

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/77187 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 4/00

Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, 67117 Limburgerhof (DE). HAUCK, Gerhard [DE/DE]; Sandgasse 53, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03829

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. April 2001 (04.04.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 660.7 8. April 2000 (08.04.2000) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

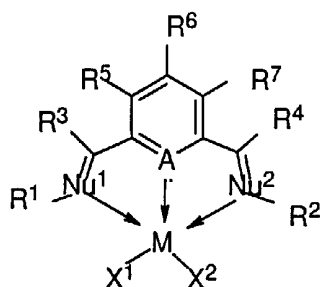
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

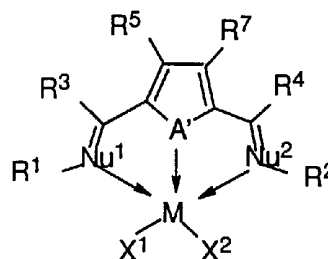
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRISTEN, Marc,

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A CATALYST SYSTEM FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORSYSTEMS FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN



(Ia)



(Ib)

(57) Abstract: A method for the production of a catalyst system for the polymerisation of olefins is characterised in that one or several compounds of general formula (Ia) or (Ib) are deposited, then a molecularly defined activator of general formula (IIa to c) [(L-H)]⁺[(M')Q¹Q²Q³Q⁴]- (II a) [(CAr₃)]⁺[(M')Q¹Q²Q³Q⁴]- (II b) [(M')Q¹Q²Q³] (II c) is added and finally an alkylating agent, selected from LiR¹¹R¹² or AlR¹²R¹³R¹⁴, is added.

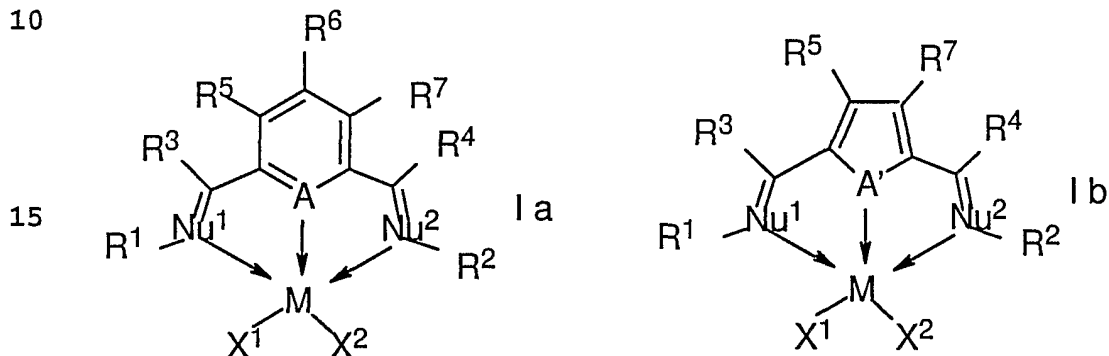
(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib) vorlegt, darauf folgend einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c [(L-H)]⁺[(M')Q¹Q²Q³Q⁴]- (II a) [(CAr₃)]⁺[(M')Q¹Q²Q³Q⁴]- (II b) [(M')Q¹Q²Q³] (II c) zugibt, und schliesslich ein Alkylierungsmittel, ausgewählt aus LiR¹¹, Mg₁₁R¹² oder AlR¹²R¹³R¹⁴, hinzufügt.

WO 01/77187 A2

Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems für die Polymerisation von Olefinen

5 Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder Ib

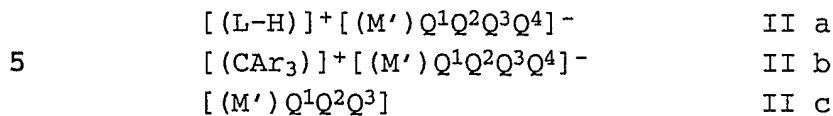


20 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

M	ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,
A	ist ausgewählt aus N, P oder As,
25 A'	ist ausgewählt aus O oder S,
Nu ¹ , Nu ²	N oder P,
X ¹ , X ²	Halogen oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy;
R ¹ , R ²	unsubstituiertes oder substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl oder
30 R ³ , R ⁴	fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl, Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
35 R ⁵ bis R ⁷	sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltiges Heteroaryl, Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, NO ₂ , SiR ⁸ R ⁹ R ¹⁰ oder OSiR ⁸ R ⁹ R ¹⁰ , wobei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis
40 R ⁸ bis R ¹⁰	10-gliedrigen Ring verbunden sein können, sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff oder unsubstituiertem oder substituiertem
45	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl;

2

vorlegt, dann einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c zugibt



wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

- | | | |
|----|-----------------------------------|--|
| 10 | $[L-H]^+$ | eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist, |
| | M' | ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente, |
| | Q ¹ bis Q ⁴ | sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Hydrid, unsubstituiertem oder substituiertem C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl oder Halogenid mit der Maßgabe, dass höchstens zwei Reste Q ¹ und Q ² Halogenid sind; |
| 15 | Ar | sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C ₆ -C ₁₄ -Aryl, |
| 20 | | |

und schließlich ein Alkylierungsmittel, ausgewählt aus LiR¹¹, MgR¹¹R¹² oder AlR¹²R¹³R¹⁴, hinzufügt, wobei

- | | | |
|----|-------------------------------------|---|
| 25 | R ¹¹ bis R ¹⁴ | sind unabhängig voneinander ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl oder C ₆ -C ₁₄ -Aryl. |
|----|-------------------------------------|---|

- | | |
|----|--|
| 30 | Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung das Katalysatorsystem, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie ein Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems. |
|----|--|

35

- | | |
|----|---|
| 40 | Polymere und Copolymere von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Herstellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellverfahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Neben Ziegler-Natta-Katalysatoren sind verschiedenartige Single-Site-Katalysatoren dabei von wachsender Bedeutung, wobei als Zentralatome neben Zr wie beispielsweise in Metallocenkatalysatoren |
| 45 | (H.-H. Brintzinger et al., <i>Angew. Chem.</i> 1995, 107, 1255) auch Ni oder Pd (WO 96/23010) oder Fe und Co (z.B. WO 98/27124) in jüngster Zeit genauer untersucht worden sind. Die Komplexe von Ni, |

Pd, Fe und Co werden auch als Komplexe später Übergangsmetalle bezeichnet.

Metallocenkatalysatoren haben für den großtechnischen Einsatz
5 Nachteile. Die Katalysatoren sind gegenüber Verunreinigungen in
den großtechnisch erhältlichen Monomeren, im Prozessgas und den
eingesetzten Lösemitteln sehr empfindlich. Als störende Verunrei-
nigungen sind beispielsweise Feuchtigkeit und Sauerstoff sowie CO
zu nennen. Des Weiteren ist der Preis für Zr als Zentralmetall
10 der technisch wichtigen Zirkonocene sehr hoch.

Während Ni- oder Pd-Komplexe (WO 96/23010) die Bildung hochver-
zweigter, kommerziell weniger interessanter Polymere katalysie-
ren, führt die Verwendung von Fe- oder Co-Komplexen zur Bildung
15 von hochlinearem Polyethylen. In G.J.P. Britovsek et al., *J. Am.
Chem. Soc.* 1999, 121, 8728 und V.C. Gibson et al., *J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.* 1998, 849 sowie in M. Brookhart et al., *J. Am.
Chem. Soc.* 1998, 120, 4049 sind polymerisationsaktive Komplexe
von Fe und Co mit Pyridyl-2,6-diiminliganden offenbart, die am
20 Imin-Stickstoff mit Arylgruppen substituiert sind. Als Co-
katalysatoren für die Ethylenpolymerisation werden Methyl-
aluminoxan ("MAO") oder modifiziertes Methylaluminoxan ("MMAO")
eingesetzt, bei dem ein gewisser Prozentsatz der Methylgruppen
durch Isobutylgruppen ersetzt wurde.

25

Die Verwendung von MAO oder anderen Aluminoxanen hat jedoch auch Nachteile:

- MAO und andere Aluminoxane müssen in einem großen molaren
30 Überschuss eingesetzt werden, üblich sind 100 bis 1000-fache
Überschüsse. Dadurch wird der Cokatalysator zu einem signifi-
kanten Kostenfaktor für die Katalysatoren.
- Die mit Aluminoxanen aktivierten Katalysatoren werden
üblicherweise polymerisationsaktiv in das laufende Verfahren,
35 beispielsweise Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Masse-
polymerisationsverfahren, dosiert und kann zu Verstopfungen,
insbesondere in den Dosierleitungen führen.
- Aluminoxane sind molekular nicht definierte Substanzen, deren
Fähigkeit zur Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen stark
40 von dem Herstellverfahren und Verunreinigungen abhängt. Wei-
terhin spielt die Lagertemperatur und die Lagerdauer eine
Rolle. Die Qualitätskontrolle ist schwierig.
- Aluminoxane müssen stets gekühlt gelagert werden, weil sie
ansonsten zum Vergelen neigen. Aluminoxan-Gele sind als Co-
45 katalysatoren ungeeignet.

- Aluminoxane werden als Lösungen in den Handel gebracht, deshalb muss viel ansonsten wertloses Lösemittel transportiert werden.
- Aluminoxane, insbesondere solche mit C₁-C₄-Alkylresten, sowie
5 ihre Lösungen sind pyrophor und erfordern erhöhten Sicherheitsaufwand.

Für Metallocene haben sich molekular definierte Aktivatoren bewährt, die die obigen Nachteile nicht aufweisen. Sie werden
10 beispielsweise in EP-A 0 277 004, EP-A 0 468 537 und EP-A 0 561 479 offengelegt; weitere Beispiele finden sich in EP-A 0 426 638. Es handelt sich in diesen Beispielen um Salze mit großen, nicht oder nur schwach koordinierenden Anionen wie beispielsweise dem Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion, oder starken Lewis-Säuren
15 wie beispielsweise B(C₆F₅)₃ (X. Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3623). Diese Salze werden mit dem Dialkylderivat eines Metallocens umgesetzt. Die Abspaltung eines Alkylanions aus der Metallocen-Verbindung wird durch das Gegenion bewerkstelligt, das entweder eine Brønsted-Säure oder eine Lewis-Säure ist. Wichtig
20 ist jedoch, dass die üblicherweise eingesetzten Metallocendialkylverbindungen kommerziell erhältlich oder aber aus dem Metallocendichlorid leicht zu gewinnen sind. Dies ist bei den entsprechenden Komplexen später Übergangsmetalle häufig nicht der Fall.

25 WO 98/27124 und WO 98/30612 betreffen die Polymerisation von Ethylen und Propylen, wobei zunächst ein Fe- oder Co-Komplex eines dreizähligen Pyridyldiiminliganden mit Ethylen oder Propylen oder einem anderen Monomer kontaktiert wird; anschließend werden MAO oder ein Aktivator mit definierter Struktur zuge-
30 geben und schließlich ein Aluminiumalkyl. Die Vorgehensweise ist so, dass ein Komplex eines späten Übergangsmetalls, in diesem Fall ein Fe- oder Co-Komplex in Anwesenheit von Ethylen zunächst mit Aluminiumtrialkyl versetzt wird und anschließend mit einer starken Lewis-Säure wie beispielsweise B(C₆F₅)₃. Nachteilig ist
35 die geringe Aktivität der offenbarten Systeme mit 8 bzw. 13 kg Polyethylen/(mol Co)·h. Derart wenig aktive Katalysatorsysteme sind für technische Prozesse ungeeignet.

WO 99/12981 betrifft Katalysatorsysteme mit dreizähligen Pyridyl-
40 diiminliganden als Katalysatoren für die Polymerisation von 1-Olefinen. Beispiel 29 zeigt die Polymerisation mit einem molekular definierten Aktivator, speziell einem Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, und (Trimethylsilylmethyl)-magnesiumchlorid als Alkylierungsmittel. Das Trimethylsilylmethyl-Anion ist sterisch
45 sehr anspruchsvoll und muss gewählt werden, weil dadurch eine reduktive Eliminierung der Alkylgruppen am späten Übergangsmetall verhindert werden kann. Die Vorgehensweise, die auch in einem

Vortrag von V.C. Gibson auf der Tagung "The VIIIth International Conference on Organometallic Chemistry" vom 16.-21.08.1998 in München vorgestellt wurde, ist technisch nicht sinnvoll, weil die zur Alkylierung erforderlichen speziellen Reagenzien wie

5 beispielsweise (Trimethylsilylmethyl)-magnesiumchlorid, Trimethylsilylmethyl-Lithium oder Aluminium-tris-trimethylsilylmethyl sehr teuer sind.

Es bestand also die Aufgabe,

10

- ein Verfahren bereitzustellen, nach dem Komplexe Später Übergangsmetalle für die Polymerisation von Olefinen mit einem molekular definierten Aktivator aktiviert werden können, wobei kommerziell in großen Mengen erhältliche und somit

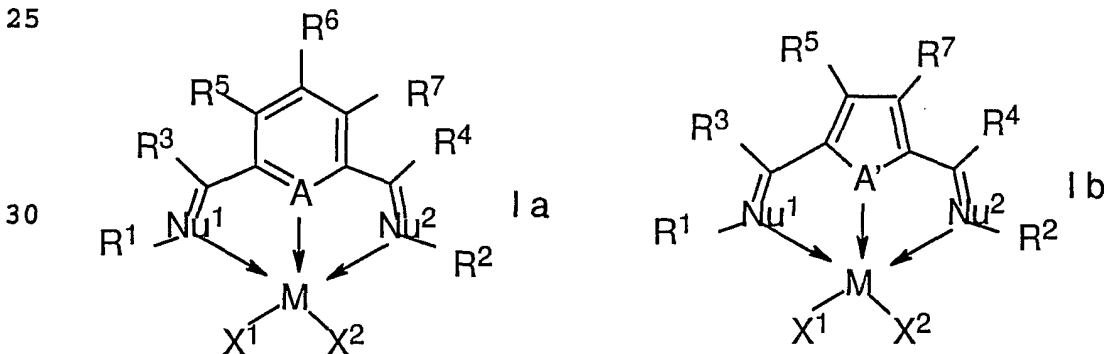
15 kostengünstige Metallalkylverbindungen verwendet werden können.

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass bei der Umsetzung der Reaktionspartner eine spezielle

20 Reihenfolge eingehalten wird. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt beschreiben:

Man legt eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln I a oder I b vor,

25



35 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente,
- A ist ausgewählt aus N, P oder As,
- 40 A' ist ausgewählt aus O oder S,
- Nu¹, Nu² N oder P,
- X¹, X² Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy;
- R¹, R² unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
- 45

6

- R³, R⁴ Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedriges N-haltiges Heteroaryl,
- 5 R⁵ bis R⁷ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder fünf- oder sechsgliedrigem N-haltiges Heteroaryl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, NO₂, SiR⁸R⁹R¹⁰ oder OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei benachbarte Reste miteinander unter
- 10 Einbeziehung des Stammkörpers zu einem 5- bis 10-gliedrigen Ring verbunden sein können.

Bevorzugt sind die Variablen in den allgemeinen Formeln I a und b
15 wie folgt definiert:

- M V, Cr, Fe, Ru oder Co, besonders bevorzugt Fe;
- A N,
- A' S,
- 20 Nu¹, Nu² N,
- X¹, X² Halogen wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt X¹ und X² gleich Chlor, oder
- C₁-C₄-Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy; besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 25
- R¹, R²
- C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30
- 40 - Unter den substituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 45

- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 5 - unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:
2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 25 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 30 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- 35 - C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl,
- 40
- 45

- sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 5 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, 10 Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; 15 bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl 20 (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl 25 und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 30 - C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 35 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α-Naphthoxy, β-Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, 40 C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und 45 die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;

- 5 - Silyloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkylgruppen, C_7 - C_{15} -Aralkyl und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-*para*-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 10 - ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- 15 - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylrernen wie beispielsweise *N*-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, *N*-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, *N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl;
- 20 - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylrernen wie beispielsweise *N*-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, *N*-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, *N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit
- 25 - C_1 - C_8 -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, *n*-Heptyl, iso-Heptyl und *n*-Octyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 - Unter den substituierten C_1 - C_8 -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C_1 - C_8 -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl,
- 35
- 40
- 45

10

- Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 5 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 15 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 20 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 25 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, *ortho*-Kresyloxy, *meta*-Kresyloxy, *para*-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 30 - Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-*para*-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 35 - Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-*para*-xylylsilyloxy-
- 40
- 45

- lyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-N-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-N-pyrrolyl und N-Carbazolyl.
- 5 R^3, R^4 Wasserstoff,
- C_1-C_{12} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,
- 10 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,
- 15 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Unter den substituierten C_1-C_{12} -Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C_1-C_{12} -Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Tri-
- 20 fluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 25
- C_3-C_{12} -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind
- 30 Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:
- 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl,
- 35 cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl,
- cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl,
- 40 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl,
- 45 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl,

- 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie
5 Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl,
10 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl,
15 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
 - C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-
20 Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-
25 Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-
30 Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien
beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte
35 C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclo-
40 pentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie
45 Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-

- 1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 5 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 10 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 15 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 20 - Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 25 - Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxy-
- 30 - ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl,
- 35 Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl,
- 40
- 45

- 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, *N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl;
- 5 - fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise *N*-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, *N*-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, *N*-Indolyl und *N*-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder
- 10 mehrfach substituiert mit
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 15 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, *n*-Heptyl, iso-Heptyl und *n*-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, *n*-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 20 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, *n*-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien 25 beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, 30 besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; 35 bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl 40 (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 45 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl,

15

- 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 5 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 10 - C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 15 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, *ortho*-Kresyloxy, *meta*-Kresyloxy, *para*-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 20 - Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-*para*-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 25 - Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-*para*-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 30 ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-*N*-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-*N*-pyrrolyl und *N*-Carbazolyl
- 35 R⁵ bis R⁷ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus
- Wasserstoff,
- 40 - C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl; sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,
- 45

- 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 5 - Unter den substituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, 10 Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, 15 Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:
2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, 20 cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, 25 cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 30 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 35 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 40 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 45

- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- 5
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, 10 sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, 15 sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte 20 C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, 25 Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl; 30
- C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders 35 bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; 40
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 45

- 5 - C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 10 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 15 - Silylgruppen SiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 20 - Silyloxygruppen OSiR⁸R⁹R¹⁰, wobei R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 30 - ganz besonders bevorzugt sind 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, Mesityl und 2,6-Dichlorphenyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 35 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 40 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, 45 gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit

- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α-Naphthoxy, β-Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;

20

- Silylgruppen $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkylgruppen, C_7 - C_{15} -Aralkyl und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-,
5 Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
10
- Silyloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkylgruppen, Benzylresten und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-,
15 Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
20

ganz besonders bevorzugt sind 2,5-Methyl-*N*-pyrrolyl, 2,5-Diisopropyl-*N*-pyrrolyl und *N*-Carbazolyl;
25

- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt sind Fluor und Chlor,
25
- C_1 - C_6 -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy, iso-Propoxy, *n*-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy,
30 *n*-Pentoxy, iso-Pentoxy, *n*-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy und *n*-Butoxy,
- NO_2 ,
- Silylgruppen $\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkylgruppen,
35 C_7 - C_{15} -Aralkyl und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-
40 para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- Silyloxygruppen $\text{OSiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkylgruppen,
45 C_7 - C_{15} -Aralkyl und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-

Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe.

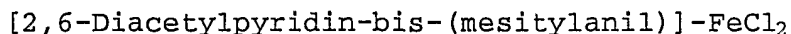
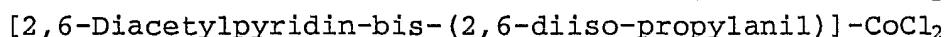
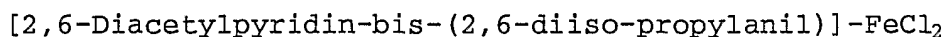
5

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können zwei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammaromaten einen 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden. So können beispielsweise in Formel I a R⁵ und R⁶ oder in Formel I b R⁵ und R⁷ zusammen sein: -(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -O-CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -N(CH₃)-CH₂-CH₂-N(CH₃)-, -N(CH₃)-CH₂-N(CH₃)- oder -O-Si(CH₃)₂-O-.

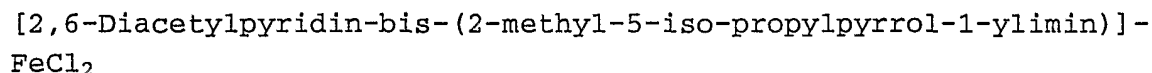
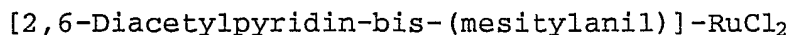
15

Besonders bevorzugt sind aufgrund des Herstellverfahrens der Komplexe mit den allgemeinen Formeln I a und b solche, bei denen R¹ und R² sowie Nu¹ und Nu² jeweils gleich gewählt werden.

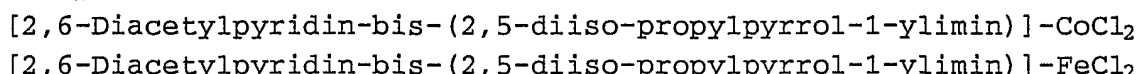
20 Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Komplexe der allgemeinen Formel I a:



25 $[2,6\text{-Diacetylpyridin-bis-(mesitylanil)}]\text{-CoCl}_2$



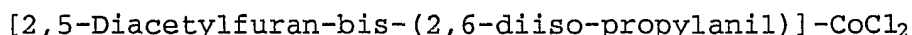
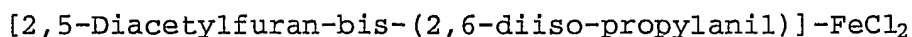
30 $[2,6\text{-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)}]\text{-CoCl}_2$



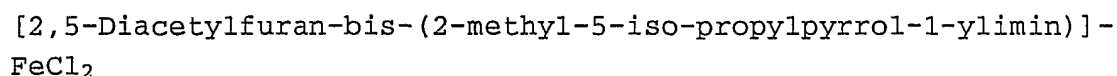
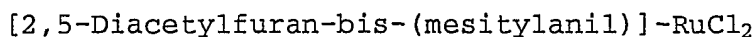
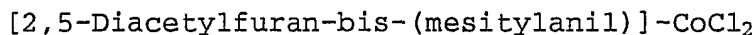
sowie die entsprechenden Dibromide.

35

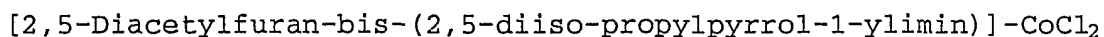
Ganz besonders bevorzugte Beispiele für Komplexe der allgemeinen Formel I b sind:



40 $[2,5\text{-Diacetylfuran-bis-(mesitylanil)}]\text{-FeCl}_2$



45 $[2,5\text{-Diacetylfuran-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)}]\text{-CoCl}_2$



- [2,5-Diacetylfuran-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-FeCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,6-diiso-propylanil)]-CoCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(mesitylanil)]-FeCl₂
 5 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(mesitylanil)]-CoCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(mesitylanil)]-RuCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂
 10 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂
 [2,5-Diacetylthiophen-bis-(2,5-diiso-propylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂
 sowie die entsprechenden Dibromide.

- 15 Die Komplexe der allgemeinen Formeln I a und b lassen sich nach Literaturvorschriften synthetisieren, wie beispielsweise in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 849 und *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4049 oder in PCT/EP/00/07657, publiziert am beschrieben.
 20 Darauf folgend gibt man einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis II c zu:

- | | | |
|----|-----------------------------------|------|
| | $[(L-H)]^+[(M')Q^1Q^2Q^3Q^4]^-$ | II a |
| | $[(CAR_3)]^+[(M')Q^1Q^2Q^3Q^4]^-$ | II b |
| 25 | $[(M')Q^1Q^2Q^3]$ | II c |

Dabei haben die Variablen die folgende Bedeutung:

- [L-H]⁺ ist eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist, beispielsweise ein Amin der allgemeinen Formel NR⁸R⁹R¹⁰, ein Phosphan der allgemeinen Formel PR⁸R⁹R¹⁰ oder ein Ether der allgemeinen Formel OR¹R², wobei die Reste R¹ und R² sowie R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander aus der gleichen Gruppe wie oben definiert gewählt werden. Bevorzugte Lewis-Basen L sind tertiäre Amine oder Phosphane, besonders bevorzugte Lewis-Basen L sind Tri-n-butylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dimethylbenzylamin.
 30
 35
 M' ist ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt sind B und Al.
 40

Q¹ bis Q⁴ ist unabhängig voneinander ausgewählt aus

- Hydrid,
 45 - C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,

- 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,
- 5 n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10 - Unter den substituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl,
- 15 Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl,
- 20 Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt:
- 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl,
- 25 cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl,
- 30 cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl,
- 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thio-methylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 40 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 45

- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
5
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
10
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
15
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
20
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
25
- C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
30
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
35
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
40
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
45

25

- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Fluor.
- Halogenid mit der Maßgabe, dass höchstens zwei Reste Q¹ und Q² Halogenid sein können;

Ganz besonders bevorzugt sind alle Reste Q¹ bis Q⁴ gleich und ausgewählt aus Pentafluorphenyl, 3,5-bis-Perfluormethylphenyl oder ortho-Perfluorbiphenyl.

10

- Ar ist gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C₇-C₁₅-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

45

26

- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Fluor, oder
- NO₂.

Bevorzugt ist Ar Phenyl.

Man kann auch Gemische von zwei oder mehr molekular definierten Aktivatoren der allgemeinen Formeln II a bis II c zugeben.

Als dritten Reaktionspartner gibt man ein Alkylierungsmittel, ausgewählt aus LiR¹¹, MgR¹¹R¹² oder AlR¹²R¹³R¹⁴, hinzu, wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

- R¹¹ bis R¹⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus
- C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl

27

und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Besonders bevorzugte Alkylierungsmittel sind n-Butyllithium, 5 Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium und Butyloctylmagnesium ("BOMag").

Es ist auch möglich, Gemische verschiedener Alkylierungsmittel zugeben.

10

Während die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien von entscheidender Bedeutung ist, können Druck- und Temperaturbedingungen in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt ist das Arbeiten bei Normaldruck. Als Temperaturen seien -20°C bis $+120^{\circ}\text{C}$ als geeignet 15 genannt, bevorzugt sind 0 bis 100°C und besonders bevorzugt sind 20 bis 80°C . Die Einstellung eines Temperaturprofils hat sich besonders bewährt; so wird die Umsetzung des Komplexes des späten Übergangsmetalls mit dem molekular definierten Aktivator bevorzugt bei 60 bis 100° durchgeführt, insbesondere dann, wenn es sich 20 bei dem Aktivator um ein Salz handelt. Die anschließende Reaktion mit dem Alkylierungsmittel wird bevorzugt bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Reaktion wird üblicherweise in einem Lösemittel durchgeführt. 25 Als Lösemittel haben sich unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösemittel wie Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Mischungen derselben als geeignet erwiesen. Außerdem sind Alkane wie beispielsweise n-Heptan oder Isododekan als Lösemittel geeignet, weiterhin Mischungen von Alkanen mit 30 Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol oder Ethylbenzol.

Die Molverhältnisse von Komplex I a oder I b zu Aktivator II a bis c können in gewissen Grenzen variiert werden. So können Molverhältnisse I a (oder I b) zu II a bzw. II b bzw. II c von 10:1 35 bis 1:10 gewählt werden, bevorzugt betragen die Verhältnisse 2:1 bis 1:2 und besonders bevorzugt 1:1. Das Alkylierungsmittel setzt man vorzugsweise in einem molaren Überschuss, bezogen auf I a bzw. I b, ein; bevorzugt ist 2:1 bis 1000:1 und besonders bevorzugt 5:1 bis 350:1.

40

Die Reaktion ist im Allgemeinen nach kurzer Zeit beendet. Geeignete Reaktionszeiten sind 5 Minuten bis 2 Stunden, wobei 15 bis 45 Minuten bevorzugt sind.

45

Das Verfahren gelingt nur bei sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, was beispielsweise durch Arbeiten nach der Schlenk-Technik gewährleistet werden kann.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysatorsystem, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte

- 10 Katalysatorsystem ist geeignet zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen.

Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Als Druck hat sich ein

15 Bereich von 0,5 bar bis 4000 bar als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 10 bis 75 bar oder Hochdruckbedingungen von 500 bis 2500 bar. Als Temperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 250°C als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 40 bis 200°C und besonders bevorzugt 50 bis 185°C.

20

Als Monomer sind die folgenden Olefine geeignet: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen, wobei Ethylen besonders bevorzugt ist.

- 25 Als Comonomere sind α -Olefine geeignet, wie beispielsweise 0,1 bis 20 mol-% 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen. Aber auch Isobuten und Styrol sind geeignete Comonomere, weiterhin Cycloolefine wie beispielsweise Cyclopenten, Norbornen oder Norbornadien sowie

- 30 substituierte Norbornene.

Als Lösemittel haben sich Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol oder Ethylbenzol als geeignet erwiesen sowie Mischungen derselben, weiterhin - bei Hochdruckbedingungen - überkritisches

- 35 Ethylen.

Die Polymerisation wird in der Regel in Gegenwart von einer Metallalkylverbindung durchgeführt, die auch als Putzalkyl bezeichnet wird. Als Putzalkyl sind die gleichen Verbindungen be-

40 sonders geeignet, die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems verwendet wurden.

- Wenn sich der Einsatz von Aluminiumalkyl oder Lithiumalkyl als Putzalkyl erforderlich erweist, so ist es von Vorteil, das Alumi-
- 45 niumalkyl, Magnesiumalkyl oder Lithiumalkyl als Lösung in einem Kohlenwasserstoff getrennt vom Katalysatorsystem zu dosieren. Es

ist jedoch auch möglich, das Putzalkyl zusammen mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zu dosieren.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem hat sich weiterhin als
5 Wasserstoff-regelbar erwiesen, d.h. durch Zugabe von Wasserstoff
lässt sich das Molekulargewicht der durch das erfindungsgemäße
Katalysatorsystem erhältlichen Polymere senken. Bei genügend
Wasserstoffzugabe werden Wachse erhalten, wobei die erforderliche
Wasserstoffkonzentration auch von der Art der verwendeten Poly-
10 merisationsanlage abhängt. Ein Verfahren zur Polymerisation von
Olefinen mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem in Gegenwart
von Wasserstoff als Regler ist ebenfalls Gegenstand der vorlie-
genden Erfindung.

15 Arbeitsbeispiel:

Wenn nicht besonders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Aus-
schluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung von Standard-
Schlenk-Techniken durchgeführt. Geräte und Chemikalien waren ent-
20 sprechend vorbereitet. Die verwendeten Fe-Komplexe können z.B.
wie in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 849 und *J. Am. Chem.
Soc.* 1998, 120, 4049 oder in DE 199 39 415.6 beschrieben herge-
stellt werden. Das Borat $[\text{PhNH}(\text{CH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ist kommerziell
erhältlich, beispielsweise bei Fa. Albemarle.
25 Die Polymerviskosität wurde nach ISO 1628-3 bestimmt.

Polymerisation:

Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 7 mg (0,013 mmol) [2,6-Dia-
30 cetylpyridin-bis-(2-methyl-5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]- FeCl_2 und
12 mg (0,015 mmol) *N,N*-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluor-
phenylborat in 50 ml Toluol auf 80 °C erwärmt und dann 30 min bei
80 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.
Von der erhaltenen Lösung wurden 12 ml (= 1,68 mg Fe-Komplex) in
35 einen 1-l-Stahlautoklaven überführt, in den 400 ml Toluol und 250
mg Aluminiumtriethyl (als 2 M Lösung in Heptan) vorgelegt wurden.
Dann wurde eine Temperatur von 70 °C eingestellt und Ethylen bis
zu einem Druck von 40 bar aufgespresst. Nach 60 min wurde die
Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Man
40 erhielt 57 g Polyethylen als weißes Pulver (Viskosität: 2,32
dl/g); der Autoklav war belagfrei.

Vergleichsversuch:

45 Unter Rühren wurden zu 50 ml Toluol in dieser Reihenfolge zuge-
geben: 7 mg (0,013 mmol) [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-
5-iso-propylpyrrol-1-ylimin)]- FeCl_2 , 250 mg Triethylaluminium (als

30

2 M Lösung in Heptan) und 12 mg (0,015 mmol) *N,N*-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat. Dieses Gemisch wurde auf 80 °C erwärmt und dann 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Von der erhaltenen Lösung wurden 12 ml (= 1,68 mg Fe-Komplex) in einen 1-L- Stahlautoklaven überführt, in den 400 ml Toluol und 125 mg Aluminiumtriethyl (als 2 M Lösung in Heptan) vorgelegt wurden. Dann wurde eine Temperatur von 70 °C eingestellt und Ethylen bis zu einem Druck von 40 bar aufgepresst. Es war keine Aufnahme von Ethylen festzustellen. Nach 90 min konnte kein Polymer im Autoklaven gefunden werden.

15

20

25

30

35

40

45

32

R⁸ bis R¹⁰ sind unabhängig voneinander sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff oder unsubstituiertem oder substituiertem C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl;

5

vorlegt, dann einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c zugibt

	$[(L-H)]^+[(M')Q^1Q^2Q^3Q^4]^-$	II a
10	$[(CAr_3)]^+[(M')Q^1Q^2Q^3Q^4]^-$	II b
	$[(M')Q^1Q^2Q^3]$	II c

wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

15	$[L-H]^+$	eine Brønsted-Säure, wobei L eine elektroneutrale Lewis-Base ist,
	M'	ein Element der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente,
20	Q ¹ bis Q ⁴	sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Hydrid, unsubstituiertem oder substituiertem C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl oder Halogenid mit der Maßgabe, dass höchstens zwei Reste Q ¹ und Q ² Halogenid sind;
25	Ar	sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C ₆ -C ₁₄ -Aryl, und schließlich ein Alkylierungsmittel, ausgewählt aus LiR ¹¹ , MgR ¹¹ R ¹² oder AlR ¹² R ¹³ R ¹⁴ , hinzugefügt, wobei
30	R ¹¹ bis R ¹⁴	sind unabhängig voneinander ausgewählt aus unsubstituiertem oder substituiertem C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₅ -Aralkyl oder C ₆ -C ₁₄ -Aryl.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M in den allgemeinen Formeln I a und I b Fe ist.

35 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass A, Nu¹ und Nu² in der allgemeinen Formel I a N ist.

40 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Nu¹ und Nu² in der allgemeinen Formel I b jeweils N und A' S ist.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M' in den Formeln II a bis II c B oder Al bedeutet.

45

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L ein tertiäres Amin ist.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass L ausgewählt ist aus Tri-*n*-butylamin, *N,N*-Dimethylanilin oder *N,N*-Dimethylbenzylamin.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reste Ar Phenyl sind.
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen molekular definierten Aktivator der allgemeinen Formeln II a bis c verwendet, in dem Q¹ bis Q⁴ gleich sind und ausgewählt werden aus Pentafluorphenyl oder 3,5-bis-(Trifluormethyl)phenyl oder ortho-Perfluorbiphenyl.
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkylierungsmittel um Aluminiumalkyle handelt, ausgewählt aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-*n*-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-*n*-butylaluminium, Triisobutylaluminium und Tri-*n*-hexylaluminium.
11. Katalysatorsystem, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
12. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung eines Katalysatorsystems nach Anspruch 11.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler polymerisiert.

35

40

45