

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003008

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003008

22 Ingediend: 03.05.96

51 Int.Cl.⁶

C07C211/25, C07F9/50, C07F7/28,
C07C43/162, C07C211/28,
C07C321/00, C07C391/00,
C07C395/00, C07D245/02,
C07C217/08, C07F7/10, C08F4/54,
C08F4/60, C08F10/00, C07C13/15,
C07C13/28, C08G61/04

41 Ingeschreven:
06.11.97

47 Dagtekening:
06.11.97

45 Uitgegeven:
05.01.98 I.E. 98/01

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

72 Uitvinder(s):
Gerardus Johannes Maria Gruter te Maastricht
Johannus Antonius Maria van Beek te
Maastricht

74 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

54 Met een heteroatoom-bevattende groep gesubstitueerde cyclopentadienverbinding.

57 Meervoudig gesubstitueerde cyclopentadien-bevattende verbinding waarvan ten minste een substituent de vorm $-RDR'_n$ heeft, waarin R een verbindingsgroep is tussen de cyclopentadien en de DR'_n -groep, D een heteroatoom, gekozen uit groep 15 of 16 van het Periodiek Systeem der Elementen of een arylgroep, in welk geval R ten minste de lengte heeft van een ethyleengroep, R' een substituent en n het aantal aan D gebonden R'-groepen.

NL C 1003008

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

MET EEN HETEROATOOM-BEVATTENDE GROEP GESUBSTITUEERDE
CYCLOPENTADIENVERBINDING

De uitvinding heeft betrekking op een meervoudig
5 gesubstitueerde cyclopentadien-verbinding waarvan ten
minste één substituent de vorm $-RDR'_n$ heeft, waarin R een
verbindingsgroep is tussen het cyclopentadien en de DR'_n -
groep, D een heteroatoom, gekozen uit groep 15 of 16 van
het Periodiek Systeem der Elementen, R' een substituent en
10 n het aantal aan D gebonden R' -groepen.

In het navolgende zal cyclopentadien afgekort
worden als 'Cp'. Dezelfde afkorting zal worden gebruikt
voor een cyclopentadienylgroep indien uit de context
duidelijk is of cyclopentadien zelf dan wel het anion
15 daarvan bedoeld wordt.

In het J. of Organomet. Chem, 479 (1994), 1-29
is een overzicht gegeven van de invloed van de
substituenten aan cyclopentadien als ligand in
metaalcomplexen. Hierin wordt enerzijds vastgesteld dat de
20 chemische en fysische eigenschappen van metaalcomplexen
over een ruim gebied kunnen worden gevarieerd door het
aanpassen van de substituenten aan de cyclopentadienring.
Anderzijds wordt geconstateerd dat geen voorspellingen
kunnen worden gedaan over het te verwachten effect van
25 specifieke substituenten. Een andere belangrijke
constatering in deze publikatie is dat "An important
feature of these catalyst systems is that tetravalent Ti
centres are required for catalytic activity". Hierbij moet
worden bedacht dat Ti exemplarisch is voor de metalen, die
30 geschikt zijn als metaal in de betreffende
cyclopentadienyl-gesubstitueerde metaalcomplexen.

Verrassenderwijs is nu gebleken dat uitstekende
katalysatorcomponenten met een hoge activiteit in de
polymerisatie van α -olefinen kunnen worden verkregen
35 wanneer de Cp-verbindingen volgens de uitvinding
enkelvoudig worden toegepast als ligand aan een metaal dat
niet in zijn hoogste valentietoestand verkeert. Aldus

1003008

wordt een mono-Cp-gesubstitueerd metaalcomplex verkregen van metalen in een lagere valentietoestand dan de hoogst mogelijke, waarin het Cp-bevattende ligand multidentaat mono-anionisch is en een sterk stabiliserende invloed
5 uitoefent zonder daarbij de actieve plaatsen van het complex te blokkeren zodat de complexen een uitstekende katalytische werking bezitten.

Uit een publicatie van Szymoniak et al. in J. Org. Chem. 1990, 55, 1429-1432, is een tetramethyl
10 gesubstitueerd cyclopentadien bekend met als vijfde substituent een difenylfosfinyngroep, die direct dan wel via een ethyleengroep gekoppeld is aan het Cp. De beschreven synthesesmethode is zeer specifiek en niet geleerd wordt of, en zo ja hoe, anderszins gesubstitueerde
15 Cp-verbindingen zijn te verkrijgen. Uit een publicatie van Jutzi et al. in Synthesis, 1993, 684 blijkt dat de hiervoor beschreven werkwijze van Szymoniak et al. alleen geminaal gesubstitueerde verbindingen oplevert, welke niet als anionische liganden kunnen worden toegepast in
20 metaalcomplexen. Geminaal gesubstitueerde Cp-verbindingen zijn niet geschikt om als ligand te worden toegepast en worden niet geacht onder de uitvinding te vallen. Uit DE-A-43.03.647 is viervoudig met methyl- of ethylgroepen en met een groep van de vorm RDR'_n gesubstitueerd Cp bekend,
25 waarin R een methyleen- of ethyleengroep is en D gelijk is aan O, N of S.

Uit Ang. Ch. Int. Ed. Engl. 1995, 34, p2266-2267 is met één tert-butyl groep gesubstitueerd Cp bekend, waaraan tevens een methoxy- of een ethylmethoxygroep is
30 gebonden.

Uit geen der genoemde publicaties kan de vakman afleiden dat de verbindingen volgens de uitvinding een specifieke werking als hiervoor beschreven hebben. Overeenkomstige complexen, waarin de Cp-verbinding niet op
35 de aangegeven wijze is gesubstitueerd blijken instabiel te zijn of, indien zij op andere wijze zijn gestabiliseerd, minder actieve katalysatoren te leveren dan de complexen

1003008

met gesubstitueerde Cp-verbindingen volgens de uitvinding, in het bijzonder bij de polymerisatie van α -olefinen.

Voorts blijken de Cp-verbindingen volgens de uitvinding zeer reactieve intermediairen zoals
5 organometaalhydrides, -boorhydrides, -alkylen en -kationen te kunnen stabiliseren. Bovendien blijken zij geschikt als stabiele en vluchtige precursors voor toepassing in Metal Chemical Vapour Deposition.

Onder een meervoudig gesubstitueerde Cp
10 verbinding wordt verstaan een ten minste met een groep van de vorm RDR'_n en daarnaast met 1 tot 4 hierna te definiëren R^2 groepen gesubstitueerd cyclopentadien, waarbij H niet als substituent wordt beschouwd. Twee van deze R^2 groepen kunnen een gesloten ring vormen. Bij
15 voorkeur bevat het meervoudig gesubstitueerde Cp ten minste 2 R^2 groepen als verdere substituenten. Aldus gesubstitueerde Cp verbindingen blijken als ligand in een metaalcomplex dit complex beter geschikt te maken voor de polymerisatie van α -olefines bij hogere
20 temperatuur dan met andere Cp-verbindingen gesubstitueerde complexen.

De Cp-verbinding kan ook een heterocyclopentadienverbinding zijn. Hier en hierna wordt onder een heterocyclopentadiengroep een groep verstaan die is
25 afgeleid van cyclopentadien, maar waarin tenminste één van de C-atomen in de 5-ring daarvan vervangen is door een heteroatoom, waarbij het heteroatoom gekozen kan worden uit groep 14, 15 of 16 van het Periodiek Systeem der Elementen. Als er meer dan één heteroatoom in de 5-ring
30 aanwezig is, kunnen deze heteroatomen zowel gelijk als verschillend zijn. Met meer voorkeur is het heteroatoom gekozen uit de groep 15, met nog meer voorkeur is het heteroatoom fosfor.

Aan de ring van het heterocyclopentadien kunnen
35 afhankelijk van het aantal heteroatomen h, $1 - (4-h)$ substituenten R^2 aanwezig zijn.

De R^2 -groepen kunnen elk apart waterstof of een

1003008

koolwaterstofradicaal met 1-20 koolstofatomen zijn (zoals alkyl, aryl, aralkyl e.d.). Voorbeelden van dergelijke koolwaterstofradicalen zijn methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, decyl, fenyl, benzyl en p-tolyl. Ook kunnen twee
5 naast elkaar gelegen koolwaterstofradicalen met elkaar verbonden zijn in een ringsysteem; R^2 kan ook een substituent zijn, die naast of in plaats van koolstof en/of waterstof, één of meerdere heteroatomen uit groep 14-17 van het Periodiek Systeem der Elementen bevat,
10 waarbij een heteroatoom niet rechtstreeks aan het Cp is gebonden. Zo kan een substituent een N, O, en F of Si-bevattende groep zijn, R^2 mag geen cyclopentadienyl- of daarvan afgeleide groep zijn.

De R-groep vormt de verbinding tussen het Cp en
15 de DR'_n -groep. De lengte van de kortste verbinding tussen het Cp en D, hierna de hoofdketen van R genoemd, is in zoverre kritisch dat zij bepalend is voor de bereikbaarheid van het metaal door de DR'_n -groep om zodoende de gewenste intramoleculaire coördinatie te
20 krijgen. Een te geringe lengte van de R-groep (of brug) kan er voor zorgen dat door ringspanning de DR'_n -groep niet goed kan coördineren. R is ten minste één atoom lang. De R-groep kan een koolwaterstof-groep zijn met 1-20 koolstofatomen (zoals alkylideen, arylideen,
25 arylalkylideen e.d.). Voorbeelden van dergelijke groepen zijn methyleen, ethyleen, propyleen, butyleen, fenyleen, al dan niet met een gesubstitueerde zijketen. Met voorkeur heeft de R-groep de volgende structuur:



met $p = 1-4$ en E is een element uit groep 14 van het Periodiek Systeem. De R^3 -groepen zijn als gedefinieerd voor R^2 .

35 De hoofdketen van de R-groep kan dus behalve koolstof ook silicium of germanium bevatten. Voorbeelden van dergelijke R-groepen zijn: dialkylsilyleen,

1003008

dialkylgermyleen, tetra-alkyldisilyleen of tetraalkylsilaethyleen ($-\text{SiR}_2\text{CR}_2-$). De alkylgroepen in een dergelijke groep hebben bij voorkeur 1-4 C-atomen en zijn met meer voorkeur een methyl- of ethylgroep.

5 De DR'_n -groep bestaat uit een heteroatoom D, gekozen uit groep 15 of 16 van het Periodiek Systeem der Elementen en één of meerdere aan D gebonden substituent R' . Het aantal R' -groepen (n) is gekoppeld aan de aard van het heteroatoom D, en wel in die zin dat $n = 2$ als D
10 afkomstig is uit groep 15 en dat $n = 1$ als D afkomstig is uit de groep 16. Met voorkeur is het heteroatoom D gekozen uit de groep stikstof (N), zuurstof (O), fosfor (P) of zwavel (S); met meer voorkeur is het heteroatoom stikstof (N). De R' -groepen kunnen gelijk of verschillend zijn en
15 kunnen worden gekozen uit dezelfde groepen als gedefinieerd voor R^2 met uitzondering van waterstof. Bij voorkeur is de R' -groep een alkyl, met meer voorkeur een n-alkylgroep met 1-20 C-atomen. Met meer voorkeur is de R' -groep een n-alkyl met 1-10 C-atomen. Een andere
20 mogelijkheid is dat twee R' -groepen in de DR'_n -groep met elkaar verbonden zijn tot een ringvormige structuur (zodat de DR'_n -groep een pyrrolidinylgroep kan zijn). De DR'_n -groep kan coördinatief binden met een metaal.

De meervoudig gesubstitueerde Cp-verbindingen
25 volgens de uitvinding blijken, indien toegepast als enige Cp-bevattende ligand in een metaalcomplex waarin het metaal niet in de hoogste valentietoestand verkeert, verbindingen op te leveren met een goede stabiliteit en een goede katalytische activiteit. De uitvinding heeft
30 daarom tevens betrekking op deze toepassing en de verkregen metaalcomplexen.

Metaalcomplexen die katalytisch actief zijn indien een van hun liganden een verbinding volgens de uitvinding is zijn complexen van metalen uit de groepen 4-
35 10 van het Periodiek Systeem en zeldzame aarden. Hierbij worden complexen van metalen uit groep 4 en 5 bij voorkeur toegepast als katalysatorcomponent voor het polymeriseren

1003008

van olefinen, complexen van metalen uit groepen 6 en 7
daarnaast ook voor metathese en ring-opening-metathese
polymerisaties en complexen van metalen uit groep 8-10
voor olefine copolymerisaties met polaire comonomeren,
5 hydrogeneringen en carbonyleringen. Bijzonder geschikt
voor de polymerisatie van polyolefinen zijn dergelijke
metaal complexen waarin het metaal is gekozen uit de groep
bestaande uit Ti, Zr, Hf, V, en Cr.

Met olefinen worden hier en hierna aangeduid α -
10 olefinen, diolefinen en andere ethylenisch onverzadigde
monomeren. Wanneer wordt gesproken van polymeriseren van
olefinen wordt hieronder zowel verstaan het polymeriseren
van een enkel type olefinisch monomeer als het
copolymeriseren van twee of meer olefinen.

15 De uitvinding heeft daarom tevens betrekking op
de aldus samengestelde metaalcomplexen waarin het metaal
niet in de hoogste valentietoestand verkeert en de
toepassing daarvan als katalysatorcomponenten in het
bijzonder voor de polymerisatie van olefinen, zowel van
20 lineaire als vertakte en cyclische olefinen en al dan niet
geconjugeerde dienen en mengsels daarvan. Bij voorkeur is
het metaal gekozen uit de groep bestaande uit Ti(III),
Zr(III), Hf(III) en V(IV).

De volgorde waarin de substituenten aan het Cp
25 worden aangebracht is afhankelijk van de aard van de R^2 -
groepen en de RDR'_2 -groep. Soms kunnen eerst de
substituenten R^2 aan het Cp worden aangebracht en daarna
de RDR'_n -groep, soms dient de omgekeerde volgorde te
worden aangehouden.

30 Met een aantal R^2 -groepen gesubstitueerde Cp-verbindingen
kunnen bijvoorbeeld worden bereid door het reageren van
een halogenide van de substituerende verbinding in een
mengsel van de Cp-verbinding en een waterige oplossing van
een base in aanwezigheid van een
35 faseoverdrachtskatalysator. Er kan worden gewerkt met
vrijwel equivalente hoeveelheden van de gehalogeneerde
substituenten. Onder een equivalente hoeveelheid wordt

1003008

verstaan een hoeveelheid in mol die overeenstemt met het
gewenste substitutievoud, bijvoorbeeld 2 mol per mol Cp-
verbinding indien tweevoudige substitutie met de
betreffende substituent wordt beoogd.

5 Afhankelijk van de grootte en de daarmee
samenhangende sterische hindering van de te substitueren
verbindingen kunnen maximaal drie- tot vijfvoudig
gesubstitueerde Cp-verbindingen worden verkregen. Indien
met tertiaire halogenides wordt gereageerd kunnen als
10 regel slechts drievoudig gesubstitueerde Cp-verbindingen
worden verkregen, met primaire en secundaire halogenides
kan in het algemeen wel vier- en veelal zelfs vijfvoudig
worden gesubstitueerd.

 Substituenten die met deze werkwijze kunnen
15 worden aangebracht zijn bijvoorbeeld alkylgroepen, zowel
lineaire als vertakte en cyclische, alkenyl en
aralkylgroepen. Ook kunnen daarin naast koolstof en
waterstof een of meer heteroatomen uit de groepen 14-17
van het periodiek Systeem voorkomen, bijvoorbeeld O, N, Si
20 of F. Voorbeelden van geschikte groepen zijn methyl,
ethyl, (iso)propyl, secundair butyl, -pentyl, -hexyl en -
octyl, (tertiair-)butyl en hogere homologen, cyclohexyl,
benzyl.

 De substituenten worden bij voorkeur toegepast
25 in de werkwijze in de vorm van hun halogeniden en met meer
voorkeur in de vorm van hun bromiden. Bij toepassing van
bromiden blijkt met een geringere hoeveelheid
faseoverdrachtskatalysator te kunnen worden volstaan en
blijkt een hogere opbrengst aan de beoogde verbinding te
30 worden verkregen.

 Het is met deze werkwijze ook mogelijk zonder
tussentijdse afscheiding of zuivering Cp-verbindingen te
verkrijgen welke zijn gesubstitueerd met specifieke
combinaties van substituenten. Zo kan bijvoorbeeld eerst
35 een tweevoudige substitutie met behulp van een zeker
halogenide worden uitgevoerd en in hetzelfde
reactiemengsel een derde substitutie met een ander

1003008

substituent door na zekere tijd een tweede, ander halogenide aan het mengsel toe te voegen. Dit kan worden herhaald zodat het ook mogelijk is Cp-derivaten met drie of meer verschillende substituenten te vervaardigen.

5 De substitutie vindt plaats in een mengsel van de Cp-verbinding en een waterige oplossing van een base. De concentratie van de base in de oplossing is gelegen tussen 20 en 80%. Hydroxiden van een alkalimetaal, bijvoorbeeld K of Na zijn zeer geschikt. De base is
10 aanwezig in een hoeveelheid van 5-60 mol, bij voorkeur 6-30 mol per mol Cp-verbinding. Gebleken is dat een belangrijke bekorting van de reactietijd kan worden bereikt wanneer de loogoplossing in gedeelten wordt toegepast, bijvoorbeeld door in eerste instantie slechts
15 een gedeelte van de oplossing te mengen met de andere componenten van het reactiemengsel en na enige tijd de waterige fase af te scheiden en te vervangen door een verse hoeveelheid van de loogoplossing.

De substitutie vindt plaats bij atmosferische of
20 verhoogde druk, bijvoorbeeld tot 100 Mpa, dit laatste vooral dan wanneer vluchtige componenten aanwezig zijn. De temperatuur waarbij de reactie plaatsvindt kan variëren tussen ruime grenzen, bijvoorbeeld van -20 tot 120 °C, bij voorkeur tussen 10 en 50 °C. Opstarten van de reactie bij
25 kamertemperatuur is als regel een geschikte stap, waarna de temperatuur van het reactiemengsel kan oplopen als gevolg van de bij de reacties vrijkomende warmte.

De substitutie vindt plaats in aanwezigheid van een faseoverdrachtskatalysator, welke in staat is OH-ionen
30 uit de waterige fase naar de Cp- en halogenide bevattende organische fase over te brengen, welke aldaar reageren met een van het Cp-verbinding afsplitsbaar H-atoom. Als faseoverdrachtskatalysator kunnen quarternaire ammonium-, fosfonium-, arsonium-, antimonium-, bismuthonium-, en
35 tertiaire sulfoniumzouten worden toegepast. Met meer voorkeur worden ammonium- en fosfoniumzouten toegepast, bijvoorbeeld tricaprylmethylammoniumchloride, commercieel

1003008

verkrijgbaar onder de naam Aliquat 336 (Fluka AG, Switzerland; General Mills Co., USA) en Adogen 464 (Aldrich Chemical Co., USA). Verbindingen zoals benzyltriethylammoniumchloride (TEBA) of -bromide (TEBA-Br),

5 benzyltrimethylammoniumchloride, -bromide, of -hydroxide (Triton B), tetra-n-butylammoniumchloride, -bromide, -iodide, -waterstofsulfaat of -hydroxide en cetyltrimethylammoniumbromide of -chloride, benzyltributyl-, tetra-n-pentyl-, tetra-n-hexyl- en trioctylpropylammoniumchlorides

10 en -bromides zijn eveneens geschikt. Bruikbare fosfoniumzouten zijn bijvoorbeeld tributylhexadecylfosfoniumbromide, ethyltriphenylfosfoniumbromide, tetrafenylfosfoniumchloride, benzyltrifenylfosfoniumiodide en tetrabutylfosfoniumchloride. Kroonethers en

15 kryptanden kunnen ook als faseoverdrachtskatalysator worden toegepast, bijvoorbeeld 15-kroon-5, 18-kroon-6, dibenzo-18-kroon-6, dicyclohexano-18-kroon-6, 4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosane (Kryptofix 221), 4,7,13,18-tetraoxa-1,10-

20 diazabicyclo[8.5.5]eicosane (Kryptofix 211) en 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosaan ("[2.2.2]") en zijn benzoderivaat Kryptofix 222 B. Polyethers zoals ethers van ethyleenglycolen kunnen ook als faseoverdrachtskatalysator worden toegepast.

25 Quaternaire ammoniumzouten, fosfoniumzouten, fosforzuurtriamides, kroonethers, polyethers en kryptanden kunnen ook op drager zoals bijvoorbeeld op een gecross-linked polystyreen of ander polymeer worden toegepast. De faseoverdrachtskatalysatoren worden toegepast in een

30 hoeveelheid van 0,01 - 2, bij voorkeur 0,05 - 1, equivalenten ten opzichte van de hoeveelheid Cp.

Bij het uitvoeren van de werkwijze kunnen de componenten in verschillende volgordes aan de reactor worden toegevoegd.

35 Na afloop van de reactie worden de waterige fase en de Cp-verbinding bevattende organische fase gescheiden. Door gefractioneerde destillatie wordt vervolgens uit de

1003008

organische fase de Cp-verbinding gewonnen.

Een alternatieve bereidingswijze voor alkylgesubstitueerde cyclopentadienen is die via alkylgesubstitueerde acetylenen met behulp van een titaan-
5 katalysator, bekend uit C.M. Garner, Tet. Lett., vol.35, 1994, pag. 2463. Tetraalkylgesubstitueerde cyclopentadienen kunnen eveneens gesynthetiseerd worden met behulp van de reactie van 2-lithium-2-alkenen met een ester, gevolgd door cyclisatie tot het cyclopentadien-
10 derivaat, zoals beschreven in D.M. Bensley, J. Org. Chem., 53, (1988), 4417). Volgens de bovenstaande synthesesmethoden kunnen echter uitsluitend tetraalkylcyclopentadienen bereid worden met 4 dezelfde alkylgroepen.

15 Ook uit acetylenen kunnen met behulp van tetracarbonylnikkel cyclopentenon-derivaten bereid worden. Reactie van het verkregen cyclopentenon met een metaal-alkyl reagens (bijv. een alkylolithium of een Grignard-reagens), gevolgd door dehydratatie resulteert in een
20 overeenkomstig cyclopentadien-derivaat. Via deze route kunnen echter uitsluitend cyclopentadien-derivaten met 4 gelijke substituenten gesynthetiseerd worden, zoals beschreven in B. Fell, Cem. Ber. 109, (1976), 2914. Cyclopentenonen met verschillende alkylsubstituenten
25 kunnen gesynthetiseerd worden via de Nazarov-reactie uit α,β -onverzadigde esters. De verkregen cyclopentenonen kunnen zoals hierboven beschreven omgezet worden tot cyclopentadienen. Deze reactie is bekend uit J-M. Conia, Bul. Soc. Chim. France, 8-9, (1970) 2992.
30 Cyclopentadien-derivaten kunnen worden omgezet in fulvenen, welke kunnen reageren met metaal-alkylreagentia tot hoger gesubstitueerde cyclopentadien derivaten (zie hiervoor Stone K.J., J. Org. Chem., (49) 1984, 1849).

35 Op een vrije plaats aan het reeds op een of meer posities gesubstitueerde Cp-verbinding wordt de groep van de vorm RDR' n aangebracht, bijvoorbeeld volgens de navolgende syntheseroute.

1003008

Tijdens een eerste stap van deze route wordt een gesubstitueerde Cp-verbinding gedeprotoneerd door reactie met een base, natrium of kalium.

Als base kunnen bijvoorbeeld worden toegepast
5 organolithium-verbindingen (R^3Li) of
organomagnesiumverbindingen (R^3MgX) waarbij R^3 een alkyl-,
aryl-, of aralkylgroep is en X een halogenide,
bijvoorbeeld n-butyllithium of i-propylmagnesiumchloride.
Ook kaliumhydride, natriumhydride, anorganische basen,
10 bijvoorbeeld NaOH en KOH, en alcoholaten van Li, K en Na
kunnen worden toegepast als base. Ook mengsels van
bovengenoemde verbindingen zijn toepasbaar.

Deze reactie kan worden uitgevoerd in een polair
verdeelmiddel, bijvoorbeeld een ether. Voorbeelden van
15 geschikte ethers zijn tetrahydrofuraan (THF) of
dibutylether. Ook apolaire oplosmiddelen, zoals
bijvoorbeeld toluen zijn toepasbaar.

Vervolgens reageert tijdens een tweede stap van
de synthesroute het gevormde cyclopentadienyl-anion met
20 een verbinding volgens de formule (DR'_n-R-Y), ($X-R-Y$) of
($X-R-Sul$), waarin D, R, R'en n zijn als hiervoor
gedefinieerd. Y is een halogeenatoom (X) of een
sulfonylgroep (Sul). Als halogeenatoom X kunnen chloor,
broom en jood worden genoemd. Bij voorkeur is het
25 halogeenatoom X een chloor- of broomatoom. De
sulfonylgroep heeft de vorm $-OSO_2R^6$, waarin R^6 een
koolwaterstofradicaal is met 1-20 koolstofatomen, bij
voorbeeld alkyl, aryl, aralkyl. Voorbeelden van dergelijke
koolwaterstofradicalen zijn butaan, pentaan, hexaan,
30 benzeen, naftaleen. R^6 kan ook naast of in plaats van
koolstof en/of waterstof een of meerdere heteroatomen uit
groep 14-17 van het Periodiek Systeem der Elementen
bevatten, zoals N, O, Si of F. Voorbeelden van
sulfonylgroepen zijn: fenylmethaan- sulfonyl,
35 benzeensulfonyl, 1-butaansulfonyl, 2,5-dichloor-
benzeensulfonyl, 5-dimethylamino-1-naftaleensulfonyl,
pentafluorbenzeensulfonyl, p-tolueensulfonyl,

1003008

trichloormethaansulfonyl, trifluormethaansulfonyl, 2,4,6-triisopropyl-benzeensulfonyl, 2,4,6-trimethyl-benzeensulfonyl, 2-mesityleensulfonyl, methaansulfonyl, 4-methoxy-benzeensulfonyl, 1-naftaleensulfonyl, 2-
5 naftaleensulfonyl, ethaansulfonyl, 4-fluorbenzeensulfonyl en 1-hexadecaansulfonyl. Bij voorkeur is de sulfonylgroep p-tolueensulfonyl of trifluormethaansulfonyl.

Wanneer D een stikstofatoom is en Y een sulfonylgroep is, wordt de verbinding volgens de formule
10 (DR'_n-R-Y) in situ gevormd door reactie van een aminoalcoholverbinding (R'₂ NR-OH) met een base (zoals hierboven omschreven), kalium of natrium, gevolgd door een reactie met een sulfonylhalide (Sul-X).

Ook de tweede reactiestap kan worden uitgevoerd
15 in een polair verdeelmiddel, zoals beschreven voor de eerste stap.

De temperatuur waarbij de reacties worden uitgevoerd ligt tussen -60 en 80 °C. Reacties met X-R-Sul, X-R-Y en met
20 DR'_n-R-Y, waarin Y is Br of I worden in de regel bij een temperatuur tussen -20 en 20 °C uitgevoerd. Reacties met DR'_n-R-Y, waarin Y is Cl worden in de regel bij een hogere temperatuur uitgevoerd (10 tot 80 °C). De bovengrens voor de temperatuur waarbij de reacties worden uitgevoerd, wordt mede bepaald door het kookpunt van de verbinding
25 DR'_n-R-Y en die van het gebruikte oplosmiddel.

Na de reactie met een verbinding volgens de formule (X-R-Sul) of (X-R-Y) wordt nog een reactie met
30 LiDR'_n of HDR'_n uitgevoerd om X te vervangen door een DR'_n-functionaliteit. Hiertoe wordt, eventueel in eenzelfde verdeelmiddel als boven genoemd, een reactie uitgevoerd bij 20 tot 80 °C.

Tijdens deze synthesewerkwijze kunnen, wanneer gesubstitueerde Cp-verbindingen worden gealkyleerd, ten dele geminale produkten worden gevormd. Een geminale
35 substitutie is een substitutie waarbij het aantal substituenten met 1 toeneemt, maar waarbij het aantal gesubstitueerde koolstofatomen niet toeneemt. De

1003008

- hoeveelheid gevormde geminale produkten is laag wanneer de synthese wordt uitgevoerd uitgaande van een gesubstitueerde Cp-verbinding met 1 substituent en neemt toe naarmate de gesubstitueerde Cp-verbinding meer
- 5 substituenten bevat. Bij aanwezigheid van sterisch grote substituenten op de gesubstitueerde Cp-verbinding worden niet of nauwelijks geminale produkten gevormd. Voorbeelden van sterisch grote substituenten zijn secundaire of tertiaire alkylsubstituenten.
- 10 De hoeveelheid geminaal produkt die gevormd wordt, is ook laag wanneer de tweede stap van de reactie wordt uitgevoerd onder invloed van een Lewisbase, waarvan het geconjugeerde zuur een dissociatieconstante heeft, waarvoor geldt: pK_a kleiner of gelijk aan $-2,5$. De pK_a -
- 15 waarden zijn gebaseerd op D.D. Perrin: Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London 1965. De waarden zijn bepaald in waterige H_2SO_4 -oplossing.
- 20 Als voorbeeld van geschikte zwakke Lewisbasen kunnen ethers worden genoemd.

Wanneer er geminale produkten gevormd zijn tijdens de werkwijze volgens de uitvinding, dan kunnen deze produkten eenvoudig afgescheiden worden van de niet-

25 geminale produkten door het mengsel van geminaal en niet-geminaal gesubstitueerde produkten om te zetten in een zout, door reactie met kalium, natrium of een base waarna het zout wordt gewassen met een verdeelmiddel, waarin het zout van de niet-geminale produkten niet of slecht oplost.

30 Als base kunnen de verbindingen zoals boven genoemd worden toegepast. Geschikte verdeelmiddelen zijn apolaire verdeelmiddelen, zoals alkanen. Voorbeelden van geschikte alkanen zijn heptaan en hexaan.

Andere brugsystemen kunnen gesynthetiseerd

35 worden uit (cyclopentadienyl)dialkylsilylhalogenides. Reactie van het silylhalogenide met een nucleofiel, bijvoorbeeld lithiumdialkylamides, -fosfides of -arsides

1003008

resulteert in een silylgebrugd systeem met donerend heteroatoom. Op identieke wijze kunnen di-sila gebrugde systemen gesynthetiseerd worden.

5 Uit fulvenen kunnen gebrugde systemen gesynthetiseerd worden met een donerend heteroatoom en één koolstofatoom in de brug, zoals beschreven in D.M. Bensley, J. Org. Chem., 53, (1988), 4417.

10 De synthese van metaalcomplexen met de hiervoor beschreven specifieke Cp-verbindingen als ligand kan plaatsvinden volgens de daarvoor op zichzelf bekende werkwijzen. Het toepassen van deze Cp-verbindingen vereist geen aanpassingen van deze bekende werkwijzen.

15 De polymerisatie van α -olefinen, bijvoorbeeld etheen, propheen, buteen, hexeen, octeen en mengsels daarvan en combinaties met dienen kunnen worden uitgevoerd in aanwezigheid van de metaalcomplexen met de cyclopentadienyl-verbindingen volgens de uitvinding als ligand. In het bijzonder geschikt zijn hiervoor de complexen van overgangsmetalen, niet in hun hoogste
20 valentietoestand, waarin juist één van de cyclopentadienyl-verbindingen volgens de uitvinding als ligand aanwezig is en waarin het metaal tijdens de polymerisatie kationisch is. Deze polymerisaties kunnen op de daarvoor bekende wijze worden uitgevoerd en de
25 toepassing van de metaalcomplexen als katalysatorcomponent maakt geen wezenlijke aanpassing van deze werkwijzen noodzakelijk. De bekende polymerisaties worden uitgevoerd in suspensie, solutie, emulsie, gasfase of als
30 bulkpolymerisatie. Als co-katalysator wordt gebruikelijk een organometaalverbinding toegepast, waarbij het metaal gekozen is uit Groep 1, 2, 12 of 13 van het Periodiek Systeem der Elementen. Genoemd kunnen worden bijvoorbeeld tri-alkylaluminium, alkylaluminium-halogenides, alkylaluminoxanen, (zoals methylaluminoxanen),
35 tris(pentafluorofenyl)boraan, dimethylaniliniumtetra(pentafluorofenyl)boraat of mengsels daarvan. De polymerisaties worden uitgevoerd bij

1003008

temperaturen tussen -50°C en $+350^{\circ}\text{C}$, meer in het bijzonder tussen 25 en 250°C . Toegepaste drukken liggen tussen algemeen tussen atmosferische druk en 250 MPa voor bulkpolymerisaties meer in het bijzonder tussen 50 en 250 Mpa, voor de overige polymerisatieprocessen tussen 0,5 en 25 MPa. Als verdeel- en oplosmiddelen kunnen bijvoorbeeld koolwaterstoffen worden toegepast als pentaan, heptaan en mengsels daarvan. Ook aromatische, eventueel geperfluoreerde koolwaterstoffen komen in aanmerking. Eveneens kan het in de polymerisatie te gebruiken monomeer als verdeel- of oplosmiddel toegepast worden.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden zonder daartoe evenwel beperkt te zijn. Bij de karakterisering werden de volgende analysemethoden toegepast.

Gaschromatografie (GC) werd uitgevoerd op een Hewlett-Packard 5890 Series II met een HP Crosslinked Methyl Silicon Gum ($25\text{m}\times 0,32\text{mm}\times 1,05\mu\text{m}$) kolom. Gecombineerde Gaschromatografie/Massaspectrometrie (GC-MS) werd uitgevoerd met een Fisons MD800, uitgerust met een quadrupole massadetector, autoinjector Fisons AS800 en CPSil8-kolom ($30\text{m}\times 0,25\text{mm}\times 1\mu\text{m}$, low bleed). NMR werd uitgevoerd op een Bruker ACP200 ($^1\text{H}=200\text{MHz}$.; $^{13}\text{C}=50\text{ MHz}$) of Bruker ARX400 ($^1\text{H}=400\text{MHz}$.; $^{13}\text{C}=100\text{MHz}$). Voor het karakteriseren van metaalcomplexen werd gebruik gemaakt van een Kratos MS80 dan wel een Finnigan Mat 4610 massaspectrometer.

Voorbeeld I

30 Bereiding van di(2-propyl)cyclopentadien

In een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 200 mL, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werden 180 g heldere 50% NaOH (2,25 mol), 9,5 g Aliquat 336 (23 mmol) en 15 g (0,227 mol) vers gekraakt cyclopentadien samengevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd met een toerental van 1385 rpm. Vervolgens werd 56 g 2-

1003008

propylbromide (0,46 mol) toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Enkele minuten na toevoegen van het 2-propylbromide, steeg de temperatuur ongeveer 10 °C. Vervolgens werd 6 uur bij 50 °C geroerd. Met GC werd
5 aangetoond dat op dat moment in het mengsel van di- en tri(2-propyl)cyclopentadien 92 % di(2-propyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij 10 mbar en 70 °C. Na destillatie werd 25,35 g di(2-propyl)cyclopentadien verkregen.
10 De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ¹³C- en ¹H-NMR.

Voorbeeld II

Bereiding van tri(2-propyl)cyclopentadien

15 In een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 200 mL, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werden 180 g heldere 50% NaOH (2,25 mol), 9.5 g Aliquat 336 (23 mmol) en 15 g (0,227 mol) vers gekraakt cyclopentadien samengevoegd.
20 Het reactiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd met een toerental van 1385 rpm. Vervolgens werd 84 g 2-propylbromide (0.68 mol) toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Enkele minuten na toevoegen van het 2-propylbromide, steeg de temperatuur ongeveer 10 °C. Met GC
25 werd aangetoond dat ca. 30 minuten na het toevoegen van alle 2-propylbromide (monogesubstitueerd) 2-propylcyclopentadien was gevormd. Vervolgens werd het reactiemengsel verwarmd tot 50 °C. Na 2 uur werd gestopt met roeren en werd gewacht op fase scheiding. De waterlaag
30 werd afgetapt en er werd 180 g (2,25 mol) verse 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd nog een uur bij 50 °C geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel van di- tri- en tetracyclopentadien tussen de 90 en 95% tri(2-propyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt
35 werd gedestilleerd bij 1,3 mbar en 77-78 °C. Na destillatie werd 31,9 g tri(2-propyl)cyclopentadien verkregen.

1003008

De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ^{13}C -en ^1H -NMR.

Voorbeeld III

5 Bereiding van tetra(2-propyl)cyclopentadien

Analoog aan Voorbeeld II maar nu werd 114 g 2-propylbromide (0,93 mol) toegevoegd en werd na 7 uur de waterlaag voor een tweede maal vervangen. Tevens werd op dat moment nog 5 g (12 mmol) Aliquat 336 toegevoegd.

10 Vervolgens werd 16 uur verwarmd bij 55 °C. Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel van tri- en tetracyclopentadien 85% tetra(2-propyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij 1,0 mbar en 88-90 °C. Na destillatie werd 34,9 g tetra(2-

15 propyl)cyclopentadien verkregen.

De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ^{13}C -en ^1H -NMR.

Voorbeeld IV

20 Bereiding van di(cyclohexyl)cyclopentadien

Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 600 g heldere 50% NaOH (7,5 mol), waarna werd gekoeld tot 8°C. Vervolgens werden

25 20 g Aliquat 336 (49 mmol) en 33 g (0,5 mol) vers gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 172 g cyclohexylbromide (1,05 mol) toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 2 uur roeren bij kamertemperatuur

30 werd het reaktiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna nogmaals 6 uur werd geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment 79 % di(cyclohexyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij 0,04 mbar en 110-120 °C. Na destillatie werd 73,6 g

35 di(cyclohexyl)cyclopentadien verkregen.

De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ^{13}C -en ^1H -NMR.

1003008

Voorbeeld V

Bereiding van di- en tri(3-pentyl)cyclopentadien

Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1
5 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder,
thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 430 g (5.4
mol) heldere 50% NaOH. Vervolgens werden 23 g Aliquat 336
(57 mmol) en 27 g (0.41 mol) vers gekraakt cyclopentadien
toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten
10 turbulent geroerd. Vervolgens werd 150 g 3-pentylbromide
(1.0 mol) in een uur toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met
water. Na 1 uur roeren bij kamertemperatuur werd het
reaktiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna nogmaals 3 uur
werd geroerd. Er werd gestopt met roeren en er werd
15 gewacht op fase scheiding. De waterlaag werd afgetapt en
er werd 540 g (6.70 mol) verse 50% NaOH toegevoegd.
Vervolgens werd nog 4 uur bij 70 °C geroerd. Met GC werd
aangetoond dat op dat moment het mengsel uit di- en tri(3-
pentyl)cyclopentadien (ongeveer 3 : 2) bestond. De
20 produkten werden gedestilleerd bij respectievelijk 0.2
mbar, 51 °C en 0.2 mbar, 77-80 °C. Na destillatie werd 32
g di- en 18 g tri(3-pentyl)cyclopentadien verkregen.
De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS,
13C-en 1H-NMR.

25

Voorbeeld VI

Bereiding van tri(cyclohexyl)cyclopentadien

Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1
L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer
30 en druppeltrechter werd gevuld met 600 g heldere 50% NaOH
(7,5 mol), waarna werd gekoeld tot 8°C. Vervolgens werden
20 g Aliquat 336 (49 mmol) en 33 g (0,5 mol) vers gekraakt
cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele
minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 256 g
35 cyclohexylbromide (1,57 mol) toegevoegd. Hierbij werd
gekoeld met water. Na 1 uur roeren bij kamertemperatuur
werd het reaktiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna

1003008

nogmaals 2 uur werd geroerd. Na 2 uur werd gestopt met roeren en werd gewacht op fasescheiding. De waterlaag werd afgetapt en er werd 600 g (7,5 mol) verse 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd nog 4 uur bij 70 °C geroerd.

5 Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel 10 % di- en 90 % tri-(cyclohexyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij 0,04 mbar en 130 °C. Na destillatie werd 87,4 g

10 tri(cyclohexyl)cyclopentadien verkregen. De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ¹³C-en ¹H-NMR.

Voorbeeld VII

Bereiding van di(2-butyl)cyclopentadien

15 Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 600 g heldere 50% NaOH (7.5 mol), waarna werd gekoeld tot 10°C. Vervolgens werden 30 g Aliquat 336 (74 mmol) en 48.2 g (0.73 mol) vers

20 gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 200 g 2-butylbromide (1.46 mol) in een half uur toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 2 uur roeren bij

25 kamertemperatuur werd het reaktiemengsel verwarmd tot 60 °C, waarna nogmaals 4 uur werd geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel meer dan 90 % di(2-butyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij 20 mbar en 80-90 °C. Na destillatie werd 90.8 g di(2-butyl)cyclopentadien verkregen.

30 De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ¹³C-en ¹H-NMR.

Voorbeeld VIII

Bereiding van tri(2-butyl)cyclopentadien

35 Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 400 g (5.0 mol) heldere

1003008

50% NaOH (5 mol). Vervolgens werden 9.6 g Aliquat 336 (24 mmol) en 15.2 g (0.23 mol) vers gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 99.8 g 2-butylbromide (0.73 mol) in een half uur toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na een half uur roeren bij kamertemperatuur werd het reaktiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna nogmaals drie uur werd geroerd. Er werd gestopt met roeren en er werd gewacht op fasescheiding. De waterlaag werd afgetapt en er werd 400 g (5.0 mol) verse 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd nog twee uur bij 70 °C geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel van di- tri- en tetra(2-butyl)cyclopentadien meer dan 90% tri(2-butyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij 1 mbar en 91 °C. Na destillatie werd 40.9 g tri(2-butyl)cyclopentadien verkregen.

De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS, ¹³C- en ¹H-NMR.

Voorbeeld IX

Bereiding van di- en tri(2-pentyl)cyclopentadien

Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 900 g (11.25 mol) heldere 50% NaOH. Vervolgens werden 31 g Aliquat 336 (77 mmol) en 26.8 g (0.41 mol) vers gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 155 g 2-pentylbromide (1.03 mol) in een uur toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 3 uur roeren bij kamertemperatuur werd het reaktiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna nogmaals 2 uur werd geroerd. Er werd gestopt met roeren en er werd gewacht op fase scheiding. De waterlaag werd afgetapt en er werd 900 g (11.25 mol) verse 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd nog twee uur bij 70 °C geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment het mengsel uit di- en

1003008

tri(2-pentyl)cyclopentadien (ongeveer 1 : 1) bestond. De
produkten werden gedestilleerd bij respectievelijk 2 mbar,
79-81 °C en 0.5 mbar, 102 °C. Na destillatie werd 28 g di-
en 40 g tri(2-pentyl)cyclopentadien verkregen.

5 De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS,
13C-en 1H-NMR.

Voorbeeld X

Bereiding van di(2-propyl)cyclohexylcyclopentadien

10 In een dubbelwandige reaktor met een inhoud van
200 mL, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder,
thermometer en druppeltrechter werden 150 g heldere 50%
NaOH (1.9 mol), 7 g Aliquat 336 (17.3 mmol) en 8.5 g (0.13
mol) vers gekraakt cyclopentadien samengevoegd. Het
15 reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd met
een toerental van 1385 rpm. Vervolgens werd 31.5 g 2-
propylbromide (0.26 mol) toegevoegd. Hierbij werd gekoeld
met water. De totale doseertijd was 1 uur. Na toevoegen
van het bromide werd het reaktiemengsel verwarmd tot 50
20 °C. Na 2 uur werd gestopt met roeren en werd gewacht op
fase scheiding. De waterlaag werd afgetapt en er werd 150
g (1.9 mol) verse 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd
20.9 g (0.13 mol) cyclohexylbromide toegevoegd, waarna nog
3 uur bij 70 °C werd geroerd. Met GC werd aangetoond dat
25 op dat moment in het mengsel 80% di(2-
propyl)cyclohexylcyclopentadien aanwezig was. Het produkt
werd gedestilleerd bij 0.3 mbar en 80 °C. Na destillatie
werd 17.8 g di(2-propyl)cyclohexylcyclopentadien
verkregen.

30 De karakterisering vond plaats met behulp van GC, GC-MS,
13C- en 1H-NMR.

Voorbeeld XI

Bereiding van tetra(octyl)cyclopentadien

35 Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1,5
L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer
en druppeltrechter werd gevuld met 900 g heldere 50% NaOH

1003008

(11.3 mol), waarna werd gekoeld tot 10°C. Vervolgens werden 30 g Aliquat 336 (74 mmol) en 48 g (0.72 mol) vers gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 577
5 g octylbromide (2.99 mol) in een uur toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 1 uur roeren bij kamertemperatuur werd het reaktiemengsel verwarmd tot 35 °C, waarna nogmaals 6 uur werd geroerd. Er werd gestopt met roeren en er werd gewacht op fase-scheiding. De
10 waterlaag werd afgetapt en er werd 920 g (11.5 mol) verse 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd nog 5 uur bij kamertemperatuur geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel 10 % tri-, 83 % tetra- en 7 % penta(octyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd
15 gedestilleerd bij verlaagde druk. Na vacuum destillatie werd 226.6 g tetra(octyl)cyclopentadien verkregen. Het produkt werd gekarakteriseerd met behulp van GC, GC-MS, ¹³C- en ¹H-NMR.

20 Voorbeeld XII

Bereiding van tetra(n-propyl)cyclopentadien

Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 1000 g heldere 50%
25 NaOH (12.5 mol), waarna werd gekoeld tot 10°C. Vervolgens werden 30 g Aliquat 336 (74 mmol) en 50 g (0.75 mol) vers gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 373
30 g propylbromide (3.03 mol) in een uur toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 1 uur roeren bij kamertemperatuur werd het reaktiemengsel verwarmd tot 35 °C, waarna nogmaals 6 uur werd geroerd. Er werd gestopt met roeren en er werd gewacht op fase-scheiding. De waterlaag werd afgetapt en er werd 990 g (12.4 mol) verse
35 50% NaOH toegevoegd. Vervolgens werd nog 5 uur bij kamertemperatuur geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment in het mengsel 14 % tri-, 80 % tetra- en 6 %

1003008

penta(propyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij verlaagde druk. Na vacuumdestillatie werd 103.1 g tetra(propyl)cyclopentadien verkregen.

- 5 Het produkt werd gekarakteriseerd met behulp van GC, GC-MS, ^{13}C - en ^1H -NMR.

Voorbeeld XIII

Bereiding van di(2-fenyl-propyl)cyclopentadien

- 10 Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 600 g heldere 50% NaOH (7.5 mol), waarna werd gekoeld tot 8°C. Vervolgens werden 20 g Aliquat 336 (49 mmol) en 33 g (0.5 mol) vers gekraakt
- 15 cyclopentadien toegevoegd. Het reaktiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 219 g 1-broom-2-phenylpropan (1.1 mol) ineens toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 2 uur roeren bij kamertemperatuur werd het reaktiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna
- 20 nogmaals 6 uur werd geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment 89 % di(2-fenyl-propyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij lage druk en hoge temperatuur, waarna 95,34 g (0.4 mol; 80%) di(2-phenyl-propyl)cyclopentadien werd verkregen.
- 25 Het produkt werd gekarakteriseerd met behulp van GC, GC-MS, ^{13}C - en ^1H -NMR.

1003008

Voorbeeld XIV

Bereiding van di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien

Een dubbelwandige reaktor met een inhoud van 1 L, voorzien van baffles, koeler, bovenroerder, thermometer en druppeltrechter werd gevuld met 600 g heldere 50% NaOH (7.5 mol), waarna werd gekoeld tot 8°C. Vervolgens werden 20 g Aliquat 336 (49 mmol) en 33 g (0.5 mol) vers gekraakt cyclopentadien toegevoegd. Het reactiemengsel werd enkele minuten turbulent geroerd. Vervolgens werd 226,6 g 2-broom-2-methylbutaan (1.5 mol) ineens toegevoegd. Hierbij werd gekoeld met water. Na 2 uur roeren bij kamertemperatuur werd het reactiemengsel verwarmd tot 70 °C, waarna nogmaals 6 uur werd geroerd. Met GC werd aangetoond dat op dat moment 56 % di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien aanwezig was. Het produkt werd gedestilleerd bij lage druk en hoge temperatuur, waarna 47,7 g (0.23 mol; 46%) di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien werd verkregen. Het produkt werd gekarakteriseerd met behulp van GC, GC-MS, ¹³C- en ¹H-NMR.

Voorbeeld XV

Bereiding van di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadien

Deze bereiding werd uitgevoerd als in het voorafgaande Voorbeeld maar nu met: 247,6 gram 3-broom-3-methyl-pentaaan. In eerste instantie werd 55%, na destillatie 43% (50,4 gram) di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadien verkregen.

Experiment XVI

Bereiding van 2-(N,N-dimethylaminoethyl)tosylaet in situ

In een driehalsrondbodempkolf, voorzien van magneetroerder en druppeltrechter, werd onder droge stikstof aan een oplossing van 2-dimethylaminoethanol (1 equivalent) in droge THF bij -10°C een oplossing van n-butyllithium in hexaan (1 equivalent) toegevoegd (doseertijd: 60 minuten). Na toevoegen van alle

1003008

butyllithium werd het mengsel op kamertemperatuur gebracht en 2 uur geroerd. Vervolgens werd het mengsel gekoeld (-10°C) waarna paratolueensulfonylchloride (1 equivalent) werd toegevoegd. Vervolgens werd 15 minuten bij deze
5 temperatuur geroerd alvorens de oplossing werd toegevoegd aan een cyclopentadienyl anion.

Op analoge wijze kunnen vergelijkbare tosylaten worden bereid. In een aantal van de navolgende voorbeelden wordt steeds een tosylaat gekoppeld aan gealkyleerde Cp-
10 verbindingen. Bij deze koppeling vindt naast de verlangde substitutiereactie ook geminale koppeling plaats. In bijna alle gevallen konden de geminale isomeren worden gescheiden van de niet-geminale isomeren door omzetting van de niet-geminale isomeren in hun slecht oplosbare
15 kaliumzout, gevolgd door wassen van dit zout met een oplosmiddel waarin dit zout niet of slecht oplost.

Voorbeeld XVII

a. Bereiding van

20 (dimethylaminoethyl)dicyclohexylcyclopentadien

In een driehalsrondbodemkolf van 250 ml, voorzien van magneetroeder en druppeltrechter, werd onder stikstofatmosfer aan een gekoelde (0°C) oplossing van dicyclohexylcyclopentadien (Voorbeeld iV) (6,90 g; 30,0
25 mmol) in droge tetrahydrofuraan (125 ml) een oplossing van n-butyllithium in hexaan (18,7 ml; 1,6 mol/L; 30 mmol) druppelsgewijs toegevoegd. Na 24 uur roeren bij kamertemperatuur werd 30,0 mmol in situ bereid 2-(dimethylaminoethyl) tosylaat toegevoegd. Na 18 uur roeren
30 bleek de conversie 88% te zijn en werd aan het reactiemengsel voorzichtig water (100 ml) toegedruppeld waarna de tetrahydrofuraan werd afgedestilleerd. Het ruwe produkt werd met ether geëxtraheerd waarna de gecombineerde organische fase werd gedroogd
35 (natriumsulfaat) en ingedampt. Het residu werd over een kolom met silicagel gezuiverd, resulterend in 7,4 g (dimethylaminoethyl)dicyclohexylcyclopentadien.

1003008

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-dicyclohexylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-

5 dicyclohexylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)
[C₅H₂(c-C₆H₁₁)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Cl₂] en [C₅H₂(c-C₆H₁₁)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Me₂]

In een Schlenkvaatje werd 1,37 g (4,54 mmol) (dimethylaminoethyl)dicyclohexylcyclopentadien opgelost
10 in 30 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld tot -60°C. Vervolgens werd 2,84 mL n-butyllithium (1,6M in hexaan; 4.54 mmol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 2 uur werd geroerd. Na afdampen van het oplosmiddel resteerde
15 een geel poeder waaraan 30 mL petroleumether werd toegevoegd.

In een tweede Schlenkvaatje werd aan 1,68 g Ti(III)Cl₃.3THF (4,53 mmol) 40 mL tetrahydrofuraan toegevoegd.

20 Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot -60°C, waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl₃ suspentie. Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether
25 toegevoegd, welke vervolgens weer werd ingedampt. Er resteerde een groene vaste stof bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-dicyclohexylcyclopentadienyl-titaan(III)dichloride.

In een Schlenkvaatje werd 0,31 g (0,671 mmol)
30 van het hierboven beschreven 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-dicyclohexylcyclopentadienyl-titaan(III)dichloride opgelost in 30 mL diethylether. De oplossing werd gekoeld tot -60°C, waarna 0,73 mL (1,84M in diethylether; 1,34 mmol) methyllithium werd toegedruppeld. De oplossing werd
35 langzaam naar kamertemperatuur gebracht waarna nog 1 uur werd geroerd. Vervolgens werd het oplosmiddel afgedampt en het residu geëxtraheerd met 40 mL petroleumether. Het

1003008

filtraat werd ingedampt en 18 uur onder vacuum gedroogd. Er resteerde 0.14 g van een zwart/bruine olie bevattende [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-dicyclohexylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

5

Voorbeeld XVIII

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)di(2-pentyl)cyclopentadien

In een driehalsrondbodemkolf van 250 ml, voorzien van magneetroeder en druppeltrechter, werd onder stikstofatmosfer aan een gekoelde (0°C) oplossing van di-(2-pentyl)cyclopentadien (7,82 g; 38,0 mmol) in droge tetrahydrofuraan (125 ml) een oplossing van n-butyllithium in hexaan (24,0 ml; 1,6 mol/L; 38 mmol) druppelsgewijs toegevoegd. Na 24 uur roeren bij kamertemperatuur werd in situ bereid 2-(dimethylaminoethyl) tosylaat (38,0 mmol) toegevoegd. Na 18 uur roeren bleek de conversie 92% te zijn en werd aan het reactiemengsel voorzichtig water (100 ml) toegedruppeld waarna de tetrahydrofuraan werd afgedestilleerd. Het ruwe produkt werd met ether geëxtraheerd waarna de gecombineerde organische fase werd gedroogd (natriumsulfaat) en ingedampt. Het residu werd over een kolom met silicagel gezuiverd, resulterend in 8.2 g (dimethylaminoethyl)di(2-pentyl)cyclopentadien.

25

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-pentyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-pentyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

30 [C₅H₂(2-C₅H₁₁)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Cl₂] en [C₅H₂(2-C₅H₁₁)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Me₂]

In een Schlenkvaatje werd 1,60 g (5,77 mmol) (dimethylaminoethyl)di(2-pentyl)cyclopentadien opgelost in 40 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld tot -60°C. Vervolgens werd 3,6 mL n-butyllithium (1,6M in hexaan; 5.77 mmol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 2 uur

35

1003008

werd geroerd.

In een tweede Schlenkvaatje werd aan 2,14 g Ti(III)Cl₃.3THF (5,77 mmol) 40 mL tetrahydrofuraan toegevoegd.

5 Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot -60°C, waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl₃ suspentie. Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether
10 toegevoegd, welke vervolgens weer werd ingedampt. Er resteerde 1,60 g van een groene vaste stof bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-pentyl)cyclopentadienyl-titaan(III)dichloride.

In een Schlenkvaatje werd 0,33 g (0,835 mmol) 1-
15 (dimethylaminoethyl)di(2-pentyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride opgelost in 40 mL diethylether. De oplossing werd gekoeld tot -60°C, waarna 0,90 mL methyllithium (1,84M in diethylether; 1.66 mmol) werd toegedruppeld. Het reactiemengsel werd langzaam
20 op kamertemperatuur gebracht, waarna nog 1 uur werd geroerd. Hierna werd het oplosmiddel afgedampt. Het residu werd geëxtraheerd met 50 mL petroleumether, waarna het filtraat werd ingedampt. Er resteerde 0.24 g van een
25 zwart/bruine olie bevattende [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-pentyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

Voorbeeld XIX

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)tri(2-propyl)cyclopentadien

30 In een droge 500 mL driehals met magneetroerder werd onder een droge stikstof atmosfeer een oplossing van 62.5 mL n-butyllithium (1.6 M in n-hexane; 100 mmol) toegevoegd aan een oplossing van 19.2 g (100 mmol) triisopropylcyclopentadien in 250 mL THF bij -60 °C. Na
35 opwarmen tot kamertemperatuur (in ca. 1 uur) werd nog 2 uur geroerd. Na koelen tot -60 °C, werd een oplossing van in situ bereid (dimethylaminoethyl)tosylaat (105 mmol) in

1003008

5 minuten toegevoegd. Het reactiemengsel werd opgewarmd tot kamertemperatuur, waarna overnacht werd geroerd. Na toevoeging van water werd het produkt geëxtraheerd met petroleum ether (40 - 60 °C). De gecombineerde organische laag werd gedroogd (Na_2SO_4) en ingedampt onder verlaagde druk. De conversie was hoger dan 95%. De opbrengst aan produkt na destillatie (uitgaande van triisopropylcyclopentadien) was ca. 55%.

10 b. Synthese van [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyl]titaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

$[\text{C}_5\text{H}(\text{iPr})_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Ti(III)Cl}_2]$ en

15 $[\text{C}_5\text{H}(\text{iPr})_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Ti(III)Me}_2]$

In een 500 mL 3-halskolf werd aan 8,5 g (28,18 mmol) van het kalium 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyl 200 mL petroleumether toegevoegd. In een tweede (1 L) 3-halskolf werd aan 10,5 g (28,3 mmol) 20 $\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 300 ml tetrahydrofuraan toegevoegd. Beide kolven werden gekoeld tot -60°C waarna de organokalium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl_3 suspensie. Het reactiemengsel bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride 25 werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 18 uur geroerd. Vervolgens werd gekoeld tot -60°C waarna 30,6 mL methyllithium (1,827 M in diethylether; 55,9 mmol) werd toegevoegd. Nadat 2 uur bij kamertemperatuur werd geroerd, werd het oplosmiddel verwijderd en het residu 18 30 uur onder vacuum gedroogd. Aan het produkt werd vervolgens 700 mL petroleumether toegevoegd waarna werd gefiltreerd. Het filtraat werd ingedampt en 2 dagen gedroogd onder vacuum. Er resteerde 9.2 g van een bruin/zwarte olie bevattende [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2- 35 propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

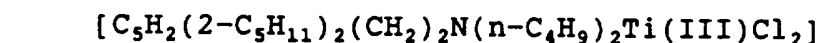
1003008

Voorbeeld XX

a. Bereiding van di(n-butylaminoethyl)di(2-pentyl)cyclopentadien

De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd
5 als voor (di-methylaminoethyl)-di-(2-pentyl)cyclopentadien, waarbij het tosylaat van N,N-di-n-butylaminoethanol in situ werd bereid. De conversie was 88%. Het di-(n-butylaminoethyl)-di-(2-pentyl)-
10 cyclopentadien werd na preparatieve kolomzuivering over silicagel met achtereenvolgens petroleumether (40-60°C) en THF, gevolgd door destillatie onder verlaagde druk verkregen met een rendement van 51%.

b. Bereiding van 1-(di-n-butylaminoethyl)-2,4-di(2-pentyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride



In een Schlenkvaasje werd 0.919 g (2.54 mmol) (di-n-butylaminoethyl)di(2-pentyl)cyclopentadien opgelost in 40 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld
20 tot -60°C. Vervolgens werd 1,6 mL n-butyllithium (1,6M in hexaan; 2,56 mmol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 2 uur werd geroerd. Vervolgens werd dit bij -60°C toegevoegd aan 960 mg (2,59 mmol) Ti(III)Cl₃.3THF in 20 mL
25 tetrahydrofuraan.

Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Het residu werd gewassen met 10 mL. Er
30 resteerde 0.95 g van een groene vaste stof bevattende 1-(di-n-butylaminoethyl)-2,4-di(2-pentyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

Voorbeeld XXI

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)di(2-propyl)cyclopentadien

35 De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)tri(2-propyl)cyclopentadien.

1003008

De conversie was 97%. Het dimethylaminoethyldiisopropylcyclopentadien werd destillatief verkregen met een rendement van 54%.

5 b. Synthese van

[1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

10 $[C_5H_2(iPr)_2(CH_2)_2NMe_2Ti(III)Cl_2]$ en
 $[C_5H_2(iPr)_2(CH_2)_2NMe_2Ti(III)Me_2]$

In een 250 mL 3-halskolf werd aan 8.9 g (40,3 mmol) (dimethylaminoethyl)-di-(2-propyl)cyclopentadien in 100 mL tetrahydrofuraan 25,2 mL n-butylithium (1.6 M, 40,3 mmol) toegedruppeld.

15 In een tweede (500 mL) 3-halskolf werd aan 14,93 g (40,3 mmol) $Ti(III)Cl_3 \cdot 3THF$ 100 ml tetrahydrofuraan toegevoegd. Beide kolven werden gekoeld tot $-60^\circ C$ waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de $Ti(III)Cl_3$ 20 suspentie. Het reactiemengsel bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di-(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 18 uur geroerd. Vervolgens werd gekoeld tot $-60^\circ C$ waarna 50,4 mL 25 methyllithium (1,6 M in diethylether; 80,6 mmol) werd toegevoegd. Nadat 2 uur bij kamertemperatuur werd geroerd, werd het oplosmiddel verwijderd en het residu 18 uur onder vacuum gedroogd. Aan het produkt werd vervolgens 350 mL 30 petroleumether toegevoegd waarna werd gefiltreerd. Het filtraat werd ingedampt en een dag gedroogd onder vacuum. Er resteerde 11,6 g van een bruin/zwarte olie bevattende [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

35

1003008

Voorbeeld XXII

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)di(2-butyl)cyclopentadien

In een driehalsrondbodemkolf van 250 ml, voorzien van magneetroerder en druppeltrechter, werd onder stikstofatmosfeer aan een gekoelde (0°C) oplossing van di-(2-butyl)cyclopentadien (8,90 g; 50,0 mmol) in droge tetrahydrofuraan (150 ml) een oplossing van n-butyllithium in hexaan (31,2 ml; 1,6 mol/L; 50 mmol) druppelsgewijs toegevoegd. Na 24 uur roeren bij kamertemperatuur werd het 2-(dimethylaminoethyl) tosylaat (50,0 mmol) toegevoegd. Na 18 uur roeren bleek de conversie 96% te zijn en werd aan het reactiemengsel voorzichtig water (100 ml) toegedruppeld waarna de tetrahydrofuraan werd afgedestilleerd. Het ruwe produkt werd met ether geëxtraheerd waarna de gecombineerde organische fase werd gedroogd (natriumsulfaat) en ingedampt. Het residu werd over een kolom met silicagel gezuiverd, resulterend in 8,5 g (dimethylaminoethyl)di(2-butyl)cyclopentadien.

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-butyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-butyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

[C₅H₂(2-C₄H₉)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Cl₂] en [C₅H₂(2-C₄H₉)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Me₂]

In een Schlenkvaatje werd 2,36 g (9,48 mmol) (dimethylaminoethyl)di(2-butyl)cyclopentadien opgelost in 50 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld tot -60°C. Vervolgens werd 5,9 mL n-butyllithium (1,6M in hexaan; 9,44 mmol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 2 uur werd geroerd.

In een tweede Schlenkvaatje werd aan 3,51 g Ti(III)Cl₃.3THF (9,44 mmol) 50 mL tetrahydrofuraan toegevoegd.

Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot -60°C, waarna de

1003008

organolithium verbinding werd toegevoegd aan de $Ti(III)Cl_3$ suspentie. Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether
5 toegevoegd, welke vervolgens weer werd ingedampt. Er resteerde 2,15 g van een groene vaste stof bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-butyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

In een Schlenkvaatje werd 0,45 g (1,22 mmol) 1-
10 (dimethylaminoethyl)di(2-butyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride opgelost in 40 mL diethylether. De oplossing werd gekoeld tot $-60^\circ C$, waarna 1,33 mL methyllithium (1,84M in diethylether; 2,44 mmol) werd toegedruppeld. Het reactiemengsel werd langzaam
15 op kamertemperatuur gebracht, waarna nog 1 uur werd geroerd. Hierna werd het oplosmiddel afgedampt. Het residu werd geëxtraheerd met 50 mL petroleumether, waarna het filtraat werd ingedampt. Er resteerde 0.36 g van een
20 zwart/bruine olie bevattende [1-(dimethylaminoethyl)-2,4-di(2-butyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

Voorbeeld XXIII

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)tri(2-butyl)cyclopentadien

25 De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)tri(2-propyl)cyclopentadien. De conversie was 92%. Het produkt werd destillatief verkregen met een rendement van 64%.

30 b. Synthese van [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-butyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-butyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)
35 $[C_5H(2-C_4H_9)_3(CH_2)_2NMe_2Ti(III)Cl_2]$ en $[C_5H(2-C_4H_9)_3(CH_2)_2NMe_2Ti(III)Me_2]$

In een 500 mL 3-halskolf werd aan 6,28 g (20,6 mmol) van het kalium 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-

1003008

butyl)cyclopentadienyl 200 mL petroleumether toegevoegd. In een tweede (1 L) 3-halskolf werd aan 7,65 g (20,6 mmol) Ti(III)Cl₃.3THF 300 ml tetrahydrofuraan toegevoegd. Beide kolven werden gekoeld tot -60°C waarna de organokalium
5 verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl₃ suspentie. Het reactiemengsel bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-butyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride werd langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog
10 18 uur geroerd. Vervolgens werd gekoeld tot -60°C waarna 22,3 mL methyllithium (1,827 M in diethylether; 40,7 mmol) werd toegevoegd. Nadat 2 uur bij kamertemperatuur werd geroerd, werd het oplosmiddel verwijderd en het residu 18 uur onder vacuum gedroogd. Aan het produkt werd vervolgens
15 700 mL petroleumether toegevoegd waarna werd gefiltreerd. Het filtraat werd ingedampt en 2 dagen gedroogd onder vacuum. Er resteerde 7,93 g van een bruin/zwarte olie bevattende [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-butyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

20 Voorbeeld XXIV

Bereiding van (dimethylaminoethyl)di(3-pentyl)cyclopentadien

De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)di(2-propyl)cyclopentadien.
25 De conversie was 99%. Het (dimethylaminoethyl)di(3-pentyl)cyclopentadien werd na preparatieve kolomzuivering over silicagel met achtereenvolgens petroleumether (40-60°C) en THF verkregen met een rendement van 85%.

30

Voorbeeld XXV

Bereiding van (di-n-butylaminoethyl)-di-(3-pentyl)cyclopentadien

De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (di-n-butylaminoethyl)di(2-pentyl)-
35 cyclopentadien. De conversie was 95%. Het produkt werd na preparatieve kolomzuivering over silicagel met

1003008

achtereenvolgens petroleumether (40-60°C) en THF verkregen met een rendement van 75%.

Voorbeeld XXVI

5 Bereiding van (2-dimethylaminoethyl)-tri-(3-pentyl)cyclopentadien

De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)tri(2-propyl)cyclopentadien. De conversie was 94%. Het (2-dimethylaminoethyl)-tri-(3-pentyl)cyclopentadien werd na preparatieve kolomzuivering
10 over silicagel met achtereenvolgens petroleumether (40-60°C) en THF verkregen met een rendement van 61%.

Voorbeeld XXVII

15 a. Bereiding van cyclohexyl(dimethylaminoethyl)-di-(2-propyl)cyclopentadien

In een schlenkvat werd aan een oplossing van cyclohexyldiisopropylcyclopentadien (9,28 g; 40,0 mmol) in droge THF (150 mL) bij kamertemperatuur een oplossing
20 van n-butyllithium in hexaan (25,0 mL; 1,6 mol/L; 40,0 mmol) toegedruppeld. Vervolgens werd in een ander schlenkvat een oplossing van n-butyllithium in hexaan (25,0 mL; 1,6 mol/L; 40,0 mmol) aan een koude (-78°C) oplossing van dimethylaminoethanol (3,56 g; 40,0 mmol) in
25 THF (100 mL) toegedruppeld. Na anderhalf uur roeren bij kamertemperatuur werd het mengsel opnieuw afgekoeld tot -78°C en werd het vaste tosylchloride (8,10 g; 40,0 mmol) langzaam toegevoegd. Het mengsel werd op 0°C gebracht en daarbij 5 minuten geroerd, opnieuw tot -78°C afgekoeld,
30 waarna het mengsel van de eerste schlenk ineens werd toegevoegd. Na 16 uur roeren bij kamertemperatuur bedroeg de conversie 100%. Na kolomchromatografie werd 11.1 g cyclohexyl(dimethylaminoethyl)-di-(2-propyl)cyclopentadien verkregen.

35

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-4-cyclohexyl-2,5-di(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-

1003008

(dimethylaminoethyl)-4-cyclohexyl-2,5-di(2-propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

[C₅H(c-Hex)(2-C₃H₇)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Cl₂] en [C₅H(c-Hex)(2-C₃H₇)₂(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Me₂]

5 Aan lithium (dimethylaminoethyl)cyclohexyldi(2-propyl)cyclopentadien (2.18 g, 7,20 mmol), opgelost in 20 mL tetrahydrofuraan werd bij -70 °C een gekoelde slurry (-70 °C) van Ti(III)Cl₃.3THF (2,67 g, 7,20 mmol) in 20 mL THF toegevoegd. De ontstane donkergroene oplossing werd 72
10 uur geroerd bij kamertemperatuur. Na indampen werd 30 mL petroleumether (40-60) toegevoegd. Na opnieuw volledig indampen werd een groen poeder (2,37 g) verkregen, bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-4-cyclohexyl-2,5-di(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride[lithiumchloride].
15

Aan een tot -70 °C gekoelde slurry van 0.63 g (1,36 mmol) van het hierboven verkregen [1-(dimethylaminoethyl)-4-cyclohexyl-2,5-di(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)-dichloride].[lithiumchloride] in 30 mL diethylether werd
20 1,70 mL methyllithium (1,6 M in diethyl ether, 2,72 mmol) toegedruppeld. De groenbruine slurry kleurde direct donker. Vervolgens werd het mengsel 1 uur geroerd bij kamertemperatuur, volledig ingedampt en opgelost in 40 mL petroleumether. Na filtratie en volledig afdampen van het
25 oplosmiddel werd een zwart poeder (0,47 g, 1,22 mmol) verkregen, bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-4-cyclohexyl-2,5-di(2-propyl)cyclopentadienylTi(III)dimethyl.

Voorbeeld XXVIII

30 Bereiding van (di-n-butylaminoethyl)di(2-propyl)cyclopentadien

De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)di(2-propyl)cyclopentadien waarbij het tosylaat van N,N-di-n-butylaminoethanol in
35 situ werd bereid. De conversie was 94%. Het niet-geminale di-n-butylaminoethyl-di(2-propyl)cyclopentadien werd destillatief verkregen met een rendement van 53%.

1003008

Voorbeeld XXIX

Bereiding van (dimethylaminoethyl)-tri-(2-pentyl)cyclopentadien

5 De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)tri(2-propyl)cyclopentadien. De conversie was 90%. Het (dimethylaminoethyl)-tri-(2-pentyl)cyclopentadien werd verkregen na preparatieve kolomzuivering over silicagel met achtereenvolgens
10 petroleumether (40-60°C) en THF met een rendement van 57%.

Voorbeeld XXX

a. Bereiding van bis(dimethylaminoethyl)triisopropylcyclopentadien

15 In een droge 500 mL driehals met magneetroerder werd onder een droge stikstof atmosfeer een oplossing van 62.5 mL *n*-butyllithium (1.6 M in *n*-hexane; 100 mmol) toegevoegd aan een oplossing van 19.2 g (100 mmol) triisopropylcyclopentadien in 250 mL THF bij -60 °C. Na
20 opwarmen tot kamertemperatuur (in ca. 1 uur) werd nog 2 uur geroerd. Na koelen tot -60 °C, werd een oplossing van in situ bereid (dimethylaminoethyl)tosylaat (105 mmol) in 5 minuten toegevoegd. Het reaktiemengsel werd opgewarmd tot kamertemperatuur, waarna overnacht werd geroerd. Na
25 toevoeging van water werd het produkt geextraheerd met petroleum ether (40 - 60 °C). De gecombineerde organische laag werd gedroogd (Na₂SO₄) en ingedampt onder verlaagde druk. De conversie was hoger dan 95%. Een deel van het aldus verkregen produkt (10,1 g; 38,2 mmol) werd nogmaals
30 onder dezelfde omstandigheden gealkyleerd met (dimethylaminoethyl) tosylaat (39,0 mmol). Het bis(2-dimethylaminoethyl)triisopropylcyclopentadien werd verkregen in een rendement van 35% via kolomchromatografie.

35

b. Synthese van [1,3-bis(dimethylaminoethyl)-2,4,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1,3-

1003008

bis(dimethylaminoethyl)-2,4,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)
[C₅(2-C₃H₇)₃((CH₂)₂NMe₂)₂Ti(III)Cl₂] en [C₅(2-C₃H₇)₃((CH₂)₂NMe₂)₂Ti(III)Me₂]

5 In een 500 mL 3-halskolf werd aan 3,38 g (10,1 mmol) van het kalium 1,3-bis(dimethylaminoethyl)-2,4,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyl 200 mL petroleumether toegevoegd. In een tweede (1 L) 3-halskol werd aan 3,75 g (10,1 mmol) Ti(III)Cl₃.3THF 300 ml tetrahydrofuraan
10 toegevoegd. Beide kolven werden gekoeld tot -60°C waarna de organokalium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl₃ suspentie. Het reactiemengsel bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride werd langzaam
15 naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 18 uur geroerd. Vervolgens werd gekoeld tot -60°C waarna 11,0 mL methyllithium (1,827 M in diethylether; 20,1 mmol) werd toegevoegd. Nadat 2 uur bij kamertemperatuur werd geroerd, werd het oplosmiddel verwijderd en het residu 18 uur onder
20 vacuum gedroogd. Aan het produkt werd vervolgens 700 mL petroleumether toegevoegd waarna werd gefiltreerd. Het filtraat werd ingedampt en 2 dagen gedroogd onder vacuum. Er resteerde 3,62 g van een bruin/zwarte olie bevattende
25 [1,3-bis(dimethylaminoethyl)-2,4,5-tri(2-propyl)cyclopentadienyl]dimethyltitaan(III).

Voorbeeld XXXI

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)tricyclohexylcyclopentadien

30 De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd als voor (dimethylaminoethyl)dicyclohexylcyclopentadien. De conversie was 91%. Het produkt werd via preparatieve kolomzuivering over silicagel met achtereenvolgens petroleumether (40-60°C) en THF als eluens verkregen in
35 een rendement van 80%.

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-

1003008

tricyclohexylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride en
[1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-

tricyclohexylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

[C₅H(c-Hex)₃(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Cl₂] en [C₅H(c-

5 Hex)₃(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Me₂]

Aan lithium (dimethylaminoethyl)tricyclohexyl-
cyclopentadien (2.11 g, 5.70 mmol), opgelost in 20 mL
tetrahydrofuraan werd bij -70 °C een gekoelde slurry (-70
°C) van Ti(III)Cl₃.3THF (2,11 g, 5,70 mmol) in 20 mL THF
10 toegevoegd. De ontstane donkergroene oplossing werd 72 uur
geroerd bij kamertemperatuur. Na indampen werd 30 mL
petroleumether (40-60) toegevoegd. Na opnieuw volledig
indampen werd een mintgroen poeder (2,80 g) verkregen,
bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,5-

15 tricyclohexylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

Aan een tot -70 °C gekoelde slurry van 0.50 g (0.922 mmol)
van het hierboven verkregen [1-(dimethylaminoethyl)-
2,3,5-tricyclohexylcyclopentadienyltitaan(III)-
dichloride].[lithiumchloride] in 30 mL diethylether werd
20 1.15 mL methyllithium (1,6 M in diethyl ether, 1,84 mmol)
toegegruppeld. De groenbruine slurry kleurde direct
donker. Vervolgens werd het mengsel 1 uur geroerd bij
kamertemperatuur, volledig ingedampt en opgelost in 40 mL
petroleumether. Na filtratie en volledig afdampen van het
25 oplosmiddel werd een zwart poeder (0,40 g, 0,87 mmol)
verkregen, bevattende 1-(dimethylaminoethyl)tricyclohexyl-
cyclopentadienyl-Ti(III)dimethyl.

Voorbeeld XXXII

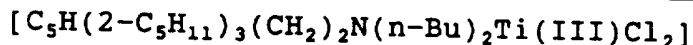
30 a. Bereiding van (di-n-butylaminoethyl)-tri-(2-
pentyl)cyclopentadien

De reactie werd op identieke wijze uitgevoerd
als voor (di-n-butylaminoethyl)-di-(3-
pentyl)cyclopentadien. De conversie was 88%. Het 2-di(n-
35 butylaminoethyl)-di(2-pentyl)cyclopentadien werd na
preparatieve kolomzuivering over silicagel met
achtereenvolgens petroleumether (40-60°C) en THF, gevolgd

1003008

door destillatie onder verlaagde druk verkregen met een rendement van 51%.

5 b. Synthese van 1-(di-n-butylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-pentyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride



2,633 g (6,11 mmol) (di-n-butylaminoethyl)tri(2-pentyl)cyclopentadien werd opgelost in 50 mL diethylether en afgekoeld tot -78°C . Vervolgens werd 3,8 mL n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 6,11 mmol) toegevoegd. Na 18 uur roeren bij kamertemperatuur werd de heldere lichtgele oplossing ingedampt en 1 keer gewassen met 25 mL petroleumether. Vervolgens werd het oplosmiddel volledig afgedampt en er resteerde 1,58 g van een gele olie bevattende lithium 1-(di-n-butylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-pentyl)cyclopentadienyl.

15 Vervolgens werd de organolithium verbinding opgelost in 50 mL tetrahydrofuraan en bij -78°C toegevoegd aan 9,23 g (24,9 mmol) $\text{Ti}(\text{III})\text{Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in 50 mL tetrahydrofuraan. Na 20 18 uur roeren bij kamertemperatuur was er een donkergroene oplossing ontstaan. Deze oplossing werd volledig ingedampt waarna er 1,52 g van een groene olie resteerde, bevattende 1-(di-n-butylaminoethyl)-2,3,5-tri(2-pentyl)cyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

25

Voorbeeld XXXIII

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)tetraethylcyclopentadien

30 In een schlenkvat werd aan een oplossing van tetraethylcyclopentadien (2,066 g; 11,6 mmol) in droge THF (20 ml) bij kamertemperatuur een oplossing van n-butyllithium in hexaan (6,00 ml; 1,65 mol/L; 9,90 mmol) toegedruppeld.

35 Vervolgens werd in een tweede schlenkvat een oplossing van n-butyllithium in hexaan (5,90 ml; 1,65 mol/L; 9,74 mmol) aan een koude oplossing (-78°C) van 2-

1003008

dimethylaminoethanol (0,867 g; 9,74 mmol) in THF (35 ml) toegedruppeld. Na twee uur roeren bij kamertemperatuur werd het mengsel opnieuw afgekoeld tot -78°C en werd het vaste tosylchloride (1,855 g; 9,74 mmol) langzaam
5 toegevoegd. Het mengsel werd op 0°C gebracht en daarbij 5 minuten geroerd, waarna het mengsel van het eerste schlenkvat ineens werd toegevoegd. Na 16 uur bedroeg de conversie 100%. Na kolomchromatografie werd 2,6 g (dimethylaminoethyl)tetraethylcyclopentadien verkregen.

10

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetraethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetraethylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

15 $[\text{C}_5\text{Et}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Ti(III)Cl}_2]$ en $[\text{C}_5\text{Et}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Ti(III)Me}_2]$

In een Schlenkvaatje werd 0,38 gram (dimethylaminoethyl)tetraethylcyclopentadien (1,523 mmol) opgelost in 20 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld tot -60°C . Vervolgens werd 0,95 mL n-butyllithium
20 (1,6 M in hexaan; 1,52 mmol) toegedruppeld. Na 30 minuten werd gestopt met koelen. Bij kamertemperatuur werd nog 1 uur geroerd.

In een tweede Schlenkvaatje werd aan 0,57 g (1,538 mmol) $\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 30 mL tetrahydrofuraan toegevoegd.

25 Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot -60°C waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl_3 suspensie. Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether
30 toegevoegd waarna weer werd ingedampt. Het residu was een groene vaste stof bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetraethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride. Aan 0,25 g (0,68 mmol) van het produkt werd 20 mL diethylether toegevoegd. Na koelen tot -60°C werd 0,85 mL
35 methyllithium (1.6 M in diethylether; 1,36 mmol) toegevoegd. Er werd 3 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd verwijderd onder verlaagde

1003008

druk. Na toevoegen van petroleumether, filtratie en indampen werd 0.17 g van een donkere olie verkregen bevattende 1-[(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetraethylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

5

Voorbeeld XXXIV

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)tetra-n-octylcyclopentadien

In een schlenkvat werd aan een oplossing van tetra-n-octylcyclopentadien (20,4 g; 39,6 mmol) in droge THF (100 ml) bij kamertemperatuur een oplossing van n-butyllithium in hexaan (24,8 ml; 1,6 mol/L; 39,6 mmol) toegedruppeld.

Vervolgens werd in een tweede schlenkvat een oplossing van n-butyllithium in hexaan (24,6 ml; 1,6 mol/L; 39,6 mmol) aan een koude oplossing (-78°C) van 2-dimethylaminoethanol (3,53 g; 39,6 mmol) in THF (30 ml) toegedruppeld. Na twee uur roeren bij kamertemperatuur werd het mengsel opnieuw afgekoeld tot -78°C en werd het vaste tosylchloride (7,54 g; 39,6 mmol) langzaam toegevoegd. Het mengsel werd op 0°C gebracht en daarbij 5 minuten geroerd, waarna het mengsel van de eerste schlenk ineens werd toegevoegd. Na 16 uur bedroeg de conversie 87%. Na kolomchromatografie werd 19,2 g (dimethylaminoethyl)tetra-n-octylcyclopentadien verkregen.

Voorbeeld XXXV

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)tetra-n-propylcyclopentadien

In een 500 ml driehalskolf werd aan een oplossing van tetra-n-propylcyclopentadien (35,0 g; 150 mmol) in droge THF (200 ml) bij kamertemperatuur een oplossing van n-butyllithium in hexaan (93,8 ml; 1,6 mol/L; 150 mmol) toegedruppeld.

Vervolgens werd in een tweede schlenkvat een oplossing van n-butyllithium in hexaan (93,8 ml; 1,6

1003008

mol/L; 150 mmol) aan een koude oplossing (-78°C) van 2-dimethylaminoethanol (13,35 g; 150 mmol) in THF (100 ml) toegedruppeld. Na twee uur roeren bij kamertemperatuur werd het mengsel opnieuw afgekoeld tot -78°C en werd het
5 vaste tosylchloride (28,5 g; 150 mmol) langzaam toegevoegd. Het mengsel werd op -20°C gebracht en daarbij 5 minuten geroerd, waarna het mengsel van de eerste schlenk werd toegevoegd. Na 16 uur bedroeg de conversie 97%. Na kolomchromatografie werd 39,6 g
10 (dimethylaminoethyl)tetra-n-propylcyclopentadien verkregen.

b. Synthese van 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetra-n-propylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride en [1-
15 (dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetra-n-propylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)
[C₅(n-Pr)₄(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Cl₂] en [C₅(n-Pr)₄(CH₂)₂NMe₂Ti(III)Me₂]

In een Schlenkvaatje werd 0,62 gram
20 (dimethylaminoethyl)tetra(n-propyl)cyclopentadien (2,03 mmol) opgelost in 20 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld tot -60°C. Vervolgens werd 1,27 mL n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 2,03 mmol) toegedruppeld. Na 30 minuten werd gestopt met koelen. Bij
25 kamertemperatuur werd nog 1 uur geroerd. In een tweede Schlenkvaatje werd aan 0,75 g (2,03 mmol) Ti(III)Cl₃.3THF 30 mL tetrahydrofuraan toegevoegd. Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot -60°C waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl₃
30 suspentie. Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether toegevoegd waarna weer werd ingedampt. Het residu was een groene olie bevattende 1-(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-
35 tetra-n-propylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride. Aan 0,51 g (1.01 mmol) van het produkt werd 20 mL diethylether toegevoegd. Na koelen tot -60°C werd 1,26 mL methyllithium

1003008

(1.6 M in diethylether; 2,02 mmol) toegevoegd. Er werd 3 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel verd verwijderd onder verlaagde druk. Na toevoegen van petroleumether, filtratie en indampen werd 0.31 g van een
5 donkere olie verkregen bevattende 1-[(dimethylaminoethyl)-2,3,4,5-tetra-n-propylcyclopentadienyl]di-methyltitaan(III).

Voorbeeld XXXVI

10 Bereiding van (dimethylaminoethyl)di(2-phenyl-propyl)cyclopentadien

In een driehalsrondbodemkolf van 250 ml, voorzien van magneetroerder en druppeltrechter, werd onder stikstofatmosfer aan een gekoelde (0°C) oplossing van
15 di(2-phenyl-propyl)cyclopentadien (6,05 g; 20 mmol) in droge tetrahydrofuraan (100 ml) 12,5 mL van een 1,6 molaire oplossing van n-butyllithium in hexaan druppelsgewijs toegevoegd. Na 24 uur roeren bij kamertemperatuur werd een oplossing van in situ bereid 2-
20 (dimethylaminoethyl)tosylaat (20 mmol) in THF/hexaan toegevoegd. Na 18 uur roeren bleek de conversie 90% te zijn en werd aan het reactiemengsel voorzichtig water (100 ml) toegedruppeld waarna de tetrahydrofuraan werd afgedestilleerd. Het ruwe produkt werd met ether
25 geëxtraheerd waarna de gecombineerde organische fase werd gedroogd (op natriumsulfaat) en ingedampt. Het residu werd over een kolom met silicagel gezuiverd, resulterend in 5,98gram (80%) (dimethylaminoethyl)di(2-phenyl-propyl)cyclopentadien.

30

Voorbeeld XXXVII

Bereiding van ((dimethylaminoethyl)di(2-phenyl-propyl)cyclopentadienyl)titaniumdichloride

35 Aan (dimethylaminoethyl)di(2-phenyl-propyl)cyclopentadien (1,12 gram, 3 mmol), opgelost in 20 mL tetrahydrofuraan, werd bij 0 °C (ijsbad) 1,87 mL van een 1,6 molaire butyllithium in hexaan oplossing

1003008

toegevoegd. Na 15 minuten roeren werd dit mengsel verder afgekoeld tot -78°C en werd een eveneens tot -78°C gekoelde slurry van $\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (1,11 g, 3 mmol) in 20 mL THF toegevoegd. Het koelbad werd weggehaald en de
5 ontstane donkergroene oplossing werd 72 uur geroerd bij kamertemperatuur. Na indampen werd 30 mL petroleumether (40-60) toegevoegd. Na opnieuw volledig indampen werd een groen poeder (1,19 g) verkregen, bevattende
10 ((dimethylaminoethyl)di(2-phenyl-propyl)cyclopentadienyl)titaniumdichloride.

Voorbeeld XXXVIII

a. Bereiding van (dimethylaminoethyl)di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien

15 In een driehalsrondbodemkolf van 250 ml, voorzien van magneetroeder en druppeltrechter, werd onder stikstofatmosfer aan een gekoelde (0°C) oplossing van di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien (8,25 g; 40 mmol) in droge tetrahydrofuraan (125 ml) 25 mL van een 1,6
20 molaire oplossing van n-butyllithium in hexaan druppelsgewijs toegevoegd. Na 24 uur roeren bij kamertemperatuur werd een oplossing van in situ bereid 2-(dimethylaminoethyl)tosylaet (40 mmol) in THF/hexaan toegevoegd. Na 18 uur roeren bleek de conversie 91% te
25 zijn en werd aan het reactiemengsel voorzichtig water (100 ml) toegedruppeld waarna de tetrahydrofuraan werd afgedestilleerd. Het ruwe produkt werd met ether geëxtraheerd waarna de gecombineerde organische fase werd gedroogd (op natriumsulfaat) en ingedampt. Het residu werd
30 over een kolom met silicagel gezuiverd, resulterend in 9,1 gram (82%) (dimethylaminoethyl)di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien.

b. Synthese van ((dimethylaminoethyl)di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadienyl)titaniumdichloride

35 Aan (dimethylaminoethyl)di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadien (1,39 gram, 5 mmol), opgelost in 20

1003008

mL tetrahydrofuraan, werd bij 0 °C (ijsbad) 3,1 mL van een 1,6 molaire butyllithium in hexaan oplossing toegevoegd. Na 15 minuten roeren werd dit mengsel verder afgekoeld tot -78 °C en werd een eveneens tot -78 °C gekoelde slurry van
5 Ti(III)Cl₃.3THF (1,86 g, 5 mmol) in 20 mL THF toegevoegd. Het koelbad werd weggehaald en de ontstane donkergroene oplossing werd 72 uur geroerd bij kamertemperatuur. Na indampen werd 30 mL petroleumether (40-60) toegevoegd. Na opnieuw volledig indampen werd een groen poeder (1,68 g)
10 verkregen, bevattende ((dimethylaminoethyl)di(1,1-dimethyl-propyl)cyclopentadienyl)titaniumdichloride.

Voorbeeld XXXIX

a. Bereiding van (dimethylaminomethyl)di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadien
15

De bereiding werd uitgevoerd als in voorbeeld XXXVIII, maar nu met 7,03 gram di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadien (30 mmol), 30 mol 2-(dimethylaminoethyl)tosylaat en 18,7 mL 1,6 M
20 butyllithium oplossing. In eerste instantie werd 90%, na zuivering over de kolom werd 79% (7,24 gram) (dimethylaminomethyl)di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadien verkregen.

b. Synthese van ((dimethylaminoethyl)di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadienyl)titaniumdichloride
25

De synthese werd uitgevoerd als in Voorbeeld XXXVIII maar nu met:
1,53 gram (dimethylaminomethyl)di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadien. Er werd 1,76 gram
30 ((dimethylaminoethyl)di(1-methyl-1-ethyl-propyl)cyclopentadienyl)titaniumdichloride verkregen.

1003008

Voorbeeld XXXX

Bereiding van liganden uit alkenyllithium verbindingen en esters

Bereiding van (N,N-di-n-decylaminoethyl)-

5 tetramethylcyclopentadien

In een driehalskolf werd 1,5 g (216 mmol) Li draad toegevoegd aan 200 mL diethylether. De oplossing werd gekoeld tot 0°C waarna langzaam 10,0 mL (98 mmol) 2-broom-2-buteen werd toegedruppeld. Bij kamertemperatuur
10 werd nog 30 minuten geroerd. De oplossing kleurde groen/geel. Hierna werd de oplossing gekoeld tot -25°C en werd langzaam 13,05 gram (33,89 mmol) N,N-di-n-decylaminoethylpropionaat toegedruppeld onder koelen. De
15 temperatuur steeg tot 0°C. Het reactiemengsel werd vervolgens nog 5 minuten geroerd bij kamertemperatuur. Hierna werd langzaam 20 mL water toegedruppeld. De water- en etherlaag werden gescheiden en de waterlaag werd geëxtraheerd met 2x50 mL diethylether. De verzamelde etherlaag werd gedroogd (MgSO₄), gefiltreerd en ingedampt.
20 Het residu was een licht gele vloeistof bevattende 4-(N,N-di-n-decylaminoethyl)-4-hydroxy-hepta-2,5-dien welke gekarakteriseerd werd via NMR. De opbrengst was 15,0 gram. In een 3-halskolf werd 10,0 gram p-tolueensulfonzuur monohydraat (52,6 mmol) opgelost in 150 mL diethylether.
25 Hierbij werd 15,0 g van het verkregen carbinol (32,49 mmol) toegedruppeld. Tijdens het toedruppelen ontstond een witte suspensie. Vervolgens werd 2 uur geroerd bij kamertemperatuur. De oplossing werd geneutraliseerd met Na₂CO₃ oplossing. De water- en etherlaag werden gescheiden
30 en de waterlaag werd geëxtraheerd met 2x50 mL diethylether. De verzamelde etherlagen werden gedroogd en het droogmiddel werd afgefiltreerd. Hierna werd de diethylether afgedampt. Het residu bevatte carbinol (30%) en ligand (70%). Opbrengst: 11 gram ruw produkt (76%).
35 5 gram van dit ruwe mengsel werd gezuiverd via kolomchromatografie tot 3 g zuiver ligand. Volgens deze methode werden de volgende liganden

1003000

gesynthetiseerd ($Cp' = Me_4C_5$; $Et = (CH_2)_2$):

	$Cp'EtN(ethyl)_2$: Rendement (30%)
	$(Et_2)(Me_2)C_5(CH_2)_2NMe_2$: Rendement (15%)
5	$Cp'EtN(iButyl)_2$: Rendement (20%)
	$Cp'CH(CH_3)CH_2N(ethyl)_2$: Rendement (30%)
	$Cp'EtN(Me)Pr$: Rendement (15%)
	$Cp'EtN(n-Bu)_2$: Rendement (50%)
	$Cp'EtN(cyclohexyl)_2$: Rendement (30%)
10	$Cp'EtN(secButyl)_2$: Rendement (15%)
	$Cp'EtN(ethyl)(fenyl)$: Rendement (10%)
	$Cp'EtN(iPropyl)(cyclohexy)$: Rendement (15%)
	$Cp'EtN(Me)(ethylfenyl)$: Rendement (25%)
	$Cp'EtN(2-methoxyethyl)_2$: Rendement (25%)

15

Voorbeeld XXXXI

a. Bereiding van (N,N',N'-trimethyl-3,6-diazaheptyl)tetramethylcyclopentadien

Uit 2-lithium-2-buteen en

20 $EtOC(O)CH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_2$ werd op de in DE-A-4303647 beschreven werkwijze de in de aanhef genoemde verbinding bereid met een opbrengst van 25% berekend op de hoeveelheid ester waarvan werd uitgegaan.

25 b. Synthese van [1-(N,N',N'-trimethyl-3,6-diazaheptyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]dichloortitaan(III)
 $[C_5Me_4\{(CH_2)_2N(CH_3)(CH_2)_2N(CH_3)_2Ti(III)Cl_2\}]$

In een Schlenkvaatje werd 0,21 gram (0,838 mmol) (N,N',N'-trimethyl-3,6-diazaheptyl)tetramethylcyclopentadien opgelost in 15 mL tetrahydrofuraan, waarna werd 30 gekoeld tot $-60^\circ C$. Vervolgens werd 0,52 mL n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 0,832 mmol) toegedruppeld. Na 2,5 uur werd gestopt met koelen, waarna bij kamertemperatuur nog 30 minuten werd geroerd.

35 In een tweede Schlenkje werd aan 0,31 g $Ti(III)Cl_3 \cdot 3THF$ (0,836 mmol) 15 mL tetrahydrofuraan toegevoegd. Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot $-60^\circ C$, waarna de

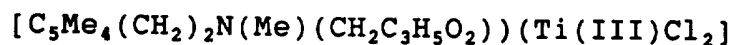
1003008

organolithium verbinding werd toegevoegd aan de $Ti(III)Cl_3$ suspentie. Na 2 uur werd gestopt met koelen, waarna bij kamertemperatuur nog 2 uur werd geroerd. Vervolgens werd het oplosmiddel afgedampt. Aan het residu, bevattende [1-
5 (N,N',N'-trimethyl-3,6-diazaheptyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]titaan(III)dichloride, werd 40 ml petroleumether toegevoegd, welke vervolgens weer werd afgedampt. De gesynthetiseerde katalysator werd niet verder opgewerkt.

10

Voorbeeld XXXXII

a. Bereiding van 1-(N-methyl-N-(dioxolymethyl)ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride



15

In een Schlenkvaatje werd aan 0,36 g (1,33 mmol) lithium 1-(N-methyl-N-(dioxolymethyl)ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl 40 mL petroleumether toegevoegd.

20

In een tweede Schlenkvaatje werd aan 0,50 g $Ti(III)Cl_3 \cdot 3THF$ (1,35 mmol) 30 mL tetrahydrofuraan toegevoegd.

25

Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot $-60^\circ C$, waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de $Ti(III)Cl_3$ suspentie. Het reactiemengsel werd 18 uur bij kamertemperatuur geroerd, waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether toegevoegd, waarna weer werd ingedampt. Het residu was een groene vaste stof, bevattend 1-((N-methyl-N-(dioxolymethyl)ethyl)-2,3,4,5-

30

tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

1003008

Voorbeeld XXXXIII

a. Bereiding van 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-chloorethyl)cyclopentadien

5 Een 1 liter driehalskolf, voorzien van
druppeltrechter, koeler, mechanische roerder en
stikstofinlaat, werd gevuld met 30,5 g 1,2,3,4-
tetramethylcyclopentadien (0,25 mol), opgelost in 700 ml
ethoxyethaan, en gekoeld tot 2 °C. Vervolgens werd 160 ml
n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 0,26 mol) toegedruppeld
10 in 2 uur. Vervolgens werd 18 uur geroerd bij
kamertemperatuur met behulp van een mechanische roerder.
Hierna werd 36,0 g 1-broom-2-chloorethaan (0,25 mol) in
één keer toegevoegd. Het reaktiemengsel werd gedurende 10
dagen geroerd bij kamertemperatuur. Uit GC-analyse van een
15 monster bleek de conversie van het
tetramethylcyclopentadien 91 % te bedragen. Aan het
reaktiemengsel werd 100 ml water toegevoegd, waarna de
water- en organische fase werden gescheiden. De organische
laag werd 1 x gewassen met 50 ml verzadigde waterige
20 natriumchloride oplossing, gedroogd (met natriumsulfaat),
gefiltreerd en ingedampt. Het residu (43,9 g) bleek uit
gaschromatografische (GC) analyse de volgende
samenstelling te hebben: naast de uitgangs- stoffen 1-
broom-2-chloorethaan (9 gew.%) en 1,2,3,4-
25 tetramethylcyclopentadien (9 gew.%), bleek alleen niet-
geminaal gekoppeld produkt (84%) en geminaal gekoppeld
produkt (16%) aanwezig te zijn.

b. Bereiding van 4,5,6,7-tetramethyl-spiro[2,4]-hepta-2,4-
30 dieen

Het produkt verkregen onder a. (43,9 g), welke
blijkens GC-analyse ongeveer 32 g 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-
chloorethyl)cyclopentadien (0,175 mol) bevat, werd
opgelost in 300 ml THF. De oplossing werd gekoeld tot -
35 60°C, waarna 115 ml n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 0,184
mol) werd toegedruppeld. Het reactie- mengsel werd op
kamertemperatuur gebracht, waarna 40 uur werd geroerd.

1003008

De THF werd afgedampt en het residu opgenomen in 200 ml ethoxyethaan. Hieraan werd 100 ml water toegevoegd, waarna de water- en organische fase werden gescheiden. De organische fase werd 1x gewassen met 100 ml water. De gecombineerde waterlaag werd 1x geëxtraheerd met ethoxyethaan. De gecombineerde organische laag werd 1x gewassen met 50 ml verzadigde natriumchloride oplossing, gedroogd (natriumsulfaat), gefiltreerd en ingedampt. Het residu (43,2 g) was een lichtgele vloeistof, welke werd gezuiverd met behulp van kolomchromatografie (silicagel, loopvloeistof petroleumether). De opbrengst was 24,2 g kleurloze vloeistof, welke werd gekarakteriseerd met ¹H NMR en met GC-MS als zijnde 4,5,6,7-tetramethyl-spiro[2,4]-hepta-2,4-dieen. Het rendement was 93 %, uitgaande van de hoeveelheid ingezette 1,2,3,4-tetramethyl-5-(2-chloorethyl)cyclopentadien en 65 % uitgaande van 1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien.

20 c. Synthese van 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-P,P-difenylfosfino-ethyl)cyclopentadien

3,87 g difenylfosfine (21 mmol) werd in een 100 ml reactor opgelost in 25 ml THF en gekoeld tot 2°C. Vervolgens werd 13,0 ml n-butyllithium (1,6M in hexaan, 21 mmol) toegedruppeld en een ½ uur bij 2°C geroerd. Vervolgens werd nog 1 uur bij kamertemperatuur geroerd. Het verkregen donkerrode mengsel werd vervolgens gekoeld tot -60°C. Hieraan werd 3,08 g 4,5,6,7-tetramethyl-spiro[2,4]-hepta-2,4-dieen (21 mmol) zoals verkregen onder b. in één keer toegevoegd. Het reactiemengsel werd op kamertemperatuur gebracht en gedurende 3 dagen geroerd. Hierna werd het THF afgedampt.

Het residu, een gele vaste stof, werd 2x gewassen met petroleumether bij 0°C. De vaste stof werd vervolgens gesuspendeerd in 50 ml ethoxyethaan, waarna 5 ml water werd toegedruppeld. De ether- en de waterlaag werden gescheiden. De waterlaag werd nog 3x geëxtraheerd met 25 ml ethoxyethaan. De gecombineerde etherlagen werden

1003008

vervolgens ingedampt, waarna 4,72 g. van een lichtbruine heldere visceuze vloeistof werd verkregen.

5 Uit ^{31}P -NMR en ^1H -NMR analyse bleek het residu 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-P,P-difenylfosfinoethyl)cyclopentadien te zijn. Het rendement aan 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-P,P-difenylfosfinoethyl)-cyclopentadien, betrokken op het 4,5,6,7-tetramethyl-spiro[2,4]-hepta-2,4-dien, bedroeg 67%. Na GC-analyse van het product bleek de zuiverheid >98% te zijn.

10

d. Synthese van 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-P,P-dimethylfosfinoethyl)cyclopentadien

15 Lithiumdimethylfosfide werd bereid door reactie van dimethylfenylfosfine en lithium, hydrolyse met water, destilatie van dimethylfosfine en reactie hiervan met butyllithium (zie Ta-shue Chou et al. in J. Org. Chem. 50, 4329 (1985)).

20 In een 250 ml reactor werd 8,12 g lithium-dimethylfosfide oplossing in THF (14 mmol) gemengd met 25 ml THF. De verkregen oplossing werd gekoeld tot -90°C . Vervolgens werd aan deze oplossing 1,7 g 4,5,6,7-tetramethyl-spiro[2,4]-hepta-2,4-dien (12 mmol) zoals verkregen in onder b. in één keer toegevoegd. Het reactiemengsel werd op kamertemperatuur gebracht en 25 dagen geroerd. Aan het reactiemengsel werd vervolgens 20 ml water toegedruppeld. Hierna werd de THF werd afgedampt en het residu geextraheerd met ether (ethoxyethaan). De gecombineerde etherlagen werden ingedampt en het residu gedestilleerd in vacuum.

30 Het kookpunt van het produkt was $51-52^\circ\text{C}$ (bij 0,01 mmHg). Uit ^{31}P -NMR en ^1H -NMR analyse bleek het gedestilleerde produkt (1,13 g) voornamelijk 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-P,P-dimethylfosfinoethyl)cyclopentadien te zijn. Het rendement aan 1,2,3,4-tetramethyl-5(2-P,P-dimethylfosfinoethyl)cyclopentadien betrokken op het 4,5,6,7-tetramethyl-spiro[2,4]-hepta-2,4-dien bedroeg 35 46%. Na GC-analyse bleek de zuiverheid >95% te zijn.

1003008

Voorbeeld XXXXIV

a. Bereiding van (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)-
chloormethyldimethylsilaan.

In een 1500 ml reactor werd 31,0 g
5 tetramethylcyclopentadien (0,24 mol) opgelost in 500 ml
tetrahydrofuran (THF) en gekoeld tot 2°C. Vervolgens werd
160 ml n-butyllithium (1,6M in hexaan, 0,26 mol)
toegegruppeld. Hierna werd gedurende 18 uur bij
kamertemperatuur met een mechanische roerder geroerd. Het
10 verkregen reactiemengsel werd gekoeld tot -90°C.
Vervolgens werd 36,3 g chloormethyldimethylsilylchloride
(0,28 mol) in één keer toegevoegd. Daarna werd het koelbad
verwijderd, waarbij men het reactiemengsel op
kamertemperatuur liet komen en in totaal gedurende 18 uur
15 werd het reactiemengsel geroerd. Vervolgens werd 200 ml
water toegevoegd. De THF werd in een rotatieverdamer
afgedampt en het residu werd 3x geëxtraheerd met 200 ml
ethoxyethaan. De gecombineerde etherlagen werden gedroogd
op natriumsulfaat, het natriumsulfaat afgefiltreerd en het
20 filtraat ingedampt. Het residu (58,0 g) had een zuiverheid
van >98% (bepaald met gaschromatografie (GC)) aan
(1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)-
chloormethyldimethylsilaan.

25 b. Synthese van (difenyfosfinomethyl) (1,2,3,4-
tetramethylcyclo- pentadien-5-yl)dimethyl-silaan

15,9 g difenyfosfine (85 mmol) werd opgelost in
100 ml ether. De oplossing werd gekoeld tot 2°C, waarna 53
ml n-butyllithium (1,6M in hexaan, 85 mmol) werd
30 toegegruppeld. Na de dosering werd ½ uur geroerd bij 2°C,
vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur (het
lithiumdifenyfosfine was niet volledig oplosbaar). Hierna
werd 100 ml THF toegevoegd. Hierdoor werd een donkerrode
homogene oplossing verkregen. Deze oplossing werd
35 toegegruppeld aan een oplossing van 19,5 g (85 mmol)
(1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)chloor-
methyldimethylsilaan zoals verkregen onder a. in 150 ml

1003000

THF bij 2°C. Het reactiemengsel werd 18 uur geroerd bij kamertemperatuur. Vervolgens werd de THF afgedampt. Aan het residu werd 200 ml petroleumether toegevoegd, het neerslag afgefiltreerd, en het filtraat ingedampt. Het
5 residu was zuiver (difenyfosfinomethyl) (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)dimethyl-silaan. De opbrengst was 31,8 g.

10 c. Synthese van (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-methyl)yl)(N,N-diisopro-pylamino)dimethylsilaan.

1,22 g di-isopropylamine (12 mmol) werd opgelost in 25 ml THF en gekoeld tot 2°C. Vervolgens werd 7,5 ml n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 12 mmol) toegedruppeld en daarna werd een ½ uur geroerd bij kamertemperatuur. Aan de
15 verkregen oplossing werd 2,70 g (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)chloormethyl-dimethylsilaan (12 mmol), zoals verkregen onder a. toegedruppeld. Het reactiemengsel werd 18 uur geroerd bij kamertemperatuur. De THF werd afgedampt en aan het residu werd 100 ml ether
20 toegevoegd, waarna de gevormde zouten werden afgefiltreerd en het filtraat ingedampt waarbij 3,0 g residu werd verkregen. Uit GC-analyse bleek een conversie van 100% en een zuiverheid >90% van (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-methyl)yl)(N,N-diisopro-
25 pylamino)dimethylsilaan.

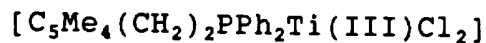
d. Synthese van(1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-methyl)yl)(N,N-di-n-butylamino)dimethylsilaan

De synthese onder c. werd herhaald, waarbij werd
30 uitgegaan van 1,75 g (13,5 mmol) di-n-butylamine en 3,05 g (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)-chloormethyl-dimethylsilaan (13,3 mmol). Uit GC-analyse bleek een 100% conversie. Na indampen werd 3,95 g
35 (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-methyl)yl)(N,N-di-n-butylamino)dimethylsilaan verkregen.

Voorbeeld XXXXV

1003008

Synthese van 1-(difenylofosfinoethyl)-2,3,4,5-
tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride



In een Schlenkvaatje werd 1,14 g (3,408 mmol)
5 (difenylofosfinoethyl)tetramethylcyclopentadien opgelost
in 30 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld
tot $-60^\circ C$. Vervolgens werd 2,13 mL n-butyllithium (1,6M in
hexaan; 3.41 mmol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd
langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 2 uur
10 werd geroerd.

In een tweede Schlenkvaatje werd aan 1,26 g
Ti(III)Cl₃.3THF (3,40 mmol) 40 mL tetrahydrofuraan
toegevoegd.

Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot $-60^\circ C$, waarna de
15 organolithium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl₃
suspectie. Het reactiemengsel werd vervolgens 60 uur bij
kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd
afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether
toegevoegd, welke vervolgens weer werd ingedampt. Er
20 resteerde een groene vaste stof bevattende 1-
(difenylofosfinoethyl)-2,3,4,5-
tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

Voorbeeld XXXXVI

25 1-(dimethylfosfinoethyl)-2,3,4,5-
tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride



In een Schlenkvaatje werd 0.78 g (3,709 mmol)
(dimethylfosfinoethyl)tetramethylcyclopentadien opgelost
30 in 30 mL diethylether, waarna de oplossing werd gekoeld
tot $-60^\circ C$. Vervolgens werd 2,32 mL n-butyllithium (1,6M in
hexaan; 3.71 mmol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd
langzaam naar kamertemperatuur gebracht, waarna nog 2 uur
werd geroerd. Er ontstond een witte suspectie.

35 In een tweede Schlenkvaatje werd aan 1,37 g
Ti(III)Cl₃.3THF (3,70 mmol) 40 mL tetrahydrofuraan
toegevoegd.

1005008

Beide Schlenkvaatjes werden gekoeld tot -60°C , waarna de organolithium verbinding werd toegevoegd aan de Ti(III)Cl_3 suspensie. Het reactiemengsel werd vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur geroerd waarna het oplosmiddel werd afgedampt. Aan het residu werd 50 mL petroleumether toegevoegd, welke vervolgens weer werd ingedampt. Er resteerde een groene vaste stof bevattende 1-(dimethylfosfinoethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

10

Voorbeeld XXXXVII

Synthese van 1-((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)-2,3,4,5-

tetramethylcyclopentadienyl]titaan(III)dichloride en [1-

15 1-((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)-2,3,4,5-

tetramethylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

$[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{Ti(III)Cl}_2]$ en

$[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{Ti(III)Me}_2]$

Aan 1,57 g (4,15 mmol) ((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)tetramethylcyclopentadienyl, opgelost in 10 mL diethylether, werd bij -78°C 8,3 mL lithiumdiisopropylamide (0,5M in diethylether; 4,15 mmol) toegevoegd. Na 18 uur roeren bij kamertemperatuur was een troebele geel/oranje oplossing ontstaan. De diethylether werd afgedampt en het residu werd 2 keer gewassen met petroleumether.

Na goed indampen resteerde 1,41 g van een lichtgeel kristallijn produkt bevattende lithium ((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)tetramethylcyclopentadienyl.

30 De organolithium verbinding werd opgelost in 20 mL tetrahydrofuraan. Vervolgens werd de geel/oranje oplossing bij -78°C toegevoegd aan 1,36 g (3,76 mmol) $\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$. Het reactiemengsel werd vervolgens 3 uur geroerd in het koude bad, en daarna 18 uur bij kamertemperatuur. Er was nu een donkergroene oplossing ontstaan, welke werd ingedampt en 2 keer gewassen met 10 mL petroleumether. Er resteerde nu 1,5 g van een groene

35

1003008

vaste stof bevattende 1-((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)-2,3,4,5-

tetramethylcyclopentadienyl]titaan(III)dichloride.

5 Aan 0,534 g (1.08 mmol) [1-((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]titaan(III)dichloride][lithium chloride] werd 20 mL diethylether toegevoegd. Vervolgens werd bij -70 °C 1,35 mL methyllithium (1,6 M in hexaan; 2.16 mmol) toegevoegd. Nadat 2 uur bij
10 kamertemperatuur werd geroerd, werd het oplosmiddel verwijderd en het residu 2 uur onder vacuum gedroogd. Aan het produkt werd vervolgens 20 mL petroleumether toegevoegd waarna werd gefiltreerd. Het filtraat werd ingedampt en 18 uur gedroogd onder vacuum. Er resteerde
15 0.42 g van een bruin/zwarte olie bevattende 1-((2-difenylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]dimethyltitaan(III)

Voorbeeld XXXXVIII

20 Synthese van 1-((2-dimethylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]titaan(III)dichloride
 $[C_5Me_4(Si(CH_3)_2CH_2)PMe_2Ti(III)Cl_2]$

25 Aan 0.88 g (4,42 mmol) ((2-dimethylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)tetramethylcyclopentadien, opgelost in 25 mL diethylether, werd bij -78°C 8,8 mL lithiumdiisopropylamide (0,5M in diethylether; 4,42 mmol) toegevoegd. Na 18 uur roeren bij kamertemperatuur was een heldere lichtgele oplossing ontstaan. De diethylether werd
30 afgedampt. Na goed indampen resteerde 1,14 g van een gele olie, bevattende lithium ((2-dimethylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl)tetramethylcyclopentadienyl.

De organolithium verbinding werd opgelost in 20 mL tetrahydrofuraan. Vervolgens werd de geel/oranje
35 oplossing bij -78°C toegevoegd aan 1,36 g (3,76 mmol) $Ti(III)Cl_3 \cdot 3THF$. Het reactiemengsel werd vervolgens 3 uur geroerd in het koude bad, en daarna 18 uur bij

1003008

kamertemperatuur. Er was nu een donkergroene oplossing ontstaan, welke werd ingedampt en 2 keer gewassen met 10 mL petroleumether. Er resteerde nu 1,5 g van een groene vaste stof bevattende 1-{(2-dimethylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl}-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-

5 dienyl)titaan(III)dichloride.
1,13 g (4,41 mmol) van de organolithium verbinding werd opgelost in 30 mL tetrahydrofuraan en afgekoeld tot -78°C. Vervolgens werd dit toegevoegd aan een koude suspentie van
10 1,67 g (4,5 mmol) Ti(III)Cl₃.3THF in 25 ml tetrahydrofuraan, waarna nog 3 uur bij kamertemperatuur werd geroerd. De bruin/groene slurry werd ingedampt en 2 keer gewassen met petroleumether. Er resteerde uiteindelijk 730 mg van een donker-groen neerslag
15 bevattende 1-{(2-dimethylfosfino-1-sila-1,1-dimethyl)ethyl}-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)titaan(III)dichloride.

Voorbeeld XXXXIX

20 Synthese van 1-{(2-dibutylamino-2-sila-2,2-dimethyl)ethyl}-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)titaan(III)dichloride
[CMe₄(CH₂Si(CH₃)₂)N(n-C₄H₉)₂,Ti(III)Cl₂]

1,39 g (4,33 mmol) {(2-dibutylamino-2-sila-2,2-dimethyl)ethyl}tetramethylcyclopentadien werd opgelost in
25 25 ml diethylether, waarna bij -78°C 9.0 mL lithiumdibutylamide (0,5M in diethylether; 4.5 mmol) werd toegevoegd. Dit reactiemengsel werd 18 uur geroerd waarna een troebele gele suspentie was ontstaan. Het oplosmiddel
30 werd verwijderd waarna meerdere malen werd gewassen met petroleumether. Na volledig indampen resteerde een geel/bruine olie bevattende lithium 1-{(2-dibutylamino-2-sila-2,2-dimethyl)ethyl}-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl. 4,33 mmol van de aldus
35 verkregen organolithium verbinding werd opgelost in 25 mL tetrahydrofuraan en bij -70°C toegevoegd aan 1,95 g (5,26 mmol) Ti(III)Cl₃.3THF in 25 mL tetrahydrofuraan. Na 3 uur

1003008

roeren bij kamertemperatuur werd de groen/bruine oplossing volledig ingedampt en 2 keer gewassen met 10 mL petroleumether.

Er resteerde 1.5 g van een rood/bruine olie bevattende 1-
5 {(2-dibutylamino-2-sila-2,2-dimethyl)ethyl}-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyltitaan(III)dichloride.

Polymerisatievoorbeelden L-LX

A. De copolymerisatie van etheen met propeen werd
10 uitgevoerd op de volgende wijze.
Een roestvrijstalen reactor van 1 liter werd onder
droge N₂ met 400 ml pentamethylheptaan (PMH) en 30 μmol
triethylaluminium (TEA) of trioctylaluminium (TOA) als
scavenger gevuld. De reactor werd met gezuiverde
15 monomeren op 0,9 MPa druk gebracht en zo
geconditioneerd dat de verhouding propeen : etheen in
het gas boven het PMH 1 : 1 was. De reactorinhoud werd
onder roeren op de gewenste temperatuur gebracht.
Na conditioneren van de reactor werd het als
20 katalysatorcomponent toe te passen metaalcomplex (5
μmol) en de cokatalysator (30 μmol BF₂₀) gedurende 1
minuut voorgemengd en door middel van een pomp
toegevoerd aan de reactor. Het mengsel werd in ± 25 ml
PMH voorgemengd in een katalysatordoseervaatje en met ±
25 75 ml PMH nagespoeld alles onder droge N₂-flow.
Tijdens de polymerisatie werden de concentraties aan
monomeren zoveel mogelijk constant gehouden door aan de
reactor propeen (125 normaalliter/uur) en etheen (125
normaalliter/uur) toe te voeren. De reactie werd
30 gevolgd aan de hand van het temperatuurverloop en het
verloop van de monomeertoevoer.
Na 10 minuten polymeriseren werd de monomeertoevoer
gestopt en de solutie werd onder druk afgetapt en
opgevangen. Het polymeer werd gedroogd onder vacuüm
35 gedurende 16 uur bij ca. 120°C.

B. De homo-polymerisatie van etheen en de copolymerisatie

1003008

van etheen met octeen werden uitgevoerd op de volgende wijze.

5 600 ml van een alkaanmengsel (pentamethylheptaan of kookpuntsbenzine werd onder droge N₂ als reactiemedium in een roestvrijstalen reactor met een inhoud van 1.5 liter gebracht. Vervolgens werd de beoogde hoeveelheid droge octeen in de reactor gebracht (deze hoeveelheid kan dus ook nul zijn). De reactor werd hierna onder 10 roeren opgewarmd tot de gewenste temperatuur onder een gewenste etheendruk.

In een katalysatordoseervaatje met een inhoud van 100 ml werd 25 ml van het alkaanmengsel als oplosmiddel gedoseerd. Hierin werd de gewenste hoeveelheid van een 15 Al bevattende co-katalysator gedurende 1 minuut voorgemengd met de gewenste hoeveelheid metaalcomplex zodanig dat de verhouding Al/(metaal in het complex) in het reactiemengsel gelijk is aan 2000.

Dit mengsel werd vervolgens gedoseerd aan de reactor 20 waarna de polymerisatie startte. De aldus gestarte polymerisatiereactie werd isotherm uitgevoerd. De ethyleendruk werd constant gehouden op de ingestelde druk. Na de gewenste reactietijd werd de etheentoevoer gestopt en werd het reactiemengsel afgetapt en 25 gequenched met methanol.

Het reactiemengsel met methanol werd gewassen met water en HCl om katalysatorresten te verwijderen. Vervolgens werd het mengsel geneutraliseerd met NaHCO₃. Vervolgens werd aan de organische fractie een anti-oxidant 30 (Irganox 1076, TM) toegevoegd ter stabilisatie van het polymeer. Het polymeer werd gedroogd onder vacuüm gedurende 24 uur bij 70 °C.

In beide gevallen werden de volgende condities gevarieerd:

- 35 - metaalcomplex
- soort en hoeveelheid scavenger
- soort en hoeveelheid cokatalysator

1003008

- temperatuur

De actuele condities zijn vermeld Tabel I.

1003008

TABEL 1

Voorbeeld	katalysator complex verkregen in voorbeeld	hoeveelheid complex (umol/0.5l)	temperatuur (°C) en druk (bar)	scavenger	hoeveelheid scavenger (mmol/0.5l)*	co-katalysator	ratio Al/M of B/M	tweede monomeer	opbrengst (kg/gM*5 min.)	inbouw co-monomeer (m%)	molgewicht (Mv*10 ³)
L	XXI	5	150 20	TOA	0,2	BF20	2	octeen 185 gr.			
LI	XVII	5	150 20	TOA	0,2	BF20	2	octeen 188 gr.			
LII	XVIII	10	150 20	-	-	MAO	1000	-	8		
LIII	XXI	10	120 9	TBA	0,02	BF20	2	propeen ratio 1	16	45,3	23
LIV	XVIII	10	150 20	-	-	MAO	1000	-	8		
LV	XIX	10	80 7	-	-	MAO	2000	octeen 1890 gr.		19	310
LVI	XIX	5	150 20	TOA	0,4	BF20	2	-	37		
LVII	XIX	10	120 9	-	-	MAO	1000	propeen ratio 1/2	10.4	46,7	65
LVIII	XXI	10	80 7	-	-	MAO	2000	octeen 1853 gr.		4,7	
LIX	XXI	10	120 9	TBA	0,02	BF20	2	propeen ratio 1	16	45,3	23

*) BF20: tetrakis(pentafluoroboraat)

MAO: methylaluminoxaan, Fa Witco

5

10

15

CONCLUSIES

1. Meervoudig gesubstitueerde cyclopentadien-bevattende
5 verbinding waarvan ten minste een substituent de vorm
-RDR'_n heeft, waarin R een verbindingsgroep is tussen
de cyclopentadien en de DR'_n-groep, D een
heteroatoom, gekozen uit groep 15 of 16 van het
Periodiek Systeem der Elementen, R' een substituent
en n het aantal aan D gebonden R'-groepen, waarin
10 niet tegelijkertijd 4 methylgroepen als substituent
aan het cyclopentadien voorkomen in combinatie met
een groep van de vorm -RDR'_n, waarin R een
ethyleengroep is en DR'_n een difenylfosfinylgroep is,
en waarin niet tegelijkertijd een tert-butylgroep als
15 substituent voorkomt in combinatie met een groep van
de vorm RDR'_n waarin R een ethyleengroep is en DR'_n
een methoxygroep en waarin een groep van de vorm
RDR'_n, waarin R een methyleen- of ethyleengroep is en
D gelijk is aan O, N of S niet tegelijk voorkomt in
20 een verder met vier methyl- of ethylgroepen
gesubstitueerd wanneer tevens R' = methyl.
2. Verbinding volgens conclusie 1, waarin de R-groep de
structuur heeft



waarin p = 1-4, E een element uit groep 14 van het
Periodiek Systeem en waarin de R³-groepen elk apart H
of een koolwaterstofradicaal zijn.

- 30 3. Verbinding volgens conclusie 1 of 2, waarin D is
gekozen uit de groep bestaande uit N, O, P en S.
4. Verbinding volgens een der conclusies 1-3, waarin D
stikstof is.
5. Metaalcomplex waarin een verbinding volgens een der
35 conclusie 1-4 als ligand aanwezig is.
6. Metaalcomplex waarin het metaal niet in de hoogste
valentietoestand aanwezig is en waarin juist een

- meervoudig $-RDR'_n$ heeft, waarin R een
verbindingsgroep is tussen de cyclopentadien en de
DR'_n-groep, D een heteroatoom, gekozen uit groep 15
of 16 van het Periodiek Systeem der Elementen, R' een
5 substituent en n het aantal aan D gebonden R'-
groepen.
7. Toepassing van een metaalcomplex volgens conclusie 5
of 6 als katalysator component.
8. Toepassing volgens conclusie 7 voor het polymeriseren
10 van α -olefinen.

1003008

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 8647NL
Nederlandse aanvraag nr. 1003008	Indieningsdatum 3 mei 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27495 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 07 C 211/25, C 07 F 7/28, C 08 F 10/00, C 07 F 9/50, C 07 F 17/00	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 07 C, C 07 F, C 08 F
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input checked="" type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1003008

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C07C211/25 C07F7/28 C08F10/00 C07F9/50 C07F17/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C07C C07F C08F

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
10	X EP 0 416 815 A (DOW CHEMICAL CO., USA) 13 Maart 1991 zie conclusies; voorbeeld 83 ---	1-8
9	E EP 0 728 769 A (MONTELL NORTH AMERICA INC., USA) 28 Augustus 1996 zie conclusies; voorbeelden ---	1-8
10	E EP 0 728 770 A (MONTELL NORTH AMERICA INC., USA) 28 Augustus 1996 zie conclusies; voorbeelden ---	1-8
10	E EP 0 728 724 A (MONTELL NORTH AMERICA INC., USA) 28 Augustus 1996 zie conclusies; voorbeelden ---	1-8
	-/--	

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang, de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang, de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *Z* document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid
9 December 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar
Pauwels, G

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geachteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
10	<p>A DE 43 03 647 A (BASF A.-G., GERMANY) 11 Augustus 1994 in de aanvraag genoemd zie conclusies; voorbeelden</p>	1-6
13	<p>A JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, deel 55, 1990, EASTON US, bladzijden 1429-1432, XP000601947 J. SZYMONIAK ET AL. : "New Heterodifunctional Ligands for Organotransition-Metal Chemistry: Ph₂P(CH₂)_nC₅Me₄H (n=0,2)" in de aanvraag genoemd zie bladzijde 1431, rechter kolom - bladzijde 1432</p>	1
10	<p>X ORGANOMETALLICS (1996), 15(14), 2720-2726 CODEN: ORGND7;ISSN: 0276-7333, 1996, XP000612366 MU, YING ET AL: "Use of Alkane Elimination in the One-Step Synthesis of Organoscandium Complexes Containing a New Multidentate Cyclopentadienyl Ligand" zie bladzijde 2731: Scheme 1</p>	1-7
10	<p>X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 13, 25 September 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 169881, KISO, YOSHIHISA ET AL: "Preparation of cyclopentadienylsilicon or -germanium compounds" XP002020388 zie samenvatting RN 165661-30-3 Silane,bis[5-(3-methoxypropyl)-2,3-dime- thyl-2,4-cyclopentadien-1-yl]dimethyl- RN 165661-29-0 1,3-Cyclopentadiene, 4-(3-methoxypropyl)-1,2-dimethyl & JP 06 279 478 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND, JAPAN)</p>	1,2
10	<p>X J. CHEM. SOC. A (1971), (11), 1721-5 CODEN: JCSIAP, 1971, XP002020380 MAITLIS, P. M. ET AL: "(Pentamethylcyclopentadiene)palladium complexes" zie tabel 1</p>	1-3,5-8
1	<p>---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
10	<p>X</p> <p>J. ORG. CHEM. (1988), 53(18), 4417-19 CODEN: JOCEAH;ISSN: 0022-3263, 1988, XP002020381 BENSLEY, DENNIS M., JR. ET AL: "Synthesis of [C5(CH3)4H]CH2CH2CH2P(C6H5)2: a novel heterodifunctional ligand possessing both a tetramethylcyclopentadiene and a remote diphenylphosphine functionality" zie bladzijde 4419</p>	<p>1-3,5-8</p>
9	<p>X</p> <p>--- CHEMISCHE BERICHTE, deel 661, 1963, WEINHEIM DE, bladzijden 52-75, XP002020382 K. HAFNER ET AL.: "Synthesen und Reaktionen von Fulvenaldehyden" zie bladzijde 59; voorbeeld XIX zie bladzijde 69 - bladzijde 70; voorbeeld XIX</p>	<p>1-4</p>
9	<p>X</p> <p>--- CHEMISCHE BERICHTE, deel 666, 1963, WEINHEIM DE, bladzijden 45-53, XP002020383 G. KRESZE ET AL. : "Substitierte Cyclopentadiene und ihre Diels-Alder-Reaktionen" zie bladzijde 50 - bladzijde 51; voorbeeld IV</p>	<p>1-3</p>
10	<p>E</p> <p>--- WO 96 13529 A (DSM N.V., NETH.) 9 Mei 1996 zie conclusies zie voorbeelden III,V,XI zie bladzijde 29; voorbeelden XXXII-XLVIII zie bladzijde 29; voorbeeld I zie bladzijde 30; voorbeelden L-LIV</p>	<p>1-8</p>
10	<p>X</p> <p>--- RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, deel 45, nr. 4, April 1996, bladzijden 940-949, XP002020384 KRUT'KO, D. P. ET AL: "Tetramethyl(2-methylthioethyl)cyclopentad ienyl complexes of zirconium(IV). Synthesis, crystal structure, and dynamic behavior in solutions" zie bladzijde 947</p>	<p>1-3,5,6</p>
10	<p>X</p> <p>--- J. AMER. CHEM. SOC. (1972), 94(7), 2183-7 CODEN: JACSAT, 1972, XP002020385 CHUNG, R. H. ET AL: "1-Isopropyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hex- 2-ene. Synthesis and reactions" zie bladzijde 2187, rechter kolom</p>	<p>1-3</p>
1	<p>---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
10	<p>X</p> <p>J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (1992), (18), 1335-6 CODEN: JCCCAT;ISSN: 0022-4936, 1992, XP002020386 SIEMELING, ULRICH: "C5Me4(CH2)3(OCH2CH2)3OMe: a tentacle-bearing cyclopentadienyl ligand and its use in complex chemistry" zie bladzijde 1336: Verbindingen 4, 6 -----</p>	1-3,5,6