

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 223**

51 Int. Cl.:
C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08707809 .3**
96 Fecha de presentación: **27.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2125846**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR METALOCENOS DE ÓXIDO DE DIALQUILO O METALOCENOS DE ÓXIDO DE DIARILO.**

30 Prioridad:
28.02.2007 DE 102007009862

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

73 Titular/es:
**CHEMTURA ORGANOMETALLICS GMBH
ERNST-SCHERING-STRASSE 14
59192 BERGKAMEN, DE**

72 Inventor/es:
**WENDT, Ralf-Alexander;
UNSLEBER, Hans-Joachim y
LIEDTKE, Nicole**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 371 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar metalocenos de óxido de dialquilo o metalocenos de óxido de diarilo

- 5 **[0001]** Los metalocenos se usan como catalizadores para la preparación de poliolefinas con propiedades específicas. Los metalocenos convencionales son complejos de metales del grupo de transición IV, que contienen dos ligandos ciclopentadienilo hapto-5-enlazados, con sustituyentes iguales o diferentes, y dos ligandos halógeno, preferentemente ligandos cloruro.
- 10 **[0002]** En muchos metalocenos, los ligandos ciclopentadienilo hapto-5-enlazados sustituidos están unidos por un enlace puente entre sí, como resultado de lo cual son posibles diversos isómeros configuracionales (diaestereómeros). Según la alineación de los ligandos, es posible, por lo tanto, controlar la estructura de las cadenas de poliolefina y, en consecuencia, las propiedades de las poliolefinas pueden ajustarse. En el caso de metalocenos de bisindenilo enlazados por puente, por ejemplo, en principio son posibles dos compuestos diaestereoméricos, que difieren entre sí en la posición de los ligandos indenilo. Para designar estos diaestereómeros, se usa generalmente el prefijo *rac* (racémico) y *meso*. La forma *rac* es la forma usada con preferencia para la mayoría de aplicaciones.
- 15 **[0003]** Para aumentar la densidad electrónica del átomo metálico, los ligandos cloro pueden intercambiarse por ligandos alcóxido u óxido de arilo. Se ha encontrado que dichos metalocenos de dialcóxido o metalocenos de óxido de diarilo son ventajosos cuando se usan como catalizadores para diversas preparaciones de poliolefina específicas.
- 20 **[0004]** Sin embargo, la síntesis de dichos metalocenos de dialcóxido o metalocenos de óxido de diarilo está asociada con algunas dificultades, especialmente cuando al mismo tiempo, en el caso de varios isómeros configuracionales posibles, un diaestereómero particular (*rac* o *meso*) tiene que aislarse con una alta pureza diastereomérica.
- 25 **[0005]** La bibliografía describe, por ejemplo, la síntesis de metalocenos de difenóxido por reacción del dicloruro de metaloceno correspondiente con trietilamina y fenol (Polyhedron 3, 611-613, 1984). Sin embargo, este procedimiento forma clorhidratos de amonio voluminosos y grasos como precipitados. Además, los rendimientos son muy bajos, particularmente para metalocenos enlazados por puente.
- 30 **[0006]** El documento EP-A1-0834514 describe un procedimiento para preparar el metaloceno específico difenóxido de 1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio, en el que el 1,2-bis[3-indenil]etano está desprotonado con butilitio, y después se hace reaccionar con dicloruro de bis[fenóxido]zirconio. Sin embargo, esto siempre forma una mezcla *rac/meso* del compuesto deseado di(fenóxido) de 1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio. Además, el dicloruro de bis[fenóxido]zirconio es difícil de obtener.
- 35 **[0007]** Un objeto de esta invención era desarrollar un procedimiento para preparar metalocenos de dialcóxido y metalocenos de óxido de diarilo, que también es practicable a mayor escala en la que, en el caso de diferentes isómeros configuracionales posibles, el diaestereómero deseado, preferentemente la forma racémica en el caso de ligandos bisindenilo enlazados por puente, puede aislarse con alto rendimiento y pureza diastereomérica.
- 40 **[0008]** Los metalocenos de dialcóxido o metalocenos de óxido de diarilo pueden sintetizarse de una manera sencilla, sin formación de ningún subproducto por reacción de un metaloceno con un alcohol alifático o aromático, por ejemplo fenol, con la condición de que los ligandos de halógeno, preferentemente ligandos de cloruro, en el metaloceno se hayan intercambiado con antelación por grupos alquilo o arilo. Esto forma el hidrocarburo correspondiente del grupo alquilo o arilo, enlazado al metaloceno con antelación. Este procedimiento se ha descrito ya en el documento EP-A1-1426386 y en el documento WO 2006/131751 A1 pero sin describir, en el caso de posibles isómeros configuracionales, un aislamiento de la forma *rac* diastereoméricamente pura.
- 45 **[0008]** El documento JP 2003231693A describe un nuevo procedimiento para preparar la forma *rac* diastereoméricamente pura de diclorometalocenos enlazados por puente mediante un complejo de amida. Al mismo tiempo, se menciona que, para preparar una forma *rac* pura del metaloceno de óxido de diarilo enlazado por puente, siempre es necesario un aislamiento de la forma *rac* del diclorometaloceno correspondiente.
- 50 **[0009]** Según la técnica anterior hasta la fecha, una forma *rac* diastereoméricamente pura de un diariloximetaloceno enlazado por puente puede prepararse, por lo tanto, solo mediante una preparación específica del *rac*-diclorometaloceno puro, o mediante una separación del diaestereómero por separado. Una separación del diaestereómero, antes o después de la conversión del diclorometaloceno al diariloximetaloceno correspondiente, sin embargo, está asociada en principio con pérdidas de rendimiento de la forma *rac* deseada.
- 55 **[0010]** Se ha encontrado ahora que, sorprendentemente, cuando el procedimiento se emplea para preparar metalocenos de óxido de diarilo enlazados por puente mediante alquilación y reacción posterior con un alcohol aromático, en condiciones de reacción particulares, a partir de una mezcla diastereomérica *rac/meso* del diclorometaloceno enlazado por puente correspondiente, la forma *rac* deseada del metaloceno de óxido de diarilo
- 60

puede obtenerse con una alta pureza diastereomérica y con altos rendimientos. El aislamiento anteriormente necesario de la forma *rac* diastereoméricamente pura del diclorometaloceno enlazado por puente no se requiere.

En la reacción de alquilación del diclorometaloceno, en esta reacción, dos grupos alquilo cuyo hidrocarburo correspondiente está presente en el estado gaseoso en condiciones convencionales, se introducen preferentemente en el metaloceno. Como resultado, el hidrocarburo formado puede eliminarse fácilmente en el caso de reacción de dicho metaloceno con un alcohol, de manera que el equilibrio puede desplazarse hacia el lado correcto, y se forma un metaloceno de dialcóxido o metaloceno de óxido de diarilo con alta pureza y rendimiento. En este procedimiento, antes de la reacción con alcohol, los ligandos de cloruro en el metaloceno se intercambian preferentemente por ligandos de metilo. Como resultado, el metano se libera espontáneamente en la reacción del dimetilmetaloceno correspondiente con alcohol.

Según las condiciones de reacción y las proporciones molares de compuesto de dialquilmetaloceno a alcohol alifático o aromático, por ejemplo fenol, sin embargo, también pueden obtenerse metalocenos de alcóxido de monoalquilo o metalocenos de óxido de monoarilo.

[0011] Análogamente, son adecuados los grupos alquilo, etilo, propilo y butilo. El grupo alquilo en el metaloceno se introduce con un reactivo de alquilación, preferentemente un haluro de alquil litio o alquilmagnesio.

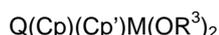
Esta reacción de alquilación puede realizarse en un disolvente aprótico orgánico, preferentemente en una mezcla de un éter y un hidrocarburo aromático.

Usando el ejemplo del diarilóxido de 1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio, empleando la reacción descrita anteriormente en las condiciones dadas, puede prepararse un diarilóxido de *rac*-etilen[1-indenil]zirconio con una proporción *rac/meso* en la mezcla diastereomérica de >200:1 con altos rendimientos, basándose en la forma racémica a partir de una mezcla *rac/meso* del diclorometaloceno mencionado, preferentemente a partir de una proporción *rac/meso* de 1:10 a 10:1. No se requiere un aislamiento intermedio del dialquilmetaloceno correspondiente dimetil *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio o una eliminación del haluro de metal alcalino o haluro de metal alcalinotérreo.

Análogamente, no se requiere una separación diastereomérica posterior. La forma *meso* no deseada del diclorometaloceno se convierte análogamente, pero puede eliminarse limpiamente en las condiciones de reacción dadas, sin purificación adicional. Al mismo tiempo, en estas condiciones, se obtiene un alto rendimiento basado en la forma racémica.

[0012] De esta manera, el difenóxido de *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio puede prepararse sin una separación de diaestereómeros complicada, de una manera muy limpia y con altos rendimientos, a partir del reactante fácilmente disponible dicloruro de *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio.

[0013] La invención, por lo tanto, proporciona un procedimiento para preparar formas diastereoméricamente puras, estereorrígidas, enlazadas por puente, preferentemente *rac*, de metalocenos de dialcóxido, metalocenos de óxido de diarilo y, preferentemente, metalocenos de difenóxido de la fórmula general



en la que

Cp = un radical ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo

Cp' = uno de los grupos Cp

Q = un enlace tipo puente (R¹-Z-R²)_b, de un solo o de múltiples miembros, entre Cp y Cp', en el que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀ y Z es carbono, silicio o germanio, donde b = 1, 2 o 3

M = un metal de transición del grupo 4, especialmente Zr, Hf y Ti

O = oxígeno

R³ = un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀, donde el grupo alquilo puede estar ramificado o no ramificado y puede estar sustituido por grupos arilo, y el grupo arilo puede contener sustituyentes adicionales,

que está caracterizado por que, en la primera etapa, un dihaluro de metaloceno estereorrígido, enlazado por puente, en forma de una mezcla *rac/meso* diastereomérica, teniendo dicho dihaluro de metaloceno la fórmula general



en la que

Cp = un radical ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo

Cp' = uno de los grupos Cp, que pueden ser iguales o diferentes

Q = un enlace tipo puente (R¹-Z-R²)_b, de un solo o de múltiples miembros, entre Cp y Cp', en el que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀ y Z es carbono, silicio o germanio, donde b = 1, 2 o 3

M = un metal de transición del grupo 4, especialmente Zr, Hf y Ti

X = un halógeno, especialmente Cl

se hace reaccionar con un reactivo de alquilación de la fórmula general



en la que

R^4 = un grupo alquilo C_1-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{10}

M = un metal alcalino o metal alcalinotérreo, preferentemente Mg, Na o Li

5 X = halógeno, especialmente Cl y Br

n = el número de oxidación de M reducido por 1,

y

10 después, la mezcla de reacción resultante o el dialquilmetaloceno aislado de forma intermedia se hace reaccionar con un alcohol, un alcohol arílico o un fenol de fórmula general



en la que

15 HO = un grupo hidroxilo

R^3 = un grupo alquilo C_1-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{10} , donde el grupo alquilo puede estar ramificado o no ramificado y puede estar sustituido con grupos arilo, y el grupo arilo puede contener sustituyentes adicionales.

La invención proporciona adicionalmente un procedimiento que está caracterizado por que los ligandos Cp' y Cp en el dihaluro de metaloceno usado son iguales.

20 **[0014]** La expresión "diastereoméricamente puro", en el contexto de la presente invención, incluye mezclas diastereoméricas en las que la proporción *rac/meso* puede ser > 100:1 y, preferentemente, > 200:1. La mezcla *rac/meso* diastereomérica del dihaluro de metaloceno usado como material de partida en el procedimiento de la presente invención generalmente tiene una proporción *rac/meso* por debajo de 50:1.

25 **[0015]** El procedimiento y la reacción se realizan preferentemente en un disolvente o medio de suspensión, usándose un éter de dialquilo para el reactivo de alquilación y un hidrocarburo para el dihaluro de metaloceno.

30 **[0016]** El reactivo de alquilación usado es un reactivo butilante, propilante, etilante o metilante, preferentemente un reactivo metilante.

35 **[0017]** El reactivo de alquilación es preferentemente un haluro de alquilmagnesio o un reactivo de alquilación basado en un metal alcalino, preferentemente litio o sodio. Se da preferencia particular a n- o t-butillitio, metillitio, cloruro o bromuro de metilmagnesio, cloruro o bromuro de butilmagnesio.

40 **[0018]** Antes de la reacción con alcohol, los ligandos de halógeno, preferentemente ligandos cloruro del dihaluro de metaloceno, preferentemente dicloruro de metaloceno, se intercambian preferentemente por ligandos de metilo, que posteriormente liberan el metano espontáneamente.

45 **[0019]** Después de la reacción del dihaluro de metaloceno con el reactivo de alquilación, el dialquilo de metaloceno formado puede aislarse de la mezcla de reacción o la reacción también puede continuarse directamente. La reacción del dihaluro de metaloceno, preferentemente del cloruro de metaloceno, con el reactivo de alquilación y, posteriormente, con el alcohol alquílico o alcohol arílico, puede realizarse como una reacción de un solo paso, sin aislamiento intermedio del dimetilmetaloceno puro.

50 **[0020]** El disolvente o medio de suspensión usado es, preferentemente, un hidrocarburo aromático insaturado, especialmente tolueno. R^3 es más preferentemente un radical arilo o, preferentemente, un radical fenilo.

55 **[0021]** El reactante usado es, preferentemente, un metaloceno estereorrígido, enlazado por puente, con una proporción *rac/meso* en la mezcla diastereomérica de 1:1 a 10:1.

60 **[0022]** El procedimiento según la invención hace posible obtener, por ejemplo, sin desear implicar completitud en esta enumeración, los siguientes compuestos con alto rendimiento y pureza, y con una proporción *rac/meso* en la mezcla diastereomérica de > 200:1 por primera vez. Difenóxido de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio, difenóxido de *rac*-dimetilsililbis[1-indenil]zirconio, difenóxido de *rac*-etilenbis[1-tetrahidroindenil]zirconio y difenóxido de *rac*-dimetilbis[1-tetrahidro-indenil]zirconio.

65 **[0023]** En el procedimiento según la invención, el alcohol, alcohol arílico o fenol se añade a temperaturas entre -10 °C y 110 °C, preferentemente a temperaturas entre 30 y 80 °C.

[0024] Para poder obtener metalocenos de dialcóxido o metalocenos de óxido de diarilo, se ha establecido una proporción molar de alcohol a dialquilmetalocenos de 1,7 a 2,3.

[0025] La materia objeto de la presente invención se describe adicionalmente en las reivindicaciones.

[0026] Los ejemplos aducidos a continuación sirven únicamente para la demostración experimental de la capacidad de realización del procedimiento de la invención, pero no restringen el alcance de las enseñanzas de la invención de ninguna manera. Las realizaciones especialmente preferidas pueden tomarse a partir de las reivindicaciones dependientes, y forman parte de la descripción de la presente invención en su totalidad.

[0027] A menos que se indique de otra manera, los datos de partes o porcentajes están basados en peso, así como también en el resto de la descripción.

Parte experimental:

Ejemplo 1: Preparación directa de difenóxido de *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio a partir de dicloruro de *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio diastereoméricamente puro

[0028] 20,0 g de dicloruro de *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio, con una proporción *rac/meso* de > 200:1 ¹H RMN: (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3,6 - 3,9 (m, enlace tipo puente de etileno de la forma *rac*, 4H); 6,2 (d, *rac*-C₅, 2H); 6,6 (d, *rac*-C₅, 2H); 7,0 - 7,7 (m, C₆, 8H), véase el apéndice, Figura 1) se suspenden en aproximadamente 150 g de tolueno. La suspensión se enfría a < 0°C. Se añaden 26 g de una solución de metilitio en dietoximetano a aproximadamente el 8% en peso, gota a gota, a esta temperatura en 15 minutos. Posteriormente, la mezcla se calienta a 20-50 °C y aproximadamente el 90% de dietoximetano se elimina por destilación a presión reducida. Después de añadir la cantidad equivalente del tolueno nuevo, se añaden 8,4 g de fenol disueltos en aproximadamente 50 g de tolueno, a temperaturas entre 40 y 60°C. Después de agitar durante 3 horas más, las sales de cloruro de litio se eliminan por filtración y el filtrado se concentra. El producto final de difenóxido de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio se cristaliza a -20 °C y se elimina por filtración.

Rendimiento: 13,0 g; relativo: 51% basado en la forma *rac*.

Análisis: Zr = 16,9% en peso; Cl = 0,03% en peso; proporción *rac/meso* > 200:1

¹H RMN: (400 MHz, d₈-tolueno) δ (ppm) 3,1 - 3,4 (m, enlace tipo puente de etileno de la forma *rac*, 4H); 5,8 (d, *rac*-C₅, 2H); 6,0 (d, *rac*-C₅, 2H); 6,4 - 7,4 (m, C₆ y fenoxi, 18H), véase el apéndice, Figura 2.

Ejemplo 2: Preparación directa de difenóxido de *rac*-1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio a partir de una mezcla *rac/meso* de dicloruro de 1,2-etilenbis[1-indenil]zirconio

[0029] 20,0 g de dicloruro de etilenbis[1-indenil]zirconio, con una proporción *rac/meso* de aproximadamente 1,7:1 (¹H RMN: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3,5 - 4,1 (m, enlace tipo puente de etileno de la forma *rac/meso*, 4H); 6,2 - 6,8 (m, *rac/meso*-C₅, 4H, diferenciable en 6,2 (d, *rac*-C₅), 6,5 (d, *meso*-C₅); 6,6 (d, *rac*-C₅) y 6,7 (d, *meso*-C₅)); 7,0 - 7,7 (m, *rac/meso*-C₆, 8H), véase el apéndice, Figura 3) se suspenden en aproximadamente 150 g de tolueno. La suspensión se enfría a < 0°C. Se añaden 26 g de una solución de metilitio en dietoximetano a aproximadamente al 8% en peso, gota a gota, a esta temperatura en 15 minutos. Posteriormente, la mezcla se calienta a 20-50 °C y el dietoximetano se elimina por destilación a presión reducida. Después de añadir tolueno, aproximadamente 8,4 g de fenol disueltos en aproximadamente 50 g de tolueno se añaden a temperaturas entre 40 y 60°C. Después de agitar durante 3 horas más, las sales de cloruro de litio se eliminan por filtración y el filtrado se concentra. El producto final de difenóxido de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio cristaliza a -20 °C y se elimina por filtración.

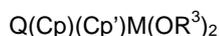
Rendimiento: 13,0 g; relativo: 81% basado en la forma *rac*.

Análisis: Zr = 16,8% en peso; Cl = 0,01% en peso; proporción *rac/meso* > 200:1

¹H RMN: (400 MHz, d₈-tolueno) δ (ppm) 3,1 - 3,4 (m, enlace tipo puente de etileno de la forma *rac*, 4H); 5,8 (d, *rac*-C₅, 2H); 6,0 (d, *rac*-C₅, 2H); 6,4 - 7,4 (m, C₆ y fenoxi, 18H), véase el apéndice, Figura 4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar metalocenos de dialcóxido, metalocenos de óxido de diarilo y, preferentemente, metalocenos de difenóxido, diastereoméricamente puros, estereorrígidos, enlazados por puente, de la fórmula general



en la que

Cp = un radical ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo

Cp' = uno de los grupos Cp

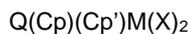
Q = un enlace tipo puente $(R^1-Z-R^2)_b$, de un solo o de múltiples miembros, entre Cp y Cp', en el que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀ y Z es carbono, silicio o germanio, donde b = 1, 2 ó 3

M = un metal de transición del grupo 4, especialmente Zr, Hf y Ti

O = oxígeno

R³ = un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀, donde el grupo alquilo puede estar ramificado o no ramificado y puede estar sustituido por grupos arilo, y el grupo arilo puede contener sustituyentes adicionales,

caracterizado porque, en la primera etapa, un dihaluro de metaloceno estereorrígido, enlazado por puente, en forma de una mezcla *rac/meso* diastereomérica, teniendo dicho dihaluro de metaloceno la fórmula general



en la que

Cp = un radical ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo

Cp' = uno de los grupos Cp, que pueden ser iguales o diferentes

Q = un enlace tipo puente $(R^1-Z-R^2)_b$, de un solo o de múltiples miembros, entre Cp y Cp', en el que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀ y Z es carbono, silicio o germanio, donde b = 1, 2 ó 3

M = un metal de transición del grupo 4, especialmente Zr y Hf

X = un halógeno, especialmente Cl

se hace reaccionar con un reactivo alquilante de la fórmula general



35

en la que

R⁴ = un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀

M = un metal alcalino o metal alcalinotérreo, preferentemente Mg, Na o Li

X = halógeno, especialmente Cl y Br

n = el número de oxidación de M reducido por 1,

y

después, la mezcla de reacción resultante, o el dialquilmetaloceno aislado de forma intermedia, se hace reaccionar con un alcohol, un alcohol arílico o un fenol de la fórmula general

45



en la que

HO = un grupo hidroxilo

R³ = un grupo alquilo C₁-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀, donde el grupo alquilo puede estar ramificado o no ramificado, y puede estar sustituido con grupos arilo, y el grupo arilo puede contener sustituyentes adicionales.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los ligandos Cp' y Cp en el dihaluro de metaloceno usado son iguales.

55

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la reacción se realiza en un disolvente o medio de suspensión, usándose un éter de dialquilo para el reactivo alquilante y un hidrocarburo para el dihaluro de metaloceno.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el reactivo alquilante usado es un reactivo butilante, propilante, etilante o metilante, preferentemente un reactivo metilante.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en la mezcla *rac/meso* diaestereomérica la proporción *rac/meso* es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

65

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los ligandos cloruro en el metalloceno se intercambian por ligandos metilo, y el metano se libera espontáneamente antes de la reacción con alcohol.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** la reacción del cloruro de metalloceno con el reactivo alquilante y, posteriormente, con el alcohol alquílico o alcohol arílico, se realiza como una reacción en un único recipiente, sin aislamiento intermedio del dimetilmetaloceno puro.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el hidrocarburo es un hidrocarburo aromático insaturado.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el hidrocarburo es tolueno.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** R^3 es un radical arilo, preferentemente un radical fenilo.
- 15 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el alcohol, alcohol arílico o fenol se añade a temperaturas entre -10°C y 110°C , preferentemente a temperaturas entre 30 y 80°C .
- 20 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se establece una relación molar de alcohol a dialquilmetaloceno de 1,7 a 2,3.

Apéndice

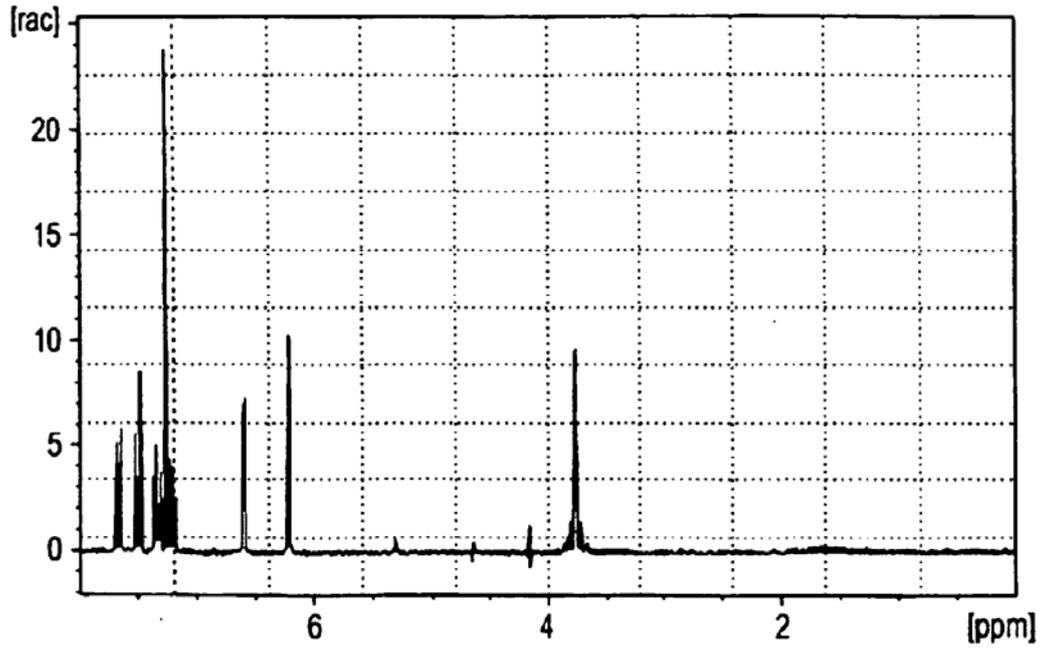


Fig. 1: Dicloruro de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio con una proporción *rac/meso* de > 200:1, usado en el Ejemplo 1

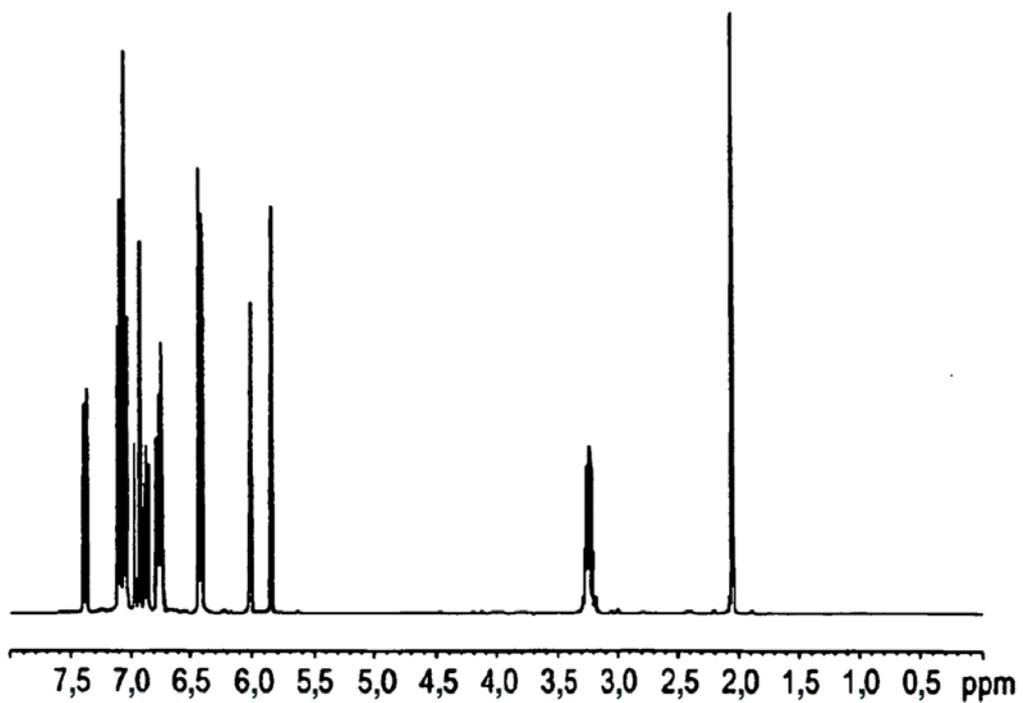


Fig. 2: Difenóxido de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio con una proporción *rac/meso* de > 200:1. aislado del Ejemplo 1

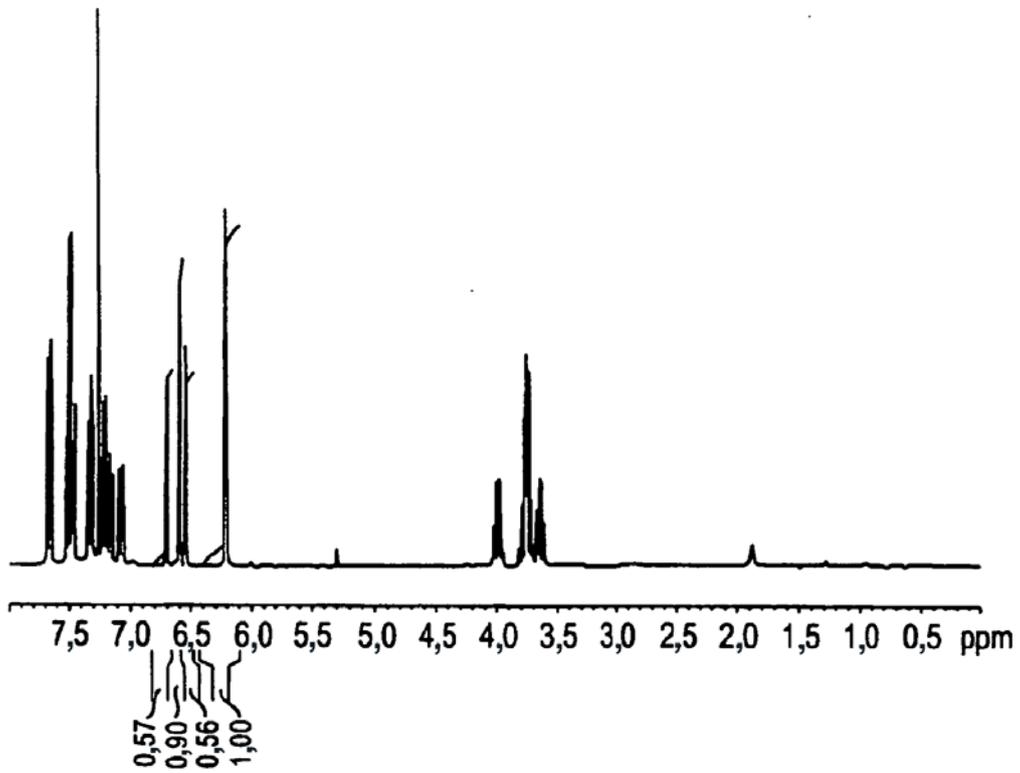


Fig. 3: Dicloruro de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio con una proporción *rac/meso* de 2:1, usado en el Ejemplo 2

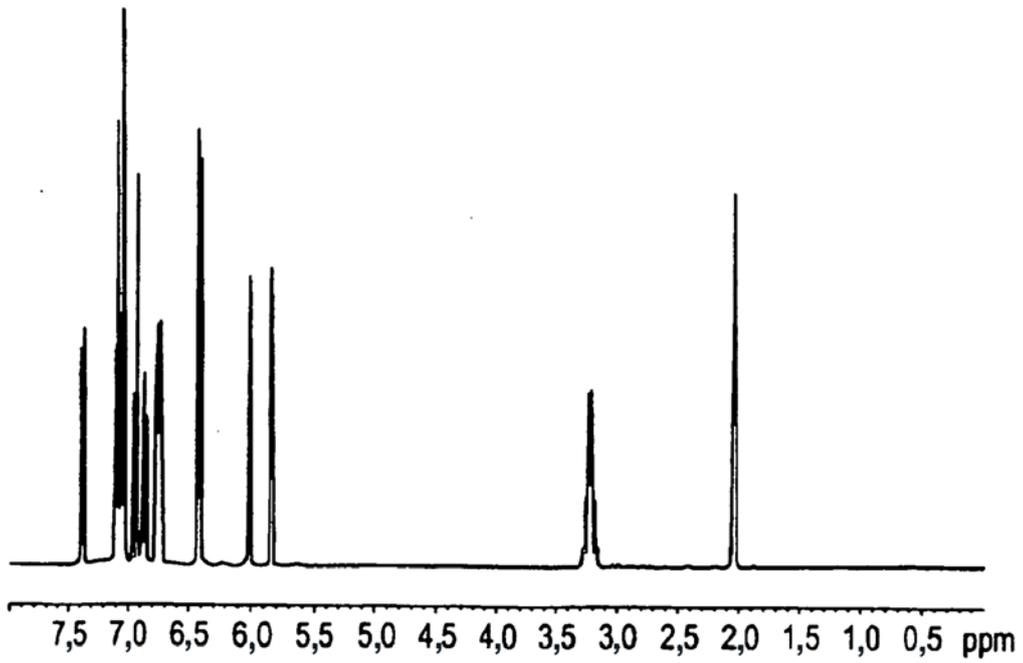


Fig. 4: Difenóxido de *rac*-etilenbis[1-indenil]zirconio con una proporción *rac/meso* de > 200:1, aislado del Ejemplo 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 0834514 A1 [0006]
- EP 1426386 A1 [0008]
- WO 2006131751 A1 [0008]
- JP 2003231693 A [0008]

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- *Polyhedron*, 1984, vol. 3, 611-613 [0005]