



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 974 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 17/00

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 F / 341 140 4  
(31) 2053/89-0

(22) 30.05.90  
(32) 01.06.89

(44) 30.01.92  
(33) CH

(71) siehe (73)

(72) Desobry, Vincent, Dr., FR

(73) CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel, CH

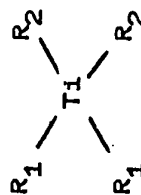
(74) Hübner, Neumann, Rudwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

## (54) Verfahren zur Herstellung von Titanocenen mit o,o'-Difluoraryligen

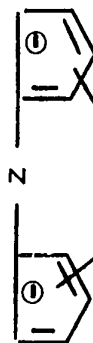
(55) Titanocene-Herstellung; Photoinitiatoren;  
Photopolymerisation; Verbindungen, ethylenisch  
ungesättigt

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I, worin  $R_1$  unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy,  $C_2-C_{18}$ -Alkenyl,  $C_5-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_7-C_{16}$ -Aralkyl,  $-Si(R_3)_4$ ,  $-Ge(R_3)_4$  oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup>, Indenyl<sup>⊖</sup> oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl<sup>⊖</sup> bedeutet oder beide  $R_1$  zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten, worin  $Z = -(CH_2)_m-$  mit  $m = 1, 2$  oder  $3$ , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes  $C_2-C_{12}$ -Alkyliden,  $-Si(R_3)_2-$  oder  $-Si(R_3)_2-O-Si(R_3)_2-$  bedeutet und  $R_3$   $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl bedeutet, und  $R_2$  einen sechsgliedrigen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in beiden Orthopositionen zur Ti-C-Bindung mit Fluor substituiert ist und der außerdem noch weitere Substituenten haben kann, geschieht durch Zugabe von bestimmten Lithiumamiden zu einem Gemisch von  $(R_1)_2TiX_2$  ( $X =$  Halogen) und  $HR_2$  bei  $-30^\circ C$  bis  $+25^\circ C$ . Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet. Formeln I und II

I



II



## Patentansprüche:

## 1. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I,



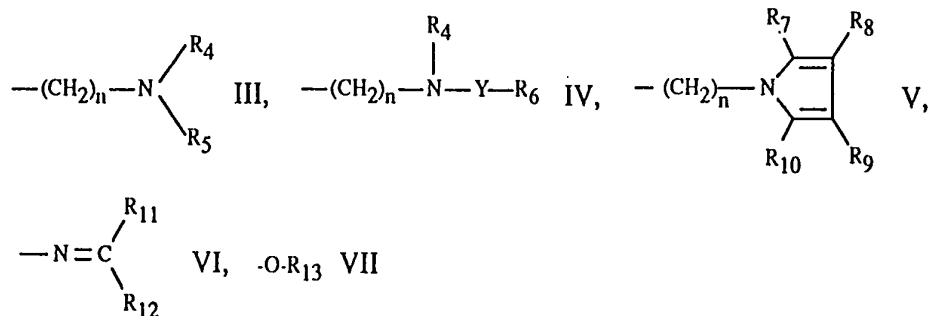
worin  $R_1$  unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkyl,  $-\text{Si}(\text{R}_3)_4$ ,  $-\text{Ge}(\text{R}_3)_4$  oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl $^\ominus$ , Indenyl $^\ominus$  oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl $^\ominus$  bedeutet oder beide  $R_1$  zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,



worin  $Z-(\text{CH}_2)_m-$  mit  $m = 1, 2$  oder  $3$ , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkyliden,  $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$  oder  $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$  bedeutet und

$R_3$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl bedeutet,

$R_2$  einen sechsgliedrigen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in beiden Orthopositionen zur Ti-C-Bindung mit Fluor substituiert ist und der außerdem durch weitere Fluoratome, durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder durch eine der Gruppen III bis VII substituiert sein kann,



worin  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet,

$R_4$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_4$ - $C_{20}$ -Cycloalkylalkyl,  $C_4$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkyl,  $C_5$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkylalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkaryl,  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkaralkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkoxyalkyl, Tetrahydrofurfuryl oder einen Rest  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{C}_1$ - $C_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1-20$  bedeutet,  $R_5$  eine der für  $R_4$  gegebenen Bedeutungen hat oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $C_3$ - $C_8$ -Alkylen bedeuten, das durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{N}(\text{R}_{14})-$  unterbrochen sein kann, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$  bedeuten,

$\text{Y}$   $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CS}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CON}(\text{R}_{14})-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{14})-$  oder  $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$  bedeutet,

$R_6$   $C_4$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkaryl,  $C_4$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_{20}$ -Cycloalkylalkyl,  $C_5$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkylalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkaryl oder  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkarylalkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylthio oder Halogen substituiert sein können, oder  $R_6$  und  $R_4$  zusammen  $C_4$ - $C_8$ -Alkylen bedeuten, das durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{N}(\text{R}_{14})$  unterbrochen sein kann, mit der Bedingung, daß das zu  $\text{Y}$  benachbarte C-Atom von  $R_6$  kein H-Atom trägt, wenn  $\text{Y} -\text{CO}-$ ,  $-\text{CS}-$  oder  $-\text{SO}_2-$  ist,

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch  $C_2$ - $C_8$ -Dialkylamino, Bis[2-( $C_1$ - $C_4$ -alkoxy)-ethyl]amino, Morpholino, Piperidino,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}_1$ - $C_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1-20$ , 1,3-Dioxolan-2-yl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylthio oder Halogen substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_5$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl oder  $C_7$ - $C_{12}$ -Alkylphenyl bedeuten, oder 2-Furyl oder  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$  bedeuten,

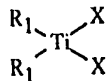
$R_{11}$  unsubstituiertes oder durch Halogen,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy oder  $C_2$ - $C_8$ -Dialkylamino substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy,  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}_1$ - $C_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1-20$ ,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylthio,  $C_2$ - $C_8$ -Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkaryl oder  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkarylalkyl bedeutet,

$R_{12}$  Wasserstoff ist oder eine der für  $R_{11}$  gegebenen Bedeutungen hat,

$R_{13}$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_5$ -Alkenyl, Glycidyl,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{C}_1$ - $C_{12}$ -Alkyl mit

p = 1-20, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylalkyl bedeutet, wobei die Arylreste durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiert sein können, oder R<sub>13</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Sn(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder 2-Tetrahydropyranyl bedeutet und

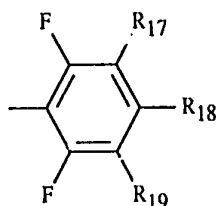
R<sub>14</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VIII,



VIII,

worin X Cl, Br oder J bedeutet, mit LiR<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von 1 Mol-Äquivalent der Verbindung der Formel VIII und 2 Mol-Äquivalenten einer Verbindung HR<sub>2</sub> mit 2 bis 2,5 Mol-Äquivalenten eines Lithiumamides bei -30°C bis +25°C in einem inerten Lösungsmittel umsetzt, wobei das Lithiumamid eine Verbindung der Formel LiN(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>) ist, worin R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander in 1-Stellung verzweigtes Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> zusammen mit dem N-Atom ein 2,5-dialkyliertes Pyrrolidin oder ein 2,6-dialkyliertes oder 2,2,6,6-tetraalkyliertes Piperidin bedeutet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol-Äquivalent der Verbindung der Formel VIII 2,0 bis 2,2 Mol-Äquivalente des Lithiumamides verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei -20°C bis +25°C ausführt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels ausführt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Gemisch von polaren und unpolaren Lösungsmitteln ausführt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel VIII verwendet, worin X Chlor ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumamid Lithium-diisopropylamid, Lithium-cyclohexyl-isopropylamid, Lithium-dicyclohexylamid oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid verwendet.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumamid Lithium-diisopropylamid verwendet.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>1</sub> Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup> oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup> bedeutet.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>1</sub> Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup> oder Methylcyclopentadienyl<sup>⊖</sup> bedeutet.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>2</sub> ein einwertiger Rest der Formel IX ist,



IX,

worin R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel III-VII bedeuten.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel IX R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Methyl bedeuten.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel IX R<sub>17</sub> oder R<sub>18</sub> eine Gruppe der Formel III-VII ist und die anderen Reste R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> Wasserstoff oder Fluor bedeuten.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>17</sub> oder R<sub>18</sub> eine Gruppe der Formel III-VII ist, worin n 0 oder 1 ist,  
R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, Cycloalkyl, Cyclohexylmethyl oder eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl mit p = 1-5 bedeutet,  
R<sub>5</sub> eine der für R<sub>4</sub> gegebenen Bedeutungen hat oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R<sub>14</sub>)- unterbrochen sein kann, wobei R<sub>14</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet,

Y  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$  oder  $-\text{COO}-$  bedeutet,

$R_6$   $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  oder  $\text{Cl}$  substituiertes Phenyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Halogenalkyl bedeutet oder  $R_6$  und  $R_4$  zusammen  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ -Alkylen bedeuten, mit der Bedingung, daß das zu Y benachbarte C-Atom von  $R_6$  kein H-Atom trägt,

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxyalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkenyl, Phenyl oder 2-Furyl bedeuten,

$R_{11}$  unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl bedeutet,

$R_{12}$  Wasserstoff ist und

$R_{13}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{14}$ -Alkyl,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p$ - $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1-20$ , Phenyl, Benzyl, 2-Tetrahydropyranlyl oder  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  bedeutet.

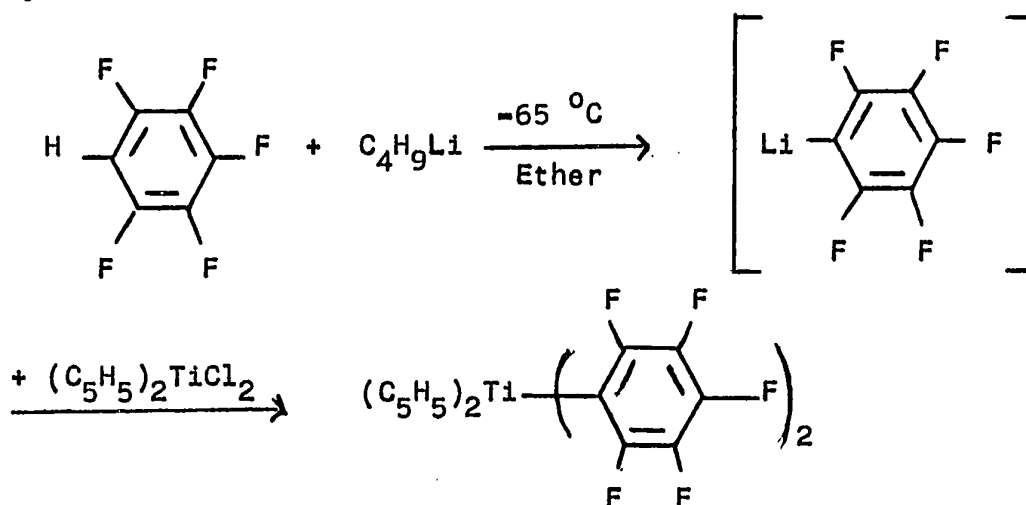
15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel IX  $R_{17}$  eine Gruppe der Formel III-VII ist und  $R_{18}$  und  $R_{19}$  Wasserstoff sind.
16. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel IX  $R_{18}$  eine Gruppe der Formel III-VII ist und  $R_{17}$  und  $R_{19}$  Fluor sind.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Titanocenen mit  $o,o'$ -Difluoraryligen, die als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet werden.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Titanocene mit polyfluorierten Arylliganden herzustellen aus den entsprechenden fluorierten Aryllithium-Verbindungen und einem Titanocendihalogenid. Die Aryllithium-Verbindung kann – ohne isoliert zu werden – aus dem entsprechenden Polyfluorbenzol und Butyllithium hergestellt werden, wobei ein Wasserstoffatom, das in Nachbarstellung zu zwei Fluoratomen steht, durch Lithium ersetzt wird. Tamborski et al., J. Organomet. Chem. 4 (1965), 446-454 haben diese Reaktionsfolge an Hand der Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan gezeigt:



Die Bildung des Pentafluorphenyllithium muß bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen, da diese Verbindung bei Raumtemperatur instabil ist und sich bereits bei  $-10^\circ\text{C}$  rasch zersetzt, wie bereits Coe et al., J. Chem. Soc. 1962, 3227, gezeigt haben.

Eine Reaktion bei so niedrigen Temperaturen bedeutet für eine industrielle Anwendung einen hohen Energiebedarf für die Kühlung des Reaktionsmediums. Es wurde jedoch nunmehr gefunden, daß die Reaktion bzw. Reaktionsfolge bei wesentlich höheren Temperaturen ausgeführt werden kann, wenn man die Metallierung des Polyfluorarens mit einem Lithiumamid durchführt und in Anwesenheit des Reaktionspartners Titanocendihalogenid. Dies ist überraschend, da man unter diesen Bedingungen eine Amidierung des Titanocens erwartet. Die Reaktion erwies sich anwendbar auf eine Vielzahl von Fluorarenen, sofern diese mindestens 2 Fluoratome in 1,3-Stellung besitzen. Die Metallierung erfolgt dann in der 2-Stellung. In den übrigen Positionen des Arens können Wasserstoff, Alkyl oder Fluor stehen oder solche funktionelle Gruppen, die mit dem Lithiumamid oder dem Lithiumaren nicht reagieren.

#### Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung wird ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Verfahren zur Herstellung von Titanocenen bereitgestellt.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Titanocenen zur Verfügung zu stellen. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I,



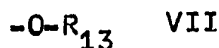
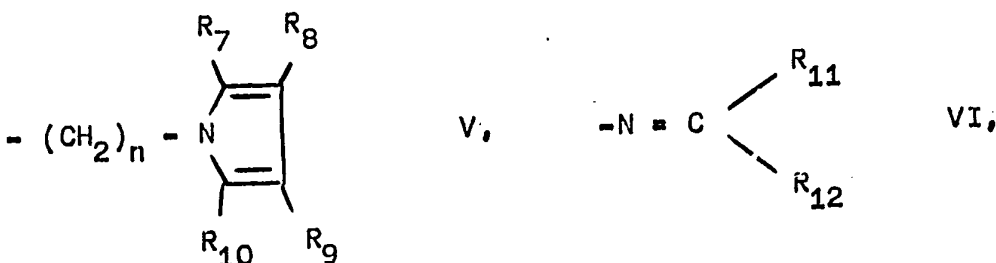
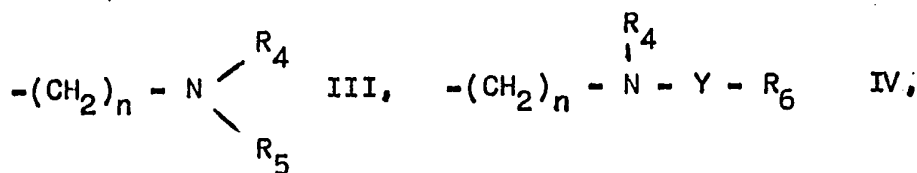
worin  $R_1$  unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{18}$ -Aralkyl,  $-Si(R_3)_3$ ,  $-Ge(R_3)_3$  oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup>, Indenyl<sup>⊖</sup> oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl<sup>⊖</sup> bedeutet oder beide  $R_1$  zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,



worin  $Z = (CH_2)_m$  mit  $m = 1, 2$  oder  $3$ , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkyliden,  $-Si(R_3)_2$ - oder  $-Si(R_3)_2$ -O- $-Si(R_3)_2$ - bedeutet und

$R_3$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl bedeutet,

$R_2$  einen sechsgliedrigen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in beiden Orthopositionen zur Ti-C-Bindung mit Fluor substituiert ist und der außerdem durch weitere Fluoratome, durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder durch eine der Gruppen III bis VII substituiert sein kann,



worin  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet,

$R_4$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_4$ - $C_{20}$ -Cycloalkylalkyl,  $C_4$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkyl,  $C_5$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkylalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkaryl,  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkaralkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkoxyalkyl, Tetrahydrofurfuryl oder einen Rest  $-(CH_2CH_2O)_p$ - $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1$  bis 20 bedeutet,

$R_5$  eine der für  $R_4$  gegebenen Bedeutungen hat oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $C_3$ - $C_8$ -Alkylen bedeuten, das durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-N(R_{14})-$  unterbrochen sein kann, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $-Si(R_3)_2-CH_2CH_2-Si(R_3)_2-$  bedeuten,

$Y$   $-CO-$ ,  $-CS-$ ,  $-COO-$ ,  $-CON(R_{14})-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO_2N(R_{14})-$  oder  $-Si(R_3)_2-$  bedeutet,

$R_8$   $C_4$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkaryl,  $C_4$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_{20}$ -Cycloalkylalkyl,  $C_5$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Alkylcycloalkylalkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkyl oder  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkarylalkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylthio oder Halogen substituiert sein können, oder  $R_8$  und  $R_4$  zusammen  $C_4$ - $C_8$ -Alkylen bedeuten, das durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-N(R_{14})-$  unterbrochen sein kann, mit der Bedingung, daß das zu  $Y$  benachbarte C-Atom von  $R_6$  kein H-Atom trägt, wenn  $Y = -CO-$ ,  $-CS-$  oder  $-SO_2-$  ist,

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch  $C_2$ - $C_8$ -Dialkylamino, Bis[2-( $C_1$ - $C_4$ -alkoxy)ethyl]amino, Morpholino, Piperidino,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $-(OCH_2CH_2)_p$ -O- $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1$ -20, 1,3-Dioxolan-2-yl,

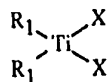
$C_1$ - $C_{12}$ -Alkylthio oder Halogen substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_5$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl oder  $C_7$ - $C_{12}$ -Alkylphenyl bedeuten, oder 2-Furyl oder  $-Si(R_3)_3$  bedeuten,

R<sub>11</sub> unsubstituiertes oder durch Halogen, C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl mit p = 1-20, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylalkyl bedeutet,

R<sub>12</sub> Wasserstoff ist oder eine der für R<sub>11</sub> gegebenen Bedeutungen hat,

R<sub>13</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl, Glycidyl, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl mit p = 1-20, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkaryl, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylalkyl bedeutet, wobei die Arylreste durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiert sein können, oder R<sub>13</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Sn(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder 2-Tetrahydropyranyl bedeutet und

R<sub>14</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VIII,



VIII,

worin X Cl, Br oder J bedeutet, mit LiR<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von 1 Mol-Äquivalent der Verbindung der Formel VIII und 2 Mol-Äquivalenten einer Verbindung HR<sub>2</sub> mit 2 bis 2,5 Mol-Äquivalenten eines Lithiumamides bei -30°C bis +25°C in einem inerten Lösungsmittel umsetzt,

wobei das Lithiumamid eine Verbindung der Formel LiN(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>) ist, worin R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander in 1-Stellung verzweigtes Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> zusammen mit dem N-Atom ein 2,5-dialkyliertes Pyrrolidin oder ein 2,6-dialkyliertes oder 2,2,6,6-tetraalkyliertes Piperidin bedeutet.

Die Reaktion wird vorzugsweise bei -20°C bis +25°C; insbesondere bei -15°C bis 0°C ausgeführt.

Vorzugsweise verwendet man pro Mol-Äquivalent der Verbindung der Formel VIII 2,0 bis 2,2 Mol-Äquivalente des Lithiumamides.

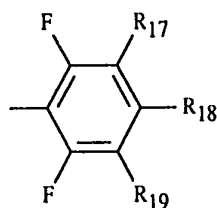
Wie bei allen Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen sollen die verwendeten Lösungsmittel trocken sein, und es empfiehlt sich die Verwendung eines Schutzgases, z. B. Stickstoff oder Argon. Zur Beschleunigung der Reaktion und zur Erhöhung der Ausbeute arbeitet man vorzugsweise in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, vor allem in Gemischen von polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Verwendbare unpolare Lösungsmittel sind vor allem Kohlenwasserstoffe, wie Alkane, Cyclohexan, Benzol oder Toluol. Verwendbare polare Lösungsmittel sind vor allem Ether, wie z. B. Diethyl- oder Diisopropylether, tert. Butyl-methylether, Anisol, Ethylenglykol- oder Diethylenglykol-dialkylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, aber auch voll alkylierte Amide, wie z. B. Tetramethylharnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N,N'-Dimethylimidazolidinon-2. Besonders geeignet sind Gemische von Toluol und Tetrahydrofuran oder Hexan und Tetrahydrofuran im annähernden Volumenverhältnis von 1:1.

Die Lithiumamide LiN(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>) können z. B. durch Umsetzung des entsprechenden sekundären Amins HN(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>) mit Butyllithium oder mit Lithiummetall in Gegenwart von Naphthalin oder Styrol hergestellt werden, siehe V. S. Höllkopf in Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/1, Seite 98, G. Thieme-Verlag 1970. Einzelne Lithium-Lithiumamide auch in situ in der Reaktionsmischung des erfindungsgemäßen Verfahrens, vorteilhaft vor der Zugabe der bzw. zu den Edukten I und VIII, aus den vorstehend genannten Komponenten herstellen. Siehe dazu auch Beispiel 1.

Bevorzugt verwendet man als Lithiumamid das Lithium-diisopropylamid, -cyclohexyl-isopropylamid, -dicyclohexylamid und -2,2,6,6-tetramethylpiperidid, insbesondere das Lithium-diisopropylamid.

Als Verbindung der Formel VIII verwendet man vorzugsweise eine solche, worin X Chlor ist. Bevorzugt verwendet man eine Verbindung der Formel VIII, worin R<sub>1</sub> Cyclopentadienyl<sup>o</sup> oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl<sup>o</sup> bedeutet, insbesondere Cyclopentadienyl<sup>o</sup> oder Methylcyclopentadienyl<sup>o</sup>. Beispiele für Verbindungen der Formel VIII sind Dicyclopentadienyltitandichlorid und Di(methylcyclopentadienyl)titandichlorid.

Als Verbindung HR<sub>2</sub> verwendet man bevorzugt eine solche, worin R<sub>2</sub> ein einwertiger Rest der Formel IX ist,



IX,

worin R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel III bis VII bedeuten. Hierzu gehören solche Verbindungen HR<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> ein Rest der Formel IX ist, worin R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> unabhängig voneinander H, F oder CH<sub>3</sub> bedeuten. Beispiele hierfür sind 1,3-Difluorbenzol, 1,3,4-Trifluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, Pentafluorbenzol oder 2,4-Difluortoluol.

Eine andere Gruppe von Verbindungen HR<sub>2</sub> sind solche, worin R<sub>2</sub> ein Rest der Formel IX ist, worin R<sub>17</sub> oder R<sub>18</sub> eine Gruppe der Formel III bis VII ist die anderen Reste R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> H oder F bedeuten.

Unter diesen Verbindungen HR<sub>2</sub> sind solche bevorzugt, worin R<sub>17</sub> oder R<sub>18</sub> eine Gruppe der Formel III bis VII ist, worin n 0 oder 1 ist, insbesondere 0 ist.

R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, Cycloalkyl, Cyclohexylmethyl oder eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl mit p = 1-5 bedeutet,

R<sub>5</sub> eine der für R<sub>4</sub> gegebenen Bedeutungen hat oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R<sub>14</sub>)- unterbrochen sein kann, wobei R<sub>14</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet,

Y -CO-, -SO<sub>2</sub>- oder -COO- bedeutet,

R<sub>6</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder durch CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O oder Cl substituiertes Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl bedeutet oder R<sub>6</sub> und R<sub>4</sub> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten, mit der Bedingung, daß das zu Y benachbarte C-Atom von R<sub>6</sub> kein H-Atom trägt,

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Phenyl oder 2-Furyl bedeuten,

R<sub>11</sub> unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl bedeutet, R<sub>12</sub> Wasserstoff ist und

R<sub>13</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl mit p = 1-20, Phenyl, Benzyl, 2-Tetrahydropyryl oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bedeutet. Bevorzugt verwendet man Verbindungen HR<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> ein Rest der Formel IX ist, worin entweder R<sub>17</sub> eine Gruppe der Formel III-VII ist und R<sub>18</sub> und R<sub>19</sub> Wasserstoff sind, oder worin R<sub>18</sub> eine Gruppe der Formel III-VII ist und R<sub>17</sub> und R<sub>19</sub> Fluor sind.

Beispiele solcher Verbindungen HR<sub>2</sub> sind:

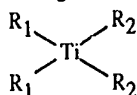
1,2,4,5-Tetrafluor-3-(dimethylamino)-benzol  
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-morpholinobenzol  
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-decyloxybenzol  
 1,3-Difluor-4-(dimethylaminomethyl)-benzol  
 1,3-Difluor-4-decyloxybenzol  
 1,3-Difluor-4-ethoxybenzol  
 1,3-Difluor-4-(2-ethoxy)ethoxybenzol  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-hexyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbuttersäureamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-isopropyl-benzamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-(3-phenylpropyl)-pivalinamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-hexyl-pivalinamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-hexyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylvalerianamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-butyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylvalerianamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-ethyl-propionamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-ethyl-isobuttersäureamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-cyclohexyl-benzamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-butyl-p-toluolsulfonamid  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-3,3-dimethylazetidin-2-on  
 N-(2,4-Difluorphenyl)-pyrrol  
 N-(2,4-Difluorbenzyl)-pyrrol  
 1-(2,4-Difluorphenyl)-2,5-dimethylpyrrol  
 1-(2,4-Difluorphenyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1,2,5-azadisilolidin  
 1-[(2,4-Difluorphenyl)methyl]-2,2,5,5-tetramethyl-1,2,5-azadisilolidin  
 N-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-pyrrol  
 N-(2,3,5,6-Tetrafluorbenzyl)-pyrrol  
 N-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-N-hexyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylvalerianamid  
 N-(3,5-Difluorphenyl)-pyrrol  
 N-Benzal-2,4-difluoranilin  
 N-(4-Methylbenzal)-2,4-difluoranilin  
 N-(4-Methoxybenzal)-2,4-difluoranilin  
 1,3-Difluor-4-butoxybenzol  
 1,3-Difluor-4-(trimethylsiloxy)-benzol  
 1,3-Difluor-4-(2-tetrahydropyryl)-benzol  
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-ethoxybenzol  
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-dodecyloxybenzol  
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-[2-(2-butoxy)-ethoxy]-ethoxybenzol  
 1-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-2,5-dimethylpyrrol

Die Herstellung der Azomethin-Edukte ist dem Fachmann geläufig und in zahlreichen Lehrbüchern der Organischen Chemie beschrieben. So lassen sich die Azomethin-Edukte der vorliegenden Erfindung beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden primären Amine mit Aldehyden herstellen.

Zur Ausführung des Verfahrens ist es vorteilhaft, eine Lösung des Lithiumamides zu einer Suspension oder Lösung der Verbindung der Formel VIII und der Verbindung HR<sub>2</sub> unter Kühlung und unter Rühren zuzutropfen. Die Reaktion verläuft rasch und kann durch analytische Bestimmung des Lithiumamides oder der Edukte verfolgt werden.

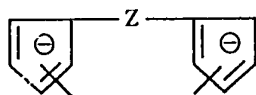
Zur Abtrennung des gebildeten Lithiumhalogenides LiX kann man das Reaktionsgemisch auf Wasser gießen und mit einem organischen Lösungsmittel extrahieren. Oder man dampft das Reaktionsgemisch teilweise oder ganz ein und extrahiert den Rückstand mit einem organischen Lösungsmittel, in dem LiX unlöslich ist, beispielsweise mit Dichlormethan. Das durch Eindampfen der organischen Lösung erhaltene Rohprodukt kann durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden. Die Produkte der Formel I sind orangerot gefärbte Verbindungen, die bei Raumtemperatur unter Ausschluß von kurzweiligem Licht beständig sind. Sie können als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet werden. Ein Teil dieser Titanocene der Formel I sind bekannte Verbindungen und sind z. B. in den EP-A-122 223, 255 486 und 256 981 beschrieben. Ein Teil der Produkte sind neue Verbindungen.

Neue Verbindungen und damit ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I,



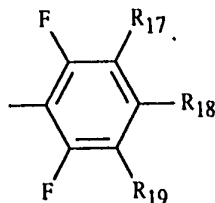
I,

worin R<sub>1</sub> unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aralkyl, -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Ge(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup>, Indenyl<sup>⊖</sup> oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenylyl<sup>⊖</sup> bedeutet oder beide R<sub>1</sub> zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,



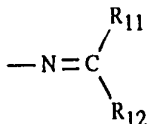
II,

worin  $Z-(CH_2)_m-$  mit  $m = 1, 2$  oder  $3$ , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes  $C_2-C_{12}$ -Alkyliden,  $-Si(R_3)_2-$  oder  $-Si(R_3)_2-O-Si(R_3)_2-$  bedeutet und  $R_3 C_2-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl bedeutet,  $R_2$  eine Gruppe der Formel IX ist,



IX,

worin  $R_{17}$  und  $R_{18}$  eine Gruppe der Formel VI bedeutet,



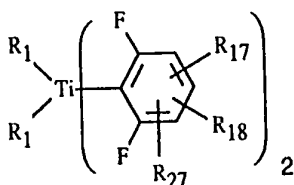
VI,

worin  $R_{11}$  unsubstituiertes oder durch Halogen,  $C_1-C_{12}$ -Alkoxy oder  $C_2-C_8$ -Dialkylamino substituiertes  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $C_1-C_8$ -Alkoxy,  $-(OCH_2CH_2)_p-O-C_1-C_{12}$ -Alkyl mit  $p = 1-20$ ,  $C_1-C_8$ -Alkylthio,  $C_2-C_8$ -Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes  $C_6-C_{14}$ -Aryl,  $C_7-C_{20}$ -Aralkyl,  $C_7-C_{20}$ -Alkaryl, oder  $C_8-C_{20}$ -Alkarylalkyl bedeutet und  $R_{12}$  Wasserstoff ist oder eine der für  $R_{11}$  gegebenen Bedeutungen hat, und die anderen Reste  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  und  $R_{19}$  Wasserstoff oder Fluor bedeuten.

Unter diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, worin  $R_1$  Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup> oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup> ist, insbesondere worin  $R_1$  Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup> ist.

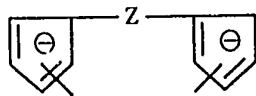
Bevorzugt sind weiterhin solche Verbindungen der Formel I, worin  $R_2$  eine Gruppe der Formel IX ist, worin  $R_{17}$  eine Gruppe der Formel VI ist und  $R_{18}$  und  $R_{19}$  Wasserstoff sind. Darunter sind solche Verbindungen bevorzugt, worin  $R_{11}$  unsubstituiertes oder durch  $C_1-C_{12}$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder 2-Furyl bedeutet und  $R_{12}$  Wasserstoff ist.

Diese Verbindungen können als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet werden. Detaillierte Angaben über die Verwendung von Titanocenen als Photoinitiatoren können der EP-A-0 312 894 entnommen werden. Die neuen Verbindungen der Formel I können analog verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Titanocene stellen weiterhin wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Titanocenen mit fluorierten Aminoarylliganden dar, welche sich nicht auf direktem Wege herstellen lassen. Die Gruppe der Formel VI läßt sich durch saure Hydrolyse in die  $NH_2$ -Gruppe verwandeln, ohne daß eine hydrolytische Spaltung der Titan-Kohlenstoff-Bindung eintritt. Nachfolgeprodukte des Bis(cyclopentadienyl)-bis-(2,β-difluor-3-aminophenyl)-titans werden in der EP-A-0 318 894 in großer Zahl beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel X



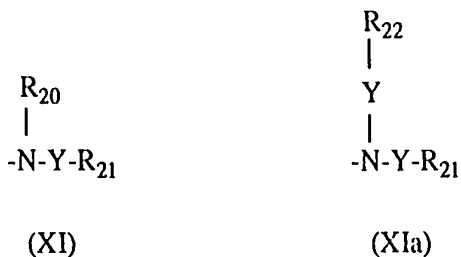
X),

worin  $R_1$  unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_2-C_{18}$ -Alkenyl,  $C_5-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_7-C_{16}$ -Aralkyl,  $-Si(R_3)_3$ ,  $-Ge(R_3)_3$  oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl<sup>⊖</sup>, Indenyl<sup>⊖</sup> oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl<sup>⊖</sup> bedeutet oder beide  $R_1$  zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,

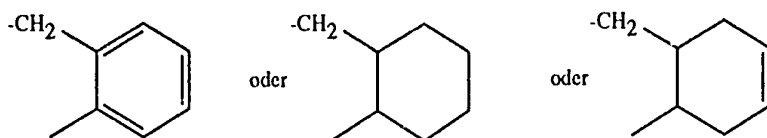


II,

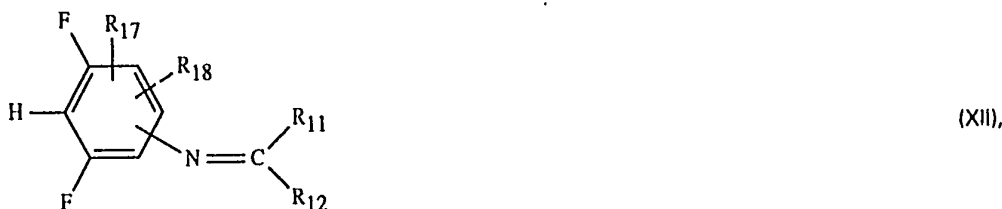
worin  $Z-(CH_2)_m-$  mit  $m = 1, 2$  oder  $3$ , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes  $C_2-C_{12}$ -Alkyliden,  $-Si(R_3)_2-$  oder  $-Si(R_3)_2-O-Si(R_3)_2-$  bedeutet und  $R_3 C_1-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl bedeutet,  $R_{17}$  und  $R_{18}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder  $C_1-C_4$ -Alkyl, und  $R_{27}-NH_2$  oder eine Gruppe der Formel XI oder XIa bedeuten



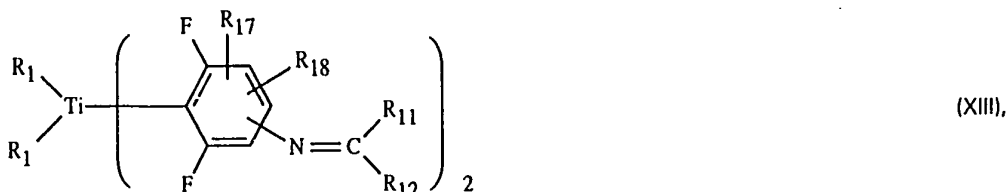
worin R<sub>20</sub> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylalkyl oder -Alkylcycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcycloalkylalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkenylalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl oder -Alkaryl, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkaralkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Trialkylsilyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylsulfonyl, 2-Tetrahydrofuranyl oder Cyano substituiert sind, R<sub>21</sub> eine der für R<sub>20</sub> gegebenen Bedeutungen hat oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, durch -CO- unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder durch -COOH oder -COOR<sub>2</sub> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist, worin R<sub>23</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aralkyl ist, und im Falle, daß Y -CO-, -CS- oder -SO<sub>2</sub>- ist, auch -NR<sub>24</sub>R<sub>25</sub> bedeuten kann, worin R<sub>24</sub> und R<sub>25</sub> unabhängig voneinander eine der für R<sub>20</sub> gegebenen Bedeutungen haben oder R<sub>24</sub> und R<sub>25</sub> zusammen C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R<sub>26</sub>)- unterbrochen werden kann, worin R<sub>26</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanoyl bedeutet, oder R<sub>20</sub> und R<sub>21</sub> zusammen lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Allyloxy oder -NR<sub>24</sub>R<sub>25</sub> substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel



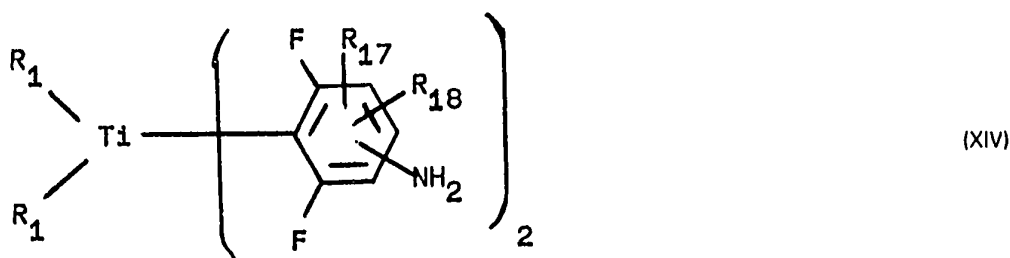
bedeuten, oder -Y-R<sub>21</sub> für R<sub>20</sub> mit Ausnahme von Wasserstoff steht Y eine Gruppe -CO-, -CS-, -COO-, -SO<sub>2</sub>- oder -Si(R<sub>23</sub>)<sub>2</sub>- bedeutet, worin R<sub>23</sub> die zuvor gegebene Bedeutung hat, R<sub>22</sub> eine der für R<sub>21</sub> gegebenen Bedeutungen hat oder R<sub>22</sub> und R<sub>21</sub> zusammen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkandiyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkendiyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arendiyl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkandiyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkendiyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkadiendiyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Bicycloalkandiyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Bicycloalkendiyl oder durch -O-, -S- oder -N(R<sub>26</sub>)- unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl substituiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol-Äquivalent einer Verbindung der Formel (R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub>, worin R<sub>1</sub> die oben angegebene Bedeutung hat und X Cl, Br oder J bedeutet, und 2 Mol-Äquivalente eines Azomethins der Formel XII



worin R<sub>11</sub> unsubstituiertes oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl mit p = 1-20, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylalkyl bedeutet, R<sub>12</sub> Wasserstoff ist oder eine der für R<sub>11</sub> gegebenen Bedeutungen hat, mit 2 bis 2,5 Mol-Äquivalenten eines Lithiumamides der Formel LiN(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>), worin R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> wie in Anspruch 1 definiert sind, bei -30°C bis 25°C in einem inerten Lösungsmittel zu einem Titanocen der Formel XIII



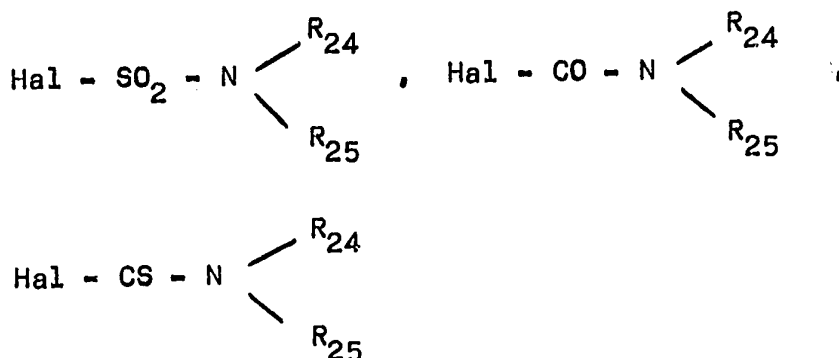
worin R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt, letzteres hydrolysiert und gegebenenfalls das so erhaltene NH<sub>2</sub>-Produkt der Formel



nach bekannten Alkylierungs- und Acylierungsmethoden in die Verbindung der Formel X überführt.

Die Titanocene der Formel X stellen wertvolle Photoinitiatoren dar. Sie und ihre Verwendung sind in der EP-A 0318839 näher beschrieben. Die Umsetzung von Verbindungen der Formel XIV zu Verbindungen der Formel X kann nach üblichen Alkylierungs- und Acylierungsmethoden erfolgen, wie sie z. B. auch in der EP-A 0318893 für die Vorprodukte der Formeln VI und VII a (siehe z. B. Seite 9, Zeile 11 bis Seite 10, Zeile 8, skizziert sind. Siehe auch das nachfolgende Beispiel 11).

Verbindungen der Formel XIV können beispielsweise durch Umsetzung mit Verbindungen der Formeln HalYR<sub>21</sub>, HalYR<sub>22</sub>, R<sub>21</sub>-N=C=O, R<sub>22</sub>-N=C=O, R<sub>21</sub>-N=C=S, R<sub>22</sub>-N=C=S, R<sub>20</sub>Hal,



Hal-Y-R<sub>21</sub>-R<sub>22</sub>-Y-Hal, worin Hal für Halogen (Cl, Br oder J) steht, zu Verbindungen der Formel X umgesetzt werden.

#### Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele erläutern das neue Verfahren und die dadurch herstellbaren Produkte weiter. Darin sind alle Temperaturen in °C angegeben. Procente und Teile beziehen sich darin sowie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis/2,6-difluor-3-(1-pyrrolyl)-phenyl/-titan

##### Methode A (Reaktion bei -10°C. Sauer-wässrige Aufarbeitung)

Zu einer Lösung von 3ml (0,02 Mol) destilliertem Diisopropylamin in 20ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) werden unter Argon als Schutzgas bei 0°C 13,1 ml einer 1,6molaren Lösung von Butyllithium in Hexan (0,02 Mol) unter Rühren zugetropft. Die entstandene Lösung wird zu einer Suspension von 2,5g (0,01 Mol) Dicyclopentadienyltitandichlorid und 3,96g (0,022 Mol) N-(2,4-Difluorphenyl)-pyrrol in 20ml THF bei -10°C unter Argon als Schutzgas innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zugetropft.

Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird die Kühlung entfernt. Wenn die entstandene Suspension Raumtemperatur erreicht hat, wird eine Lösung von 2,5g Oxalsäure in 10ml THF zugegeben. Nach Zugabe von Wasser wird mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird in Ethylacetat/Petrolether 1:4 gelöst und an einer Kieselgel- (SiO<sub>2</sub>) Säule chromatographisch gereinigt. Man erhält 4,7g (87,8% der Theorie) als orange Kristalle, die bei 160-163°C schmelzen.

##### Methode B (Reaktion bei -10°C. Sauer-ethanolische Aufarbeitung)

Zu einer Lösung von 68ml (0,48 Mol) Diisopropylamin in 145ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) werden unter N<sub>2</sub> bei 0°C 315ml einer 1,52molaren Lösung von Butyllithium in Hexan (0,48 Mol) zugetropft.

Diese Lösung wird zu einer Suspension von 56,9g (0,228 Mol) Dicyclopentadienyltitandichlorid und 81,9g (0,457 Mol) N-(2,4-Difluorphenyl)-pyrrol in 145ml THF bei -10°C innerhalb 1 1/2 h zugetropft. Anschließend wird die Kühlung entfernt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt und auf ein Gemisch von 510ml 75%igem wässrigem Ethanol und 27,4 ml Essigsäure (0,48 Mol) gegossen. Hierbei fällt das Produkt kristallin aus. Man kühlt auf 0°C, filtriert das Produkt ab und wäscht es mit 50%igem wässrigem Ethanol. Nach Trocknung im Vakuum bei 40°C erhält man 103g (84,3% der Theorie) orange Kristalle, die bei 156-160°C schmelzen.

##### Methode C (Reaktion bei -10°C. Wasserfreie Aufarbeitung)

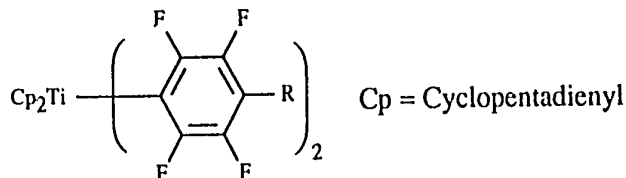
Man arbeitet wie in Methode A oder B, die Aufarbeitung erfolgt aber so: Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung wird vom LiCl abfiltriert und erneut eingedampft. Das Rohprodukt wird in Toluol und durch Zusatz von Ethanol zur Kristallisation gebracht. Man erhält das Reinprodukt vom Smp. 163-165°C in einer Ausbeute von 65,6% der Theorie. Weitere 30% werden durch Chromatographie der Mutterlauge erhalten.

**Methode D (Reaktion bei Raumtemperatur, Sauer-wässrige Aufarbeitung)**

Es wird wie bei Methode A oder B gearbeitet, jedoch erfolgt das Zutropfen der Lithiumdiisopropylamid-Lösung bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung geschieht durch Versetzen mit wässriger Essigsäure, Eindampfen der organischen Phase und Kristallisation aus Ethanol. Das Produkt wird in 80% Ausbeute erhalten und schmilzt bei 160–162°C.

**Beispiel 2**

**Herstellung von Verbindungen der Formel**



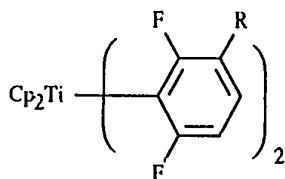
In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

R	Reaktions-temperatur	Ausbeute	Schmp.
H	-15°C	65,3%	180–187°C
F	+25°C	64,3%	216–220°C
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-20°C	75,2%	167–170°C
-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	-18°C	65,5%	92–98°C
-OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-10°C	47,1%	flüssig*

\* Elementaranalyse: Berechnet: 63,96% C 6,65% H Gefunden: 63,29% C 6,76% H

**Beispiel 3**

**Herstellung von Verbindungen der Formel**



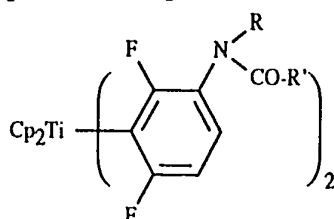
In analoger Weise zu Beispiel 1 werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

R	Reaktions-temperatur	Ausbeute	Schmp.	Methode
H	0°C	88,5%	180–185°C	A
-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-18°C	81,3%	90–95°C	A
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-10°C	66,4%	128–130°C	
	-3°C	87,8%	160–165°C	A
	-10°C	44,0%	114–116°C	A
	-18°C	61,5%	130–140°C	A
-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-10°C	73,5%	< 20°C	C

Fortsetzung

R	Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.	Methode
	-10°C	54,5%	85-93°C	A
	-10°C	48,9%	76-80°C	A

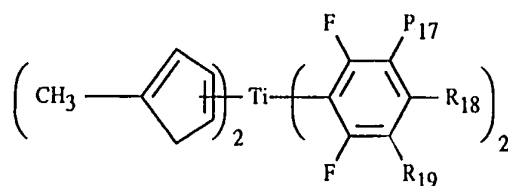
**Beispiel 4**  
Herstellung von Verbindungen der Formel



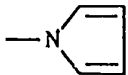
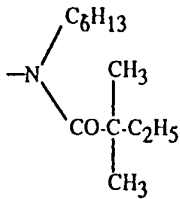
In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

R	Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.	
n-Hexyl		-18°C	84,6%	98-103°C
2-Ethylhexyl		-10°C	71,8%	80-86°C
Cyclohexylmethyl	Phenyl	-10°C	68,6%	130-140°C
n-Hexyl	p-Tolyl	-10°C	69,2%	78-88°C
n-Butyl	Phenyl	-10°C	70%	180-185°C
t-Butyl		-10°C	70,5%	95-100°C
2-Ethylhexyl		-30°C	71,7%	80-86°C
Cyclohexylmethyl		-10°C	71,2%	85-90°C
Cyclohexylmethyl		-10°C	69,9%	133-135°C
n-Hexyl		-10°C	74,7%	45-55°C

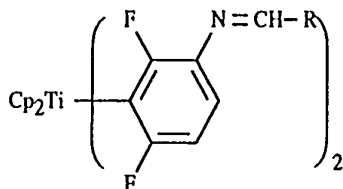
**Beispiel 5**  
Herstellung von Verbindungen der Formel



In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, werden die folgenden Verbindungen der Formel hergestellt.

R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>19</sub>	Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.
H	H	H	-10 °C	54,1%	152-158 °C
H	F	H	+10 °C	63,6%	155-165 °C
F	F	F	-20 °C	52,2%	185-193 °C
F	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	+10 °C	52%	155-160 °C
F	-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	F	-20 °C	80,2%	Öl
-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	0 °C	88,2%	85-90 °C
	H	H	0 °C	76,4%	73-83 °C
	H	H	-20 °C	75,2%	50-60 °C

**Beispiel 6**  
Herstellung von Verbindungen der Formel



In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode C, werden die Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

R	Reaktions- temperatur	Schmp.		Analyse (%)		
				C	H	N
Phenyl	-20 °C	135-145 °C	ber.	70,8	4,3	4,6
			gef.	70,8	4,7	4,2
4-Methoxyphenyl	-20 °C	117 °C (Zers.)	ber.	68,1	4,5	4,2
			gef.	68,6	4,2	3,6
4-Chlorphenyl	-20 °C	210-213 °C	ber.	63,6	3,6	4,1
			gef.	63,4	3,6	4,0
4-Methylphenyl	-20 °C	210-213 °C	ber.	71,5	4,7	4,4
			gef.	71,0	4,9	4,3
3-Nitrophenyl	-20 °C	120 °C (Zers.)	ber.	61,7	3,5	8,0
			gef.	61,7	3,5	7,8

**Beispiel 7**  
Herstellung der Azomethinderivate

N-Benzal-2,4-difluoranilin

322,8 g (2,5 Mol) 2,4-Difluoranilin, 265,3 g (2,5 Mol) Benzaldehyd und 1000 ml Toluol werden auf Rückfluß erhitzt und das entstehende Wasser mit einem Wasserabscheider bei 90-105 °C während 5 Stunden entfernt. Das Toluol wird am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt aus Hexan umkristallisiert. Es werden 516,9 g (92,5% der Theorie) N-Benzal-2,4-difluoranilin erhalten, das bei 51-52 °C schmilzt.

N-(4-Methylbenzal)-2,4-difluoranilin

Analog wird aus p-Toluylaldehyd N-(4-Methylbenzal)-2,4-difluoranilin in einer Ausbeute von 81% der Theorie erhalten. Die weißen Kristalle aus Hexan schmelzen bei 67 °C.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>2</sub>N

	C	H	N
Berechnet:	72,72%	4,79%	6,06%
Gefunden:	72,72%	4,83%	5,88%

**Beispiel 8****Hydrierung der Azomethinderivate****N-Benzyl-2,4-difluoranilin**

In einem Autoklaven werden 195,4 g (0,9 Mol) N-Benzal-2,4-difluoranilin in 900 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zusatz von 19 g Raney-Nickel und 2 g Essigsäure wird bei 60 bis 85°C und 100 bar Wasserstoffdruck hydriert. Der Endpunkt der Reaktion wird dünnschicht- oder gaschromatographisch bestimmt. Die Suspension wird filtriert und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 102°C und 3,6 mbar destilliert. Man erhält 125,6 g (64% der Theorie) einer hellgelben Flüssigkeit.

Elementaranalyse: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>2</sub>N

	C	H	N
Berechnet:	71,22%	5,06%	6,39%
Gefunden:	71,07%	5,16%	6,38%

N-(2,4-Difluorphenyl)-4-methylbenzylamin wird analog hergestellt. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 121,1 g (65% der Theorie) weiße Kristalle, die bei 42–44°C schmelzen.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>F<sub>2</sub>N

	C	H	N
Berechnet:	72,09%	5,62%	6,00%
Gefunden:	71,44%	5,63%	6,20%

**Beispiel 9****Herstellung der 2,4-Difluoranilide****N-Benzyl-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin**

In einem Rundkolben werden 17,5 g (80 mMol) N-Benzyl-2,4-difluoranilin und 16,2 g (160 mMol) Triethylamin in 100 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur langsam 11,9 g (80 mMol) 2,2-Dimethylpentansäurechlorid in 30 ml Ether zugetropft. Anschließend wird über Nacht nachgerührt. Es fällt langsam Triethylammoniumchlorid aus. Nach beendeter Reaktion wird die Suspension mit 250 ml Ether verdünnt und auf 250 ml Wasser gegossen. Mit 5%iger Salzsäurelösung wird angesäuert. Die beiden Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird zweimal mit Wasser nachgewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand, ein farbloses Öl, erstarrt beim Stehenlassen. Er schmilzt bei 55–60°C.

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>F<sub>2</sub>NO

	C	H	N
Berechnet:	72,49%	7,00%	4,23%
Gefunden:	72,39%	6,95%	4,22%

N-(4-Methylbenzyl)-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin wird analog aus N-(2,4-Difluorphenyl)-4-methylbenzylamin hergestellt. Die weißen Kristalle schmelzen bei 76–77°C.

Elementaranalyse: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>F<sub>2</sub>NO

	C	H	N
Berechnet:	73,02%	7,29%	4,05%
Gefunden:	73,07%	7,53%	4,01%

**Beispiel 10****Herstellung der Titanocene****a) Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-benzyl-2,2-dimethylpentanoylamino)-phenyl]-titan**

In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode a, wird aus N-Benzyl-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin das entsprechende Titanocen bei –10°C hergestellt. Nach der chromatographischen Reinigung über eine Kieselgelsäule erhält man ein glasartiges oranges Produkt.

Elementaranalyse: C<sub>60</sub>H<sub>64</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ti

	C	H	N
Berechnet:	71,59%	6,49%	3,34%
Gefunden:	71,40%	6,62%	2,87%

b) Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-(4-methylbenzyl)-2,2-dimethylpentanoylamino)phenyl]-titan wird analog aus N-(4-Methylbenzyl)-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin hergestellt.

Nach der Reinigung erhält man ein glasartiges oranges Produkt.

Elementaranalyse: C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ti

	C	H	N
Berechnet:	72,04%	6,74%	3,23%
Gefunden:	71,08%	7,02%	2,79%

**Beispiel 11****Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-aminophenyl)-titan ohne Isolierung der Azomethinzwischenstufe****Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-benzal-amino)phenyl]-titan**

Analog Beispiel 1, Methode A, werden bei –10°C 477,9 g (2,2 Mol) N-Benzal-2,4-difluoranilin mit 248,8 g (1,0 Mol) Titanocendichlorid zum Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-benzal-amino)phenyl]-titan umgesetzt. Wenn die entstandene gelbbraune Suspension Raumtemperatur erreicht hat, wird sie am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 3000 ml Methylenchlorid aufgenommen und über Hyflo geklärt. Das Filtrat wird erneut eingeeengt. Der Rückstand wird in 2000 ml Ethylacetat gelöst und mit 2000 ml 2 N Salzsäurelösung versetzt. Nach drei Stunden Rühren zur Hydrolyse werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit je 200 ml 2 N Salzsäurelösung extrahiert. Die

wäßrigen Phasen werden vereinigt und einmal mit 500 ml Ethylacetat gewaschen. Die Wasserphase wird mit 500 ml Ethanol versetzt und dann unter Kühlung bei 10–15°C mit 30%iger Natronlauge neutralisiert. Dann wird auf 5°C gekühlt. Die entstandene rotbraune Suspension wird filtriert und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Es werden 391,8 g (90,2% der Theorie) orangefarbene Kristalle erhalten, die über 250°C unter Zersetzung schmelzen.

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ti

	C	H	N
Berechnet:	60,84%	4,18%	6,45%
Gefunden:	60,93%	4,37%	6,19%

### Beispiel 12

#### Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

	Feststoffgehalt
150,30 g Scriptset 540 <sup>1)</sup> (30%ige Lsg. in Aceton)	45,1 g
49,30 g Trimethylolpropantriacrylat	48,3 g
6,60 g Polyethylenglykoldiacrylat	6,6 g
0,08 g Kristallviolett	

---

205,28 g  
<sup>1)</sup> Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Monsanto).

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,3% (bezogen auf den Feststoffgehalt) an Photoinitiator vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt.

Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 150µm auf 200µm Aluminiumfolie (10cm × 15cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 5-kW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, einer zweiten Testreihe 20 Sekunden und einer dritten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 120 Sekunden mit Entwickler A entwickelt und anschließend bei 60°C 15 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Entwickler A enthält 15g Natriummetasilikat · 9H<sub>2</sub>O; 0,16g KOH; 3g Polyethylenglykol 6000, 0,5g Lävulinsäure und 1000µg deionisiertes Wasser.

Tabelle 1:

Titanocen Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
	10 s	20 s	40 s	
10 a	9	12	14	
10 b	8	10	12	

### Beispiel 13

#### Photohärtung eines Monomer-Polymer-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g Sartomer SR 444 (Pentaerythritol-triacrylat) (Sartomer Company, Westchester)
10,76 g Cymel 301 Hexamethoxymethylmelamin (Cyanamid)
47,30 g Carboset 525 (Thermoplastisches Polycrylat mit Carboxylgruppen/B. F. Goodrich)
4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF)
100,00 g der obigen Mischung
0,50 g Irgalitgrün GLN
319,00 g Methylenchlorid
30,00 g Methanol
450,00 g

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,3% (bezogen auf den Feststoff) der in der folgenden Tabelle angegebenen Titanocene vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt.

Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 200µm auf 200µm Aluminiumfolie (10cm × 15cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 5-kW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, in einer zweiten Testreihe 20 Sekunden und in einer dritten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit Entwickler A entwickelt und anschließend bei 60°C 15 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten

Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 2:**

Titanocen Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
	10 s	20 s	40 s	
10 a	9	12	15	
10 b	7	10	13	