 mmol 9-Fluorenyl-dimethylchlorosilan, gelöst in 20 ml absolutem THF, wird unter Kühlung (- 50 ° C) diese Indenyl-lithium-Lösung während 30 min zugetropft. Nach einer weiteren halben Stunde Rühren bei - 50 ° C ist die Reaktion laut

45

Dünnschichtchromatogramm beendet. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird auf ca. 50 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, und das Produkt wird nach Trocknen mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Abziehen der organischen Lösungsmittel am Rotavapor als braunes Öl erhalten. Aus diesem Öl erhält man durch Rühren mit Petrolether einen gelben Niederschlag. Nach Umkristallisation aus

50

Petrolether erhält man 2.6 g, 7.78 mmol, 1-Indenyl-9-fluorenyl-dimethylsilan (72 % Ausbeute bezogen auf 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan, 50.4 % Ausbeute bezogen auf Fluoren) in Form weißer Kristalle mit Schmelzpunkt 115 ° - 116 ° C.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Si (338.52 g/Mol)

55

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 338 (27), M<sup>+</sup> - Ind: 223 (93), M<sup>+</sup> - Ind, - 2 Me: 192 (40), M<sup>+</sup> - Flu: 173 (100), Flu: 165 (86), Ind: 115 (13).

CH-Analyse [% gefunden (% berechnet)]: C 85.22 (85.15), H 6.78 (6.55).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3054w, 1912w, 1578w, 1474w, 1449m, 1439m, 1360w, 1335w, 1302w, 1248s, 1219m, 1186m, 1113w, 1097w, 1074m, 1051s, 1030m, 980m, 872m, 831s, 794s, 766s, 735s, 719m, 642w, 621w,

## AT 401 519 B

603w, 507m, 493m, 453m.

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.33 (S, 3 H, -SiCH<sub>3</sub>), - 0.13 (S, 3 H, -SiCH<sub>3</sub>), 3.76 (S, 1 H, Ind H1), 4.23 (S, 1 H, Flu H9), 6.49 - 8.04 (M, 14 H, Ind/Flu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 6.93 (-SiCH<sub>3</sub>), - 6.11 (-SiCH<sub>3</sub>), 41.95 (Ind C1), 43.68 (Flu C9), 120.09 - 144.89 (Ind/Flu). [nach NMR isomerenfrei]

**Beispiel 2: Cyclopentadienyl-9-fluorenyl-dimethylsilan** (Formel II, R<sup>1</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

10 a) 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan (Formel X, R<sup>11</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

Zu einer Lösung von 3.0 g Fluoren (18.0 mmol) in 30 ml THF wurden 13.2 ml Butyllithium (1.5 M, 1.1 Moläquivalente, 19.8 mmol) bei - 80° C zugetropft und die tieforange Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde in einen Tropftrichter überführt und bei - 60° C während 30 min zu einer  
 15 Lösung von 5.3 ml Chlordimethyl-ethoxysilan (36 mmol, 2 Moläquivalente) und 100 mg AlCl<sub>3</sub> in 30 ml THF zugetropft. Die farblose Lösung wurde bei Raumtemperatur weitere 45 h gerührt und anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit NaHCO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O gewaschen, die wäßrigen Phasen dreimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurden die Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und das  
 20 verbliebene gelbe Öl 14 h am Hochvakuum getrocknet und durch Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt: 4.43 g gelbes, öliges 9-Fluorenyl-dimethyl-ethoxysilan (91 % Ausbeute) mit identischen analytischen Daten wie in Beispiel 1.

b) Cyclopentadienyl-9-fluorenyl-dimethylsilan (Formel II, R<sup>1</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

25

0.94 g 9-Fluorenyl-dimethyl-ethoxysilan (3.5 mmol) werden mit 2 ml Acetylchlorid (28.1 mmol, 8 Moläquivalente) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid und Essigsäureethylester werden am Hochvakuum abgezogen und der feste weiße Rückstand 5 h am Hochvakuum getrocknet. Das resultierende Chlorsilan wird in 40 ml THF gelöst und bei -60° C mit einer Lithium-  
 30 Cyclopentadienid-Lösung (3.5 mmol) versetzt und 6 h bei -40° C gerührt. Die dunkelgelbe Reaktionslösung wird mit Wasser hydrolysiert, die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase dreimal mit Ether gewaschen, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser gewaschen, und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibt ein gelbes Öl als Produkt, das am Hochvakuum 1 h getrocknet wird: 0.52 g Cyclopentadienyl-9-fluorenyl-dimethylsilan (52% bezogen auf  
 35 Ethoxy-silan). Für die Analyse wurde ein Teil mittels Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Si (288.47 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup> 288(13), M<sup>+</sup> - H: 287(45), M<sup>+</sup> - Me - H: 272(5), M<sup>+</sup> - Cp: 223(21), Flu: 166(59), M<sup>+</sup> - Flu + H: 124(100).

40 IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3066w, 2963w, 2904w, 1609w, 1476w, 1449m, 1402w, 1259m, 1249sh, 1182w, 1095m, 1049s, 1028m, 976w, 953m, 876m, 829s, 798ss, 736ss, 696m, 621w, 490m, 432w.

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.11 bis + 0.35 (M, 6 H, SiMe), 2.92 - 2.93 (M, 1 H, Cp), 4.06 -4.14 (M, 1 H, Flu H9), 6.71 - 8.40 (M, 8 H, Flu/Cp).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 5.66 bis + 1.13 (SiMe), 37.0 - 45.76 (Flu C9; Cp C1, C2 oder C3), 114.87 -  
 45 145.20 (Flu/Cp). [nach NMR 3 Isomere]

**Beispiel 3: 9-Fluorenyl-(3-t-butylcyclopentadienyl)-dimethylsilan** (Formel II, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>3</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

50 a) 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan (Formel X, R<sup>11</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

Es wurde analog Beispiel 2 verfahren.

b) 9-Fluorenyl-(3-t-butylcyclopentadienyl)-dimethylsilan (Formel II, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>3</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

55

0.84 g 9-Fluorenyl-dimethyl-ethoxysilan (3.3 mmol) wurden analog Beispiel 2 in 9-Fluorenyl-dimethylchlorsilan überführt. Das Chlorsilan wird in 20 ml THF gelöst und bei -60° C mit einer 3.3-millimolaren

## AT 401 519 B

THF-t-Butylcyclopentadienyl-Lithium-Lösung versetzt und 4 h bei -30° C gerührt. Nach analoger Aufarbeitung wie in Beispiel 2 erhält man 0.73 g gelbes, öliges 9-Fluorenyl-(3-t-butylcyclopentadienyl)-dimethylsilan (65%, bezogen auf Ethoxysilan). Für die Analyse wurde ein Teil mittels Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt.

5 C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Si (344.57 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 344(8), M<sup>+</sup> - H: 343(21), M<sup>+</sup> - tBuCp + H: 223(9), Flu: 166(13), M<sup>+</sup> - Flu: 179(100).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3060w, 2959m, 2902w, 2869w, 1717m, 1613m, 1604w, 1476w, 1449m, 1364w, 1302w, 1254m, 1182w, 1099sh, 1051m, 962w, 850m, 829m, 816m, 734s, 657m, 492m.

10 <sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.04 bis + 0.27 (M, 6 H, SiMe), 1.23 - 1.40 (M, 9 H, t-Bu), 2.82 -3.24 (3 M, 3-mal 1 H, Cp), 4.11 - 4.14 (3 M, 3-mal 1 H, Flu H9), 5.79 - 8.09 (M, 11 H, Flu/Cp).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 6.16 bis - 3.85 (SiMe), 29.78 - 32.12 (t-Bu), 42.66 - 47.04 (Flu C9, Cp C1), 119.69 - 145.22 (Flu/Cp). [nach NMR 3 Isomere]

15 **Beispiel 4: 9-Fluorenyl-3-ethylindenyl-dimethylsilan** (Formel III, R<sup>5</sup> = H, R<sup>6</sup> = Ethyl, R<sup>7</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

a) 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan (Formel X, R<sup>11</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

20 Es wurde analog Beispiel 2 verfahren.

b) 9-Fluorenyl-3-ethylindenyl-dimethylsilan (Formel III, R<sup>5</sup> = H, R<sup>6</sup> = Ethyl, R<sup>7</sup> bis R<sup>18</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

25 0.85 g 9-Fluorenyl-ethoxy-dimethylsilan (2.16 mmol) wurden in analoger Weise wie in Beispiel 2 in 9-Fluorenyl-dimethyl-chlorsilan überführt. Das Chlorsilan wird in 20 ml THF gelöst, und bei -60° C wird eine THF-1-Ethylindenyl-Lithium-Lösung (2.2 mmol in 10 ml THF) während 30 min zugetropft. Nach Rühren über 2 h bei -50° C wird wie in Beispiel 2 aufgearbeitet: 0.51 g gelbes, öliges 9-Fluorenyl-3-ethylindenyl-dimethylsilan (64%, bezogen auf Ethoxysilan). Für die Analyse wurde ein Teil mittels Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt.

30 C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Si (366.57 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 366(19), M<sup>+</sup> - H: 365(58), M<sup>+</sup> - Et: 337(3), M<sup>+</sup> -Et - Ind: 223(64), M<sup>+</sup> - Flu: 201(100), Flu: 165(39), Ind + Et + H:145(20).

35 IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3062w, 2963w, 1609w, 1476w, 1449m, 1248m, 1180w, 1099w, 1047m, 1026m, 987w, 935w, 876m, 827s, 800s, 767s, 734ss, 621m, 497m, 430w.

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.01 (S, 3 H, SiMe), 0.23 (S, 3 H, SiMe), 1.64 (T, 3 H, Me von Et), 3.00 (Q, 2 H, CH<sub>2</sub> von Et), 3.94 (S, 1 H, Ind H1), 4.53 (S, 1 H, Flu H9), 6.44 - 8.37 (M, 13 H, Flu/Ind).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 6.86 und -5.74 (SiMe), 12.84 (Me von Et), 20.69 (CH<sub>2</sub> von Et), 41.67 (Flu C9), 42.08 (Ind C1), 119.08 - 145.46 (Flu/Ind). [nach NMR isomerenfrei]

40

**Beispiel 5: 2-Methylindenyl-dimethyl-cyclopentadienyl-silan** (Formel I, R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

45 a) 2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan (Formel IX, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl, R<sup>21</sup> = Ethyl)

Zu einer Lösung von 560 mg 2-Methylinden (4.3 mmol) in 20 ml THF wurden 3.15 ml einer 1.5 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan (4.73 mmol) bei -80° C zugetropft und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die pinkfarbene 2-Methylindenyl-Lithium-Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und bei 50 -80° C während 30 min zu einer Lösung von 2.47 ml Chlordimethylethoxysilan (8.6 mmol, 2.3 g, 2 Moläquivalente) und 100 mg AlCl<sub>3</sub> in 20 ml THF zugetropft. Nach 18 h Rühren bei -40° C wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die wäßrigen Phasen dreimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel und Trocknen am Hochvakuum wird das 55 gelbe Öl mittels Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt: 0.85 g 2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan als gelbes Öl (85% Ausbeute).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>SiO (232.40 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 232(40), M<sup>+</sup> - Me: 217(8), M<sup>+</sup> - OEt + H: 188(7), Ind: 130(41).

## AT 401 519 B

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3064w, 2963m, 2909w, 1713w, 1603w, 1458m, 1259s, 1047s, 1011sh, 856sh, 826ss, 794ss, 752m, 704w, 640w, 569w, 488w, 474m, 453m.

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.02 (S, 3 H, -SiMe), 0.29 (S, 3 H, -SiMe), 1.41 (T, 3 H, -OEt), 2.42 (S, 3 H, Me-Ind), 3.66 (S, 1 H, Ind H1), 3.91 (Q, 2 H, -OEt), 6.73 - 7.58 (M, 5 H, Ind).

5 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 4.84 (-SiMe), - 3.29 (-SiMe), 16.96 (Me-Ind), 18.04 (-OEt), 48.99 (Ind C1), 58.36 (-OEt), 119.30 - 146.7 (Ind).

b) 2-Methylindenyl-dimethyl-cyclopentadienyl-silan (Formel I, R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

10

0.32 g 2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan (1.37 mmol) werden mit 0.75 ml Acetylchlorid bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid und Essigsäureethylester werden am Hochvakuum abgezogen und das farblose, viskose Öl wird 24 h am Hochvakuum getrocknet. Das 2-Methylindenyl-dimethyl-chlor-silan **XII** wird in 20 ml THF gelöst und bei -60 ° C, während 30 min, eine Cyclopentadienyl-Lithium-Lösung (1.37 mmol in 25 ml THF) zugetropft und 2 h bei -50 ° C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt gleich wie bei den obenstehenden Beispielen: 0.28 g gelbes, öliges 2-Methylindenyl-dimethyl-cyclopentadienyl-silan (81 %, bezogen auf Ethoxy-silan). Für die Analyse wurde ein Teil mittels Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Si (252.43 g/Mol)

20 MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 252(10), M<sup>+</sup> - H: 251(38), M<sup>+</sup> - Me: 237(1), M<sup>+</sup> -Cp + H: 187(7), M<sup>+</sup> - Me-Ind: 124(100), IndH: 116(7).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3066w, 3011w, 2961w, 2911w, 1603w, 1458m, 1441sh, 1378w, 1343w, 1299w, 1289w, 1250m, 1221w, 1191w, 1049m, 1011m, 974m, 948m, 827s, 813s, 792s, 752s, 729m, 694m, 640m, 605w, 567m, 486s, 476s, 458s, 411w.

25 <sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.37 bis + 0.04 (M, 6 H, SiMe), 1.93 - 2.11 (M, 3 H, Me von Me-Ind), 3.13 - 3.31 (M, 2 H, Cp H1 und Ind H1), 6.08 - 6.52 (M, Cp), 6.63 - 7.30 (M, Ind).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 5.42 bis + 1.0 (SiMe), 16.70 - 17.76 (Me von Me-Ind), 42.63 - 44.48 (Ind C1; Cp C1, C2, C3), 114.54 - 147.17 (Ind/Cp). [nach NMR 3 Isomere]

30 **Beispiel 6: 2-Methylindenyl-3-t-butylcyclopentadienyl-dimethylsilan** (Formel I, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

a) 2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan (Formel IX, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl, R<sup>21</sup> = Ethyl)

35

Es wurde analog Beispiel 5 verfahren.

b) 2-Methylindenyl-3-t-butylcyclopentadienyl-dimethylsilan (Formel I, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

40

0.21 g 2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan (0.9 mmol) wurden mit 0.5 ml Acetylchlorid (7 mMol, 7.8 Moläquivalente) bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid und Essigsäureethylester werden am Hochvakuum abgezogen und das farblose, viskose Öl wird 24 h am Hochvakuum getrocknet. Das 2-Methylindenyl-dimethyl-chlor-silan **XII** wird in 20 ml THF gelöst und bei -60 ° C, während 30 min, eine t-Butyl-Lithium-Lösung (3.65 mmol, 4 Moläquivalente, in 15 ml THF) zugetropft und 2 h bei -50 ° C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt gleich wie bei den obenstehenden Beispielen: 0.17 g gelbes, öliges 2-Methylindenyl-3-t-butylcyclopentadienyl-dimethylsilan (62 %, bezogen auf Ethoxysilan). Für die Analyse wurde ein Teil mittels Flashchromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>Si (308.54 g/Mol)

50 MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 308(6), M<sup>+</sup> - H: 307(18), M<sup>+</sup> - Me - H: 292(3), M<sup>+</sup> - Me-Ind: 179(100).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3064w, 2961w, 2897w, 1609w, 1476w, 1449m, 1440w, 1344w, 1334w, 1250m, 1182w, 1099w, 1049m, 974m, 953m, 876m, 827s, 798s, 735ss, 694s, 621m, 559w, 492s, 432m.

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.25 bis 0.11 (M, 6 H, SiMe), 0.98 - 1.17 (M, 9 H, t-Bu), 1.19 - 2.06 (M, 3 H, Me von Me-Ind), 2.61 - 3.65 (M, 1 H, Ind H1; 1 H, Cp H1; 2 H, Cp), 5.89 - 7.5 (M, 8 H, Ind/Cp).

55 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 5.94 bis + 1.29 (SiMe), 17.78 (Me von Me-Ind), 29.13 - 31.32 (t-Bu), 43.88 - 49.54 (Ind C1; Cp C1, C2, C3), 119.49 - 144.94 (Ind). [nach NMR mindestens 3 Isomere]

## AT 401 519 B

**Beispiel 7: 2-Methylindenyl-3-ethylindenyl-dimethylsilan** (Formel V, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>5</sup> = H, R<sup>6</sup> = Ethyl, R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

5 a) **2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan** (Formel IX, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl, R<sup>21</sup> = Ethyl)

Es wurde analog Beispiel 5 verfahren.

10 b) **2-Methylindenyl-3-ethylindenyl-dimethylsilan** (Formel V, R<sup>5</sup> = Methyl, R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>5</sup> = H, R<sup>6</sup> = Ethyl, R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

0.32 g 2-Methylindenyl-ethoxy-dimethylsilan (1.37 mmol) wurden mit 0.75 ml Acetylchlorid (10.5 mmol, 7.8 Moläquivalente) bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid und Essigsäure-ethylester werden am Hochvakuum abgezogen und das farblose, viskose Öl wird 24 h am Hochvakuum  
15 getrocknet. Das 2-Methylindenyl-dimethyl-chlor-silan XII wird in 20 ml THF gelöst und bei -60 ° C, während 30 min, eine 1-Ethylindenyl-Lithium-Lösung (1.37 mmol, 1 Moläquivalent, in 15 ml THF) zugetropft und 2 h bei -50 ° C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt gleich wie bei den oben-stehenden Beispielen: 0.27 g gelbes, öliges 2-Methylindenyl-3-ethylindenyl-dimethyl-silan (59 %, bezogen auf Ethoxysilan). Für die Analyse wurde ein Teil mittels Flash-chromatographie (Silicagel 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan 1/2) gereinigt.

20 C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>Si (330.54 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup> - H: 329(62), M<sup>+</sup> - Me: 314(3), M<sup>+</sup> - Me - Et: 285(3), M<sup>+</sup> - Me-Ind: 201(100), M<sup>+</sup> - Et-Ind - 2 H: 188(99), Me-Ind: 129(36).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3064w, 3013w, 2965w, 2934w, 1601w, 1456m, 1377w, 1250m, 1221w, 1098sh, 1046m,  
1010m, 985w, 876m, 815s, 796m, 766m, 752m, 704w, 632m, 563w, 497m, 474w, 449w.

25 <sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.02 bis + 0.20 (M, 6 H, SiMe), 1.59 - 1.78 (M, 3 H, Me von Et), 2.48 - 2.72 (M, 3 H, Me von Me-Ind), 2.94 - 3.13 (M, 2 H, CH<sub>2</sub> von Et), 3.69 - 4.00 (M, 2 H, Ind H1, Ind' H1), 6.40 - 7.92 (M, 10 H, Ind/Ind').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 6.66 bis 1.13 (SiMe), 12.71 und 12.73 (Me von Et), 20.67 (CH<sub>2</sub> von Et), 17.87 (Me von Me-Ind), 41.97 (Et-Ind C1), 48.57 und 48.01 (Me-Ind C1), 118.94 - 147.2 (Ind/Ind'). [nach  
30 NMR mindestens 2 Isomere]

**Beispiel 8: (3-(t-Butyl)-cyclopentadienyl)-cyclopentadienyl-dimethylsilan** (Formel IV, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

35 a) **3-(t-Butyl)-cyclopentadienyl-dimethyl-ethoxysilan** (Formel VIII, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl, R<sup>21</sup> = Ethyl)

Zu einer Lösung von 2.12 ml Dimethylchloroethoxysilan (3 mmol) und 100 mg Aluminiumtrichlorid, wasserfrei, in 30 ml THF wird bei -60 ° C während 45 min eine Lösung von 0.915 g Lithium-(t-butylcyclopentadienyl) (7.14 mmol) in 50 ml THF zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei -60 ° C und  
40 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit KHCO<sub>3</sub>-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, mit KHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rohprodukts - ein gelbes, viskoses Öl - wird mittels Flashchromatographie (vgl. Beispiel 5) gereinigt: 1.08 g 3-(t-Butyl)-cyclopentadienyl-dimethyl-ethoxysilan als hellgelbes Öl (67.4% Ausbeute).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>SiO (224.42 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup> - H: 223.5 (30), M<sup>+</sup> -(t-Bu-Cp): 103.5 (28), M<sup>+</sup> -(t-Bu-Cp) - H: 102.5(100).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 2961m, 2903m, 2869m, 1580w, 1512w, 1462w, 1391w, 1362m, 1287w, 1252m, 1200w,  
50 1165w, 1130m, 1109m, 1082m, 984m, 964m, 949m, 904w, 856m, 833m, 810s, 781s, 715m, 656vs, 629vs, 580w, 451m, 424m.

<sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.03 bis 0.29 (M, 6 H, SiMe), 1.13 - 1.33 (M, 12 H, t- Bu und Methyl von Ethoxy), 3.06 - 3.46 (M, 1 H, Cp H1), 3.74 (Q, 2 H, Methylen von Ethoxy), 6.11 - 6.68 (M, 3 H, Cp).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 1.54 bis - 3.55 (SiMe), 18.45 (Me von OEt), 29.84 - 32.12 (t-Bu), 51.25 (Cp  
55 C1), 58.70 (CH<sub>2</sub> von OEt), 122.38 (Cp), 131.09 (Cp), 132.56 (Cp). [nach NMR 2 Isomere]

## AT 401 519 B

b) 3-(t-Butyl)-cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-dimethylsilan (Formel IV, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = t-Butyl, R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> = H, R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> = Methyl)

0.32 g 3-(t-Butyl)-cyclopentadienyl-dimethyl-ethoxysilan (1.43 mmol) werden mit 1 ml Acetylchlorid (12 mmol) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend überschüssiges Acetylchlorid und entstandenes Ethylacetat am Hochvakuum abgezogen. Das Chlorsilan, ein dunkelbraunes Öl, wird in 30 ml THF gelöst und bei -50 ° C eine Lösung von Cyclopentadienyllithium (1.57 mmol) in 20 ml THF zugetropft. Nach 150 min Rühren bei -50 ° C wird wie in obenstehenden Beispielen aufgearbeitet: 0.16 g gelbes, öliges 3-(t-Butyl)-cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-dimethylsilan (45% bezogen auf Ethoxysilan).

10 C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Si (244.45 g/Mol)

MS (70 eV) [m/z(%): M<sup>+</sup>: 244(31), M<sup>+</sup> -Me: 229(29), M<sup>+</sup> - (t-Bu): 187.5(11), M<sup>+</sup> - Cp: 180.5(18), M<sup>+</sup> - Cp - Me: 165(39), M<sup>+</sup> - (t-Bu-Cp): 123(98), M<sup>+</sup> - (t-Bu-Cp) - Me: 107(28).

IR [cm<sup>-1</sup>] KBr: 3060w, 2971m, 2925m, 1717w, 1613w, 1476m, 1449m, 1441m, 1391w, 1300w, 1252s, 1182w, 1165w, 1105s, 1078s, 1055s, 949m, 881m, 831s, 802s, 762m, 734vs, 640w, 621m, 488m, 428m.

15 <sup>1</sup>H-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 0.08 bis 0.21 (M, 6 H, SiMe), 1.07 - 1.57 (M, 9 H, t-Bu), 3.23 - 3.58 (M, 2 H, Cp H1, Cp' H1), 6.29 - 6.90 (M, 7 H, Cp, Cp').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [ppm] CDCl<sub>3</sub>: - 1.14 bis 1.01 (SiMe), 29.87 - 32.16 (t-Bu), 52.44 (Cp, Cp' C1), 122.71 (Cp), 131.07 (Cp), 132.83 (Cp). [nach NMR mindestens drei Isomere]

20

25

30

35

40

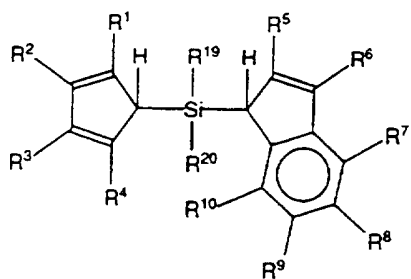
45

50

55

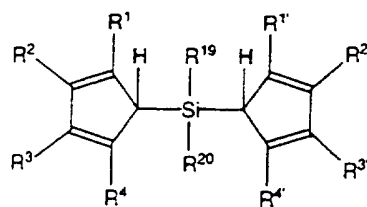
Schema 1:

5



I

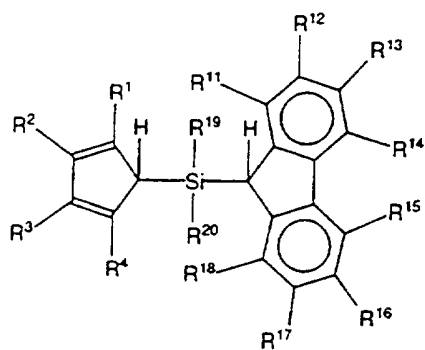
10



IV

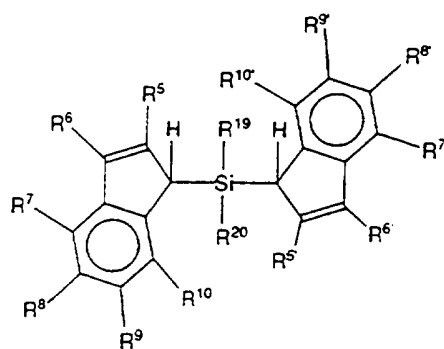
15

20



II

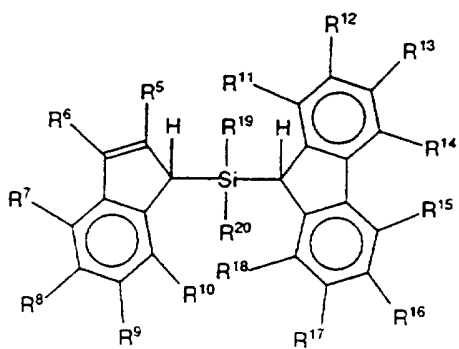
25



V

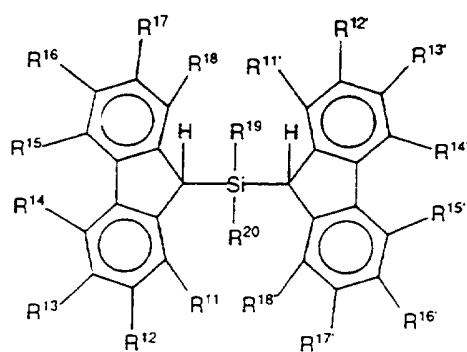
30

35



III

40



VI

45

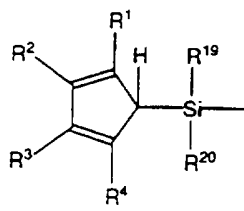
50

55

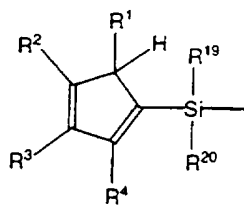
## Schema 2:

5

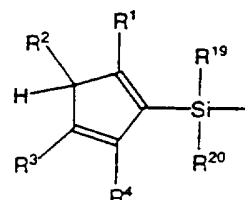
10



A



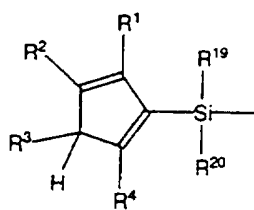
B



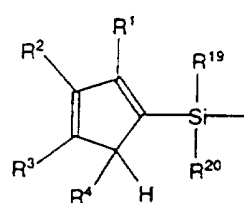
C

15

20



D

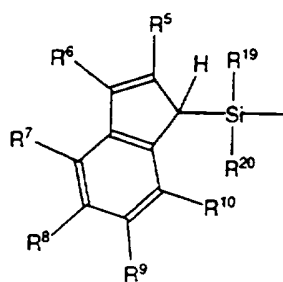


E

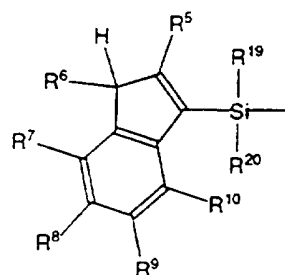
25

30

35



F



G

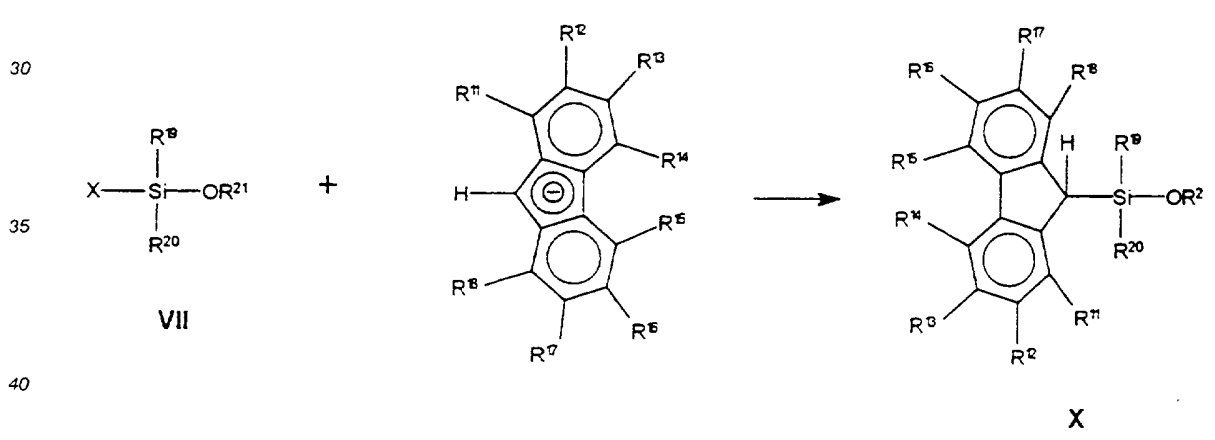
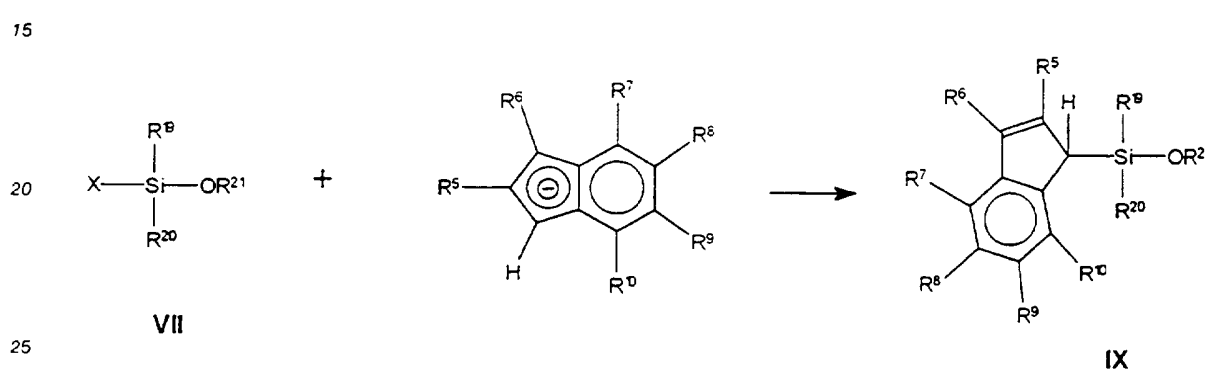
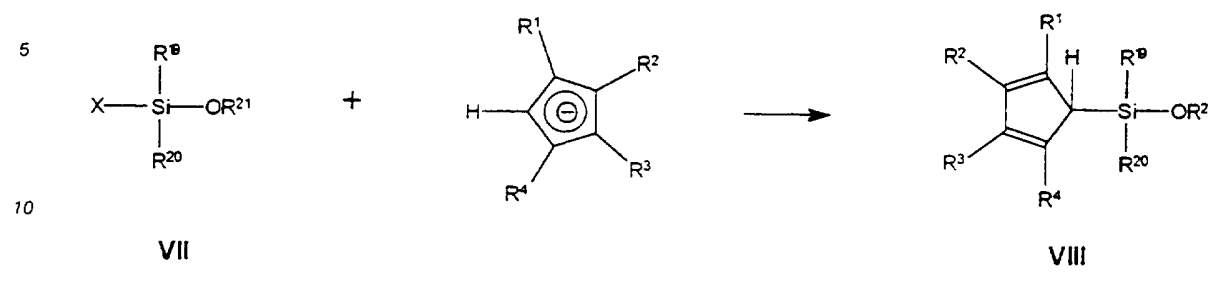
40

45

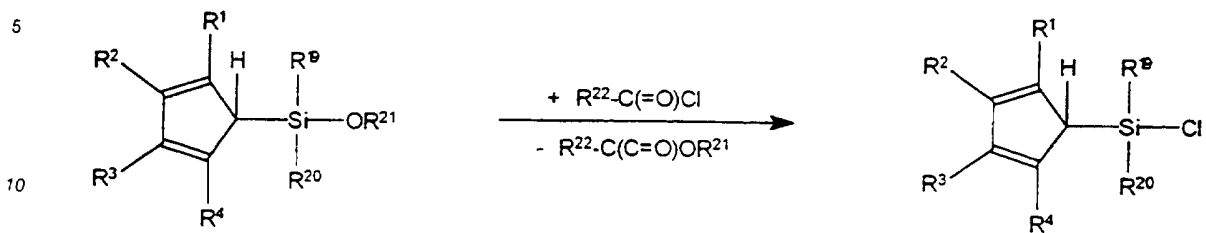
50

55

Schema 3:



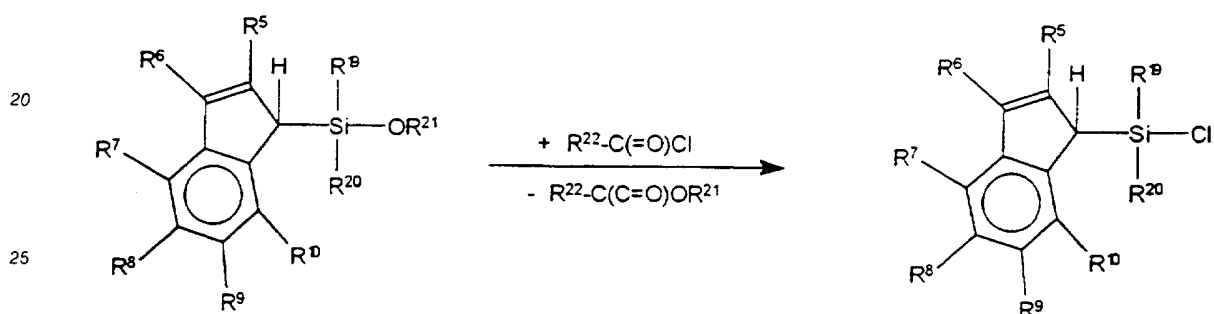
Schema 4:



VIII

XI

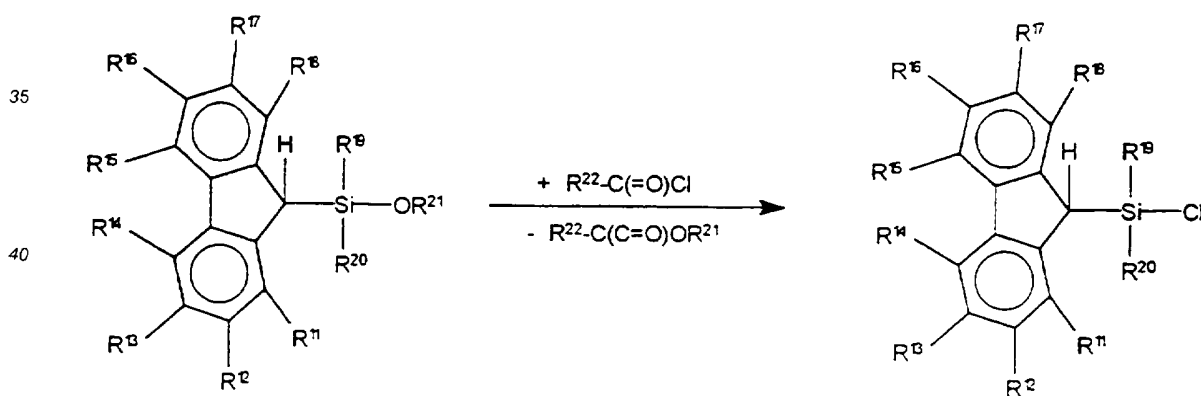
15



IX

XII

30



X

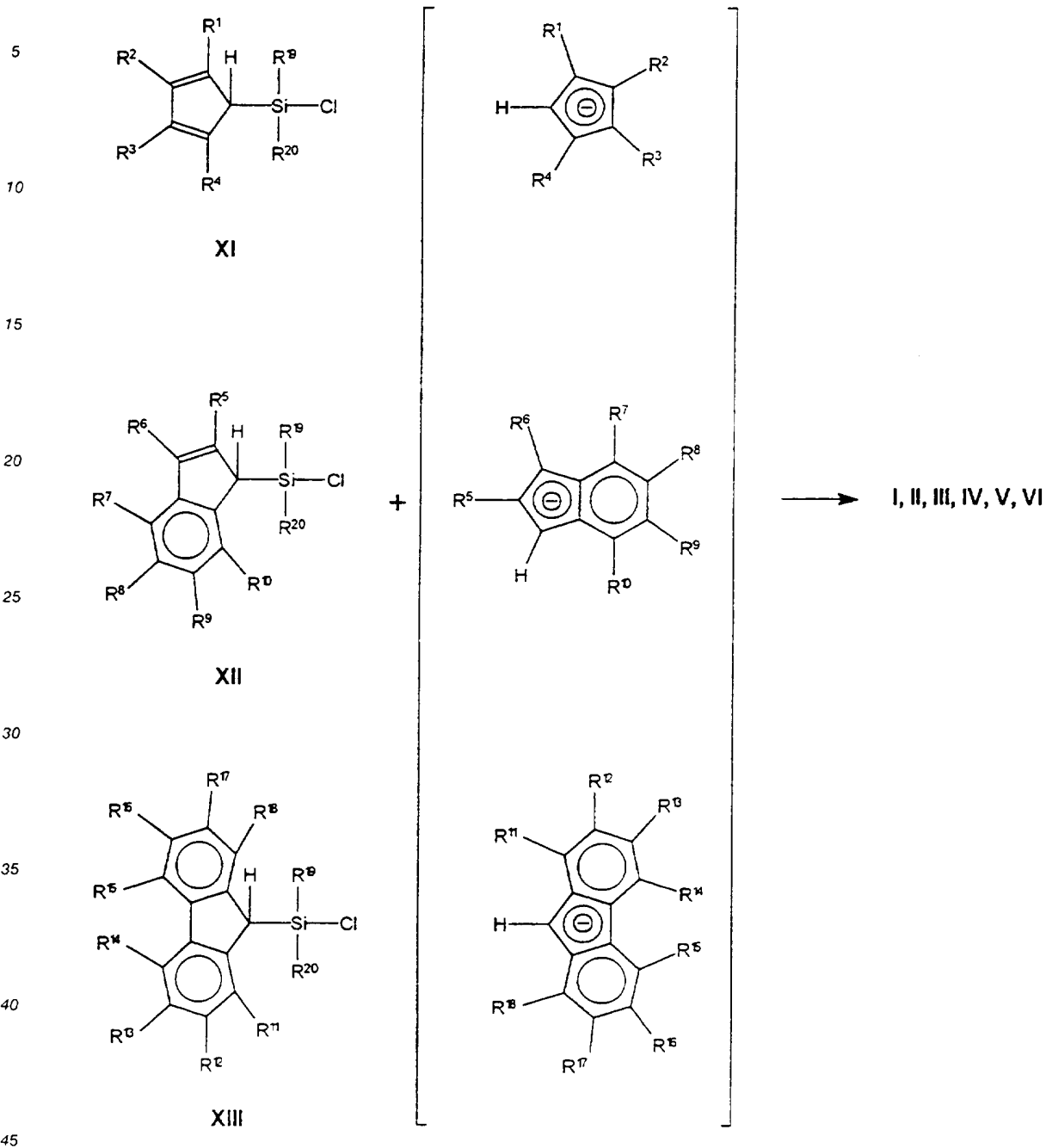
XIII

mit R<sup>22</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>- Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>- Aryl, bevorzugt jedoch Methyl

50

55

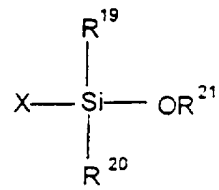
Schema 5:



Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zur Herstellung von Silizium-verbrückten unsymmetrischen Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Ligandsystemen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
- a) eine Verbindung der Formel VII

55



VII }

worin X ein Halogen,

$R^{19}$ ,  $R^{20}$  gleich oder verschieden sind und (C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)Alkyl, (C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>)Aryl, (C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>)Arylalkyl, (C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>)Alkylaryl, (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)Fluoralkyl, (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>)Halogenaryl, (C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>)Alkynyl,

$R^{21}$  (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)Alkyl bedeuten,

mit substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadieniden, Indeniden oder Fluoreniden umgesetzt,

b) anschließend die Alkoxygruppe der gemäß a) erhaltenen Verbindung durch ein Halogen substituiert und

c) anschließend die gemäß b) erhaltene Verbindung mit im Vergleich zu a) unterschiedlichen, substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadieniden, Indeniden oder Fluoreniden umgesetzt.