

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003003

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003003

22 Ingediend: 03.05.96

51 Int.Cl.⁸
C07C2/86, C07C13/15, C07B37/04,
C07C17/32, C07C22/02, C08F4/60

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
Henricus Johannes Arts te Sittard

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

54 Werkwijze voor de alkylering van een cyclopentadien.

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de alkylering van een ten minste enkelvoudig gesubstitueerd cyclopentadien met behulp van een alkyleringsagens.
Het kenmerk van de uitvinding is dat de alkylering wordt uitgevoerd onder invloed van een Lewisbase, waarvan het geconjugeerde zuur een dissociatieconstante $pK_a \leq -2.5$.

NL C 1003003

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

WERKWIJZE VOOR DE ALKYLERING VAN EEN CYCLOPENTADIEN

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de alkylering van een tenminste enkelvoudig gesubstitueerd cyclopentadien met behulp van een alkyleringsagens.

10

Een dergelijke werkwijze staat beschreven door P. Jutzi et al. in Synthesis, Juli '93, pg. 684-6. Aldaar wordt een tetramethylcyclopentadien, na eerst met n-butyllithium omgezet te zijn tot het anion, gealkyleerd met 2-chloor-1-(N,N-dimethyl-amino) ethaan of met 2-chloor-1(p-tolueensulfonyl)ethaan, als alkyleringsagens, in aanwezigheid van tetrahydrofuran (THF).

15

Het nadeel van een dergelijke werkwijze is dat er in hoofdzaak een geminale alkylering van het betreffende cyclopentadien optreedt; dit wil zeggen dat de alkylering aangrijpt op een koolstofatoom van de cyclopentadien, die reeds gesubstitueerd is.

20

Doel van de uitvinding is een werkwijze te verschaffen om in hoofdzaak niet-geminale alkylering van een tenminste enkelvoudig gesubstitueerd cyclopentadien te bewerkstelligen.

25

De werkwijze wordt hierdoor gekenmerkt dat de alkylering wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een Lewisbase, waarvan het geconjugeerde zuur een dissociatie constante heeft, waarvoor geldt: $pK_a \leq -2,5$.

30

Door de werkwijze volgens de uitvinding wordt een gesubstitueerd cyclopentadien verkregen, waarbij de koolstofatomen van de cyclopentadienring, welke gesubstitueerd zijn, voornamelijk slechts enkelvoudig gesubstitueerd zijn (of in andere woorden: door de

35

1003003

alkylering neemt het aantal gesubstitueerde C-atomen van het cyclopentadien met 1 toe; terwijl bij een geminale substitutie het aantal gesubstitueerde C-atomen gelijk blijft.

5 De werkwijze is derhalve geschikt voor het alkyleren van een cyclopentadien die tenminste enkelvoudig gesubstitueerd is (bij ongesubstitueerd cyclopentadien kan en zal er geen geminale substitutie optreden); het maximale aantal C-atomen van het
10 cyclopentadien dat gesubstitueerd is alvorens de alkylering wordt uitgevoerd is anderzijds 4 (bij een op alle 5 C-atomen van de ring gesubstitueerd cyclopentadien kan er slechts alleen geminale substitutie plaatsvinden).

15 In de hiervoor genoemde stand van de techniek wordt de alkylering uitgevoerd in aanwezigheid van een sterke Lewis-base, namelijk tetrahydrofuran (THF), waarvan het geconjugeerd zuur een pK_a -waarde heeft van -2. De waarden voor pK_a zijn gebaseerd op D.D. Perrin:
20 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.

Zoals reeds aangegeven, leiden de in
25 Synthesis toegepaste reactiecondities in hoofdzaak tot de vorming van het ongewenste geminale alkyleringsprodukt. Het is gebleken dat toepassing tijdens de alkylering van een zwakke Lewis-base volgens de uitvinding (met, eenvoudig gezegd, een $pK_a < -2,5$),
30 deze geminale alkylering sterkt te onderdrukken is, ten voordele van de niet-geminale alkylering.

In de werkwijze volgens de uitvinding is het toelaatbaar dat er ook een sterke Lewis-base tijdens de alkylering aanwezig is; om een goede niet-geminale
35 alkylering van het tenminste enkelvoudig gesubstitueerde cyclopentadien te krijgen, dient de

1003067

hoeveelheid van een dergelijke sterke Lewisbase beperkt te blijven tot maximaal 1 mol equivalent ten opzichte van het cyclopentadien.

5 Bij voorkeur wordt de werkwijze volgens de uitvinding uitgevoerd onder invloed van een of meer zwakke Lewis basen, waarvan het geconjugeerde zuur een pK_a heeft van -2,5 tot -15, met grotere voorkeur van -2,5 tot -10. Als voorbeeld van geschikte zwakke Lewis-
10 basen volgens de uitvinding kunnen ethers worden genoemd. Bijzonder geschikt zijn: dimethoxyethaan ($pK_a = -2,97$), ethoxyethaan ($pK_a = -3,59$), isopropoxy-isopropaan ($pK_a = -4,30$), methoxymethaan ($pK_a = -3,83$), n-propoxy-n-propaan ($pK_a = -4,40$), n-butoxy-n-butaan ($pK_a = -5,40$), ethoxy-n-butaan ($pK_a = -4,12$),
15 methoxybenzeen ($pK_a = -6,54$), dioxaan ($pK_a = -2,92$).

Bij de alkylering wordt uitgegaan van het anion van het betreffende cyclopentadien. Om dit anion te verkrijgen, dient een H-abstractie plaats te vinden. Dit is een op zichzelf bekende techniek, waarvoor
20 gebruikt gemaakt kan worden van een Brönsted-base. Hiervoor zijn geschikt loog (zoals NaOH, KOH), hydrides (zoals KH), alkylalkalimetaalverbindingen (zoals de Li-alkylen, bijvoorbeeld n-butyllithium). De reactietemperatuur is hierbij niet kritisch,
25 kamertemperatuur is hiervoor reeds geschikt.

De alkyleringsreactie vindt gewoonlijk plaats onder gebruikmaking van de volgens de uitvinding toe te passen zwakke Lewisbase als verdeelmiddel. Een extra oplosmiddel/verdeelmiddel kan aanwezig zijn, maar is
30 niet noodzakelijk. De reactietemperatuur ligt gewoonlijk tussen -80°C en het kookpunt van het verdeelmiddel; bij voorkeur tussen 0°C en 50°C , met meer voorkeur tussen $15-35^{\circ}\text{C}$.

De werkwijze van anion-vorming en alkylering
35 volgens de uitvinding kan ook meerdere malen worden uitgevoerd. Het aantal malen dat dit mogelijk is, is

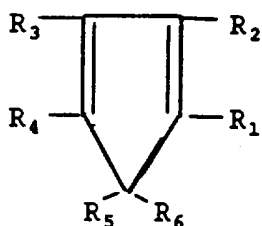
1003003

afhankelijk van het aantal C-atomen die reeds in het
uitgangs-cyclopentadien zijn gesubstitueerd. Dat wil
zeggen: de werkwijze kan een viertal keren worden
uitgevoerd als men uitgaat van een enkelvoudig
5 gesubstitueerd cyclopentadien, en een enkelmaal als
men uitgaat van een viervoudig gesubstitueerd
cyclopentadien.

In het bijzonder is de werkwijze geschikt
voor het alkyleren van een tweevoudig, met meer
10 voorkeur een drievoudig, en met nog meer voorkeur voor
een viervoudig gesubstitueerd cyclopentadien. Het is
verrassenderwijs gebleken dat ook bij de alkylering van
dergelijke substraten, waarbij de kans op geminale
substitutie steeds meer toeneemt, een dergelijke
15 geminale substitutie zich slechts in geringe mate
voordoet. Dit is daarmee contrasterend met de
gepresenteerde gegevens in het voorheen reeds genoemde
artikel van Jutzi in Synthesis, alwaar bij een
alkylering van tetramethylcyclopentadien nagenoeg
20 exclusief geminaal gesubstitueerde produkten worden
verkregen.

Het in de werkwijze toe te passen tenminste
enkelvoudig-gesubstitueerd cyclopentadien is een
cyclopentadien met de volgende formule:

25



30

onder de randvoorwaarden dat enerzijds er tenminste één
koolstofatoom is, dat niet gesubstitueerd is (dit C-
atoom heeft slechts de koolstof-koolstof-bindingen in
35 de ring en één of twee C-H-bindingen buiten de ring),
en anderzijds dat niet alle C-atomen ongesubstitueerd

1003003

zijn (dat wil zeggen R_1-R_6 is H).

De groepen R_1-R_6 kunnen, onder de genoemde randvoorwaarden, waterstof, alkyl-, aryl- of aralkylgroepen zijn.

5

Bij toepassing van een alkylgroep als substituent gaat de voorkeur uit naar een methyl-, ethyl-, propyl of isopropylgroep als substituent.

Het cyclopentadien kan ook een
10 heterocyclopentadien zijn. Hier en hierna wordt onder een heterocyclopentadien een verbinding verstaan die is afgeleid van cyclopentadien, maar waarin ten minste één van de C-atomen in de 5-ring vervangen is door een heteroatoom, waarbij het heteroatoom gekozen is uit
15 groep 14, 15 of 16 van het Periodiek Systeem der Elementen. Als er meer dan één heteroatoom in de 5-ring 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
20 heteroatoom fosfor.

De werkwijze volgens de uitvinding is ook geschikt voor die gesubstitueerde cyclopentadienen, waarbij substituenten deel uitmaken van een
ringsysteem, zoals bij een indenyl-, een hydro-indenyl-
25 of een benzoindenyl-verbinding. Voorwaarde voor het succesvol kunnen toepassen van de onderhavige werkwijze is wel, dat de cyclopentadienylring in een dergelijke verbinding nog andere substituenten bevat waaraan een, zij het niet-gewenste, geminale koppeling kan
30 plaatsvinden. Zo zal bij een indeen tenminste een van de drie in de cyclopentadienyl-vijfring resterende koolstofatomen een substituent moeten bevatten; zoals hierboven reeds aangegeven mogen niet alle drie de bedoelde koolstofatomen gesubstitueerd zijn. De C-
35 atomen van de benzeenring in een dergelijke indenyl- of benzoindenylverbinding mogen wel, en in principe

1003003

ongelimiteerd, gesubstitueerd zijn.

De alkyleringsreactie wordt uitgevoerd met een alkyleringsagens. Hiervoor is in principe elke verbinding, welke een alkylgroep kan aanbrengen aan het
5 tenminste enkelvoudig gesubstitueerde cyclopentadien geschikt. In het bijzonder zijn hiervoor organohalides en organosulfonylverbindingen geschikt. Een bijzonder geschikt organosulfonylverbinding, en wel vanwege zijn reactiviteit, is de p-tolueensulfonyl verbinding met de
10 volgende structuurformule:



met:

20 R = alkyl-, aryl-, aralkylgroep, al dan niet gesubstitueerd.

De betreffende R-groep kan zowel lineair als vertakt zijn en heeft in zijn algemeen tussen 1 en 20
25 C-atomen in de hoofdketen. De R-groep kan eveneens niet-koolstofhoudende groepen bevatten. Een niet-uitputtende opsomming van dergelijke substituenten is:

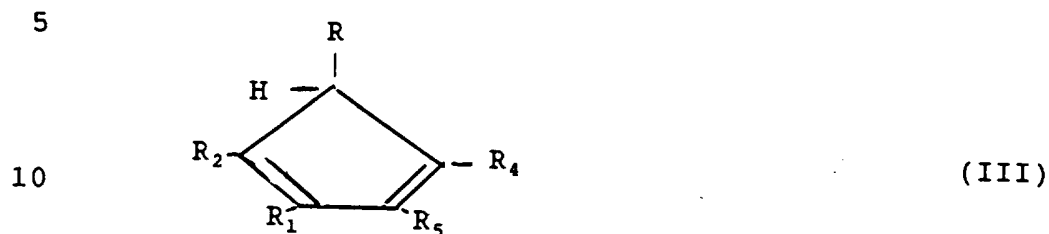
- halogenen (Cl, Br, I, F en bij voorkeur Cl),
- amines of amides,
- 30 - carbonzuren en de daarvan afgeleide esters,
- P- of S-houdende substituenten,
- hydroxy- of ether houdende substituenten,
- groepen bevattende een hetero-atoom uit groep 14 van het Periodiek Systeem der Elementen.

35 Als gevolg van de werkwijze volgens de uitvinding zijn nu een groot aantal meervoudig gesubstitueerde cyclopentadienen verkrijgbaar, welke tot op heden niet verkrijgbaar waren. Dergelijke

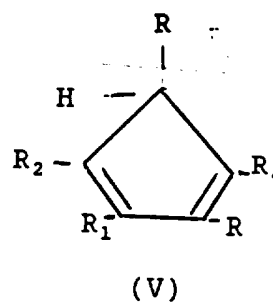
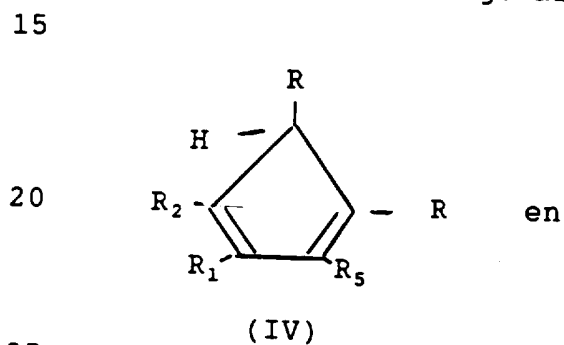
1003003

verbindingen hebben de volgende structuur:

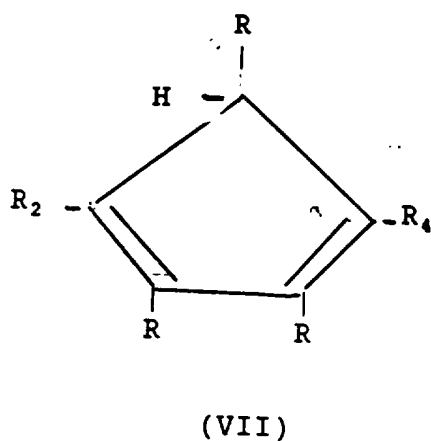
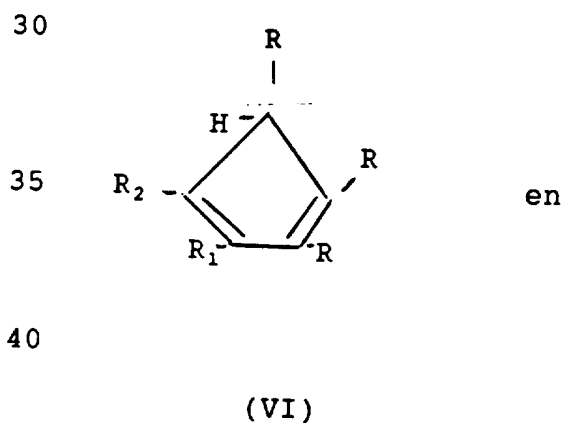
a) bij een enkelvoudige alkylering:



b) bij een tweevoudige alkylering:

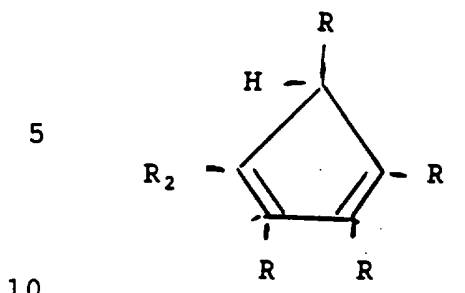


c) bij een drievoudige alkylering:



45 d) bij een viervoudige alkylering:

1003003



(VIII)

15

In alle bovengenoemde verbindingen hebben de substituenten de voorheen beschreven betekenis, zoals weergegeven in formules (I) en (II). Het moge duidelijk zijn dat elk van de aangeduide substituenten afwijkend kan zijn van de andere (bijvoorbeeld in formule IV kunnen de twee aangeduide R-groepen van elkaar afwijkend zijn, zodat de ene R-groep bijvoorbeeld een -CH₂-CH₂-groep kan zijn en de andere R-groep een -(CH₂)₃-groep kan zijn. Van de bedoelde verbindingen is slechts een enkele structuur weergegeven; alle dubbele bindingsisomeren van deze structuren horen hier eveneens toe. Met voorkeur (vanwege zijn reactiviteit) is de R-groep een alkylhalidegroep; met nog meer voorkeur is de R-groep een -CH₂-CH₂-Cl groep.

30

De volgens de werkwijze volgens de uitvinding te bereiden gesubstitueerde cyclopentadienen zijn voor een velerlei van toepassingen geschikt. Zij kunnen grondstof zijn voor pesticiden, insecticiden, medicinale bereidingen.

35

Zij kunnen eveneens dienen als grondstof voor de bereiding van complexen met overgangsmetalen, zoals er zijn de gefunctionaliseerde ferrocenen, titanocenen en andere. In principe kan complexering plaatsvinden met elk overgangsmetaal uit groepen 4-10 uit het

40

Periodiek Systeem der Elementen.

1003003

In het bijzonder zijn de bedoelde
verbindingen geschikt om te dienen als ligand voor
metalloceen-verbindingen, die op hun beurt weer
uitermate geschikte zijn om als katalysator te worden
5 toegepast in olefinepolymerisaties.

De polymerisatie van α -olefinen, bijvoorbeeld
etheen, propheen, buteen, hexeen, octeen en mengsels
daarvan en met dienen kunnen worden uitgevoerd in
aanwezigheid van de metaalcomplexen met de
10 cyclopentadienyl-verbindingen volgens de uitvinding als
ligand. In het bijzonder geschikt zijn hiervoor de
complexen van overgangsmetalen, niet in hun hoogste
valentietoestand, waarin juist één van de
cyclopentadienyl-verbindingen volgens de uitvinding als
15 ligand aanwezig is en waarin het metaal tijdens de
polymerisatie kationisch is. Deze polymerisaties kunnen
op de daarvoor bekende wijze worden uitgevoerd en de
toepassing van de metaalcomplexen als
katalysatorcomponent maakt geen wezenlijke aanpassing
20 van deze werkwijzen noodzakelijk. De bekende
polymerisaties worden uitgevoerd in suspensie, solutie,
emulsie, gasfase of als bulkpolymerisatie. Als co-
katalysator wordt gebruikelijk een
organometaalverbinding toegepast, waarbij het metaal
25 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), tris(pentafluorofenyl)boraat,
30 dimethylaniliniumtetra(pentafluorofenyl)boraat of
mengsels daarvan. De polymerisaties worden uitgevoerd
bij 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
35 voor bulkpolymerisaties meer in het bijzonder tussen 50
en 250 Mpa, voor de overige polymerisatieprocessen

1003003

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 nader worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden en vergelijkende experimenten, zonder dat deze enige beperking van de uitvinding behelzen.

Voorbeeld I

Een 250 ml driehalskolf werd gevuld met 5,5 g 1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (45 mmol), opgelost in 75 ml ethoxyethaan. Het mengsel werd vervolgens gekoeld tot 2 °C. Aan het mengsel werd 28 ml n-butyl-lithium (1,6 M in hexaan; 45 mmol) toegedruppeld. Vervolgens werd gedurende 18 uur geroerd bij kamertemperatuur, waarna een oplossing van 10.6 g 2-chloor-1-(p-tolueensulfonyl)ethaan (45 mmol) in 25 ml ethoxyethaan werd toegedruppeld in ca. 45 minuten. Door de exotherme reactie steeg de temperatuur tot maximaal 45 °C. Vervolgens werd gedurende 18 uur geroerd bij kamertemperatuur, waarna 50 ml water werd toegedruppeld. Het ethoxyethaan werd afgedampt en het residu werd 3x geëxtraheerd met ethoxyethaan. De gecombineerde organische laag werd vervolgens 1 x gewassen met een verzadigde waterige natriumchloride oplossing, gedroogd (met magnesiumsulfaat), gefiltreerd en ingedampt. Het aldus verkregen residu (8,1 g; 98 %) was een licht gele vloeistof. Uit gaschromatografische (GC-) analyse bleek het residu alleen te bestaan uit het gewenste 1,2,3,4-tetramethyl-5-(2-chloorethyl)cyclopentadien (73 %) en uit de ongewenste geminale producten 1,2,3,5-tetramethyl-5-(2-chloorethyl)cyclopentadien en 1,2,4,5-

1003003

tetramethyl-5-(2-chloorethyl)cyclopentadien (27 %).

1003003

Vergelijkend Experiment A

Voorbeeld I werd herhaald, waarbij in plaats van ethoxyethaan eenzelfde volume tetrahydrofuran (THF) werd ingezet. Het alhier verkregen residu (8,0 g; 96 %) bestond volgens GC-analyse uit 21 % van het gewenste niet-geminale produkt en uit 79 % van de ongewenste geminale produkten.

Voorbeeld II

10 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 15 160 ml n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 0,26 mol) toegedruppeld 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 20 werd gedurende 10 dagen geroerd bij kamertemperatuur. Uit GC-analyse van een 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 25 organische laag werd 1 x gewassen met 50 ml verzadigde waterige natriumchloride oplossing, gedroogd (met natriumsulfaat), gefiltreerd en ingedampt. Het residu (43.9 g) bleek uit GC-analyse de volgende samenstelling te hebben: naast de uitgangsstoffen 1-broom-2- 30 chloorethaan (9 gew.%) en 1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (9 gew.%), bleek alleen niet-geminaal gekoppeld produkt (84%) en geminaal gekoppeld produkt (16%) aanwezig te zijn.

1003003

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor de alkylering van een tenminste
enkelvoudig gesubstitueerd cyclopentadien met
behulp van een alkyleringsagens, met het kenmerk,
dat de alkylering wordt uitgevoerd onder invloed
van een Lewisbase, waarvan het geconjugeerde zuur
een dissociatieconstante pK_a heeft, waarvoor
10 geldt: $pK_a \leq -2.5$.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat als Lewis-base een ether wordt gebruikt.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het
kenmerk, dat het cyclopentadien tweevoudig
15 gesubstitueerd is.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat het cyclopentadien drievoudig
gesubstitueerd is.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het
20 kenmerk, dat het cyclopentadien viervoudig
gesubstitueerd is.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het
kenmerk, dat het cyclopentadien gesubstitueerd is
met een of meerdere alkylgroepen.
- 25 7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk,
dat de alkylsubstituent gekozen is uit de groep
van methyl, ethyl, propyl en isopropyl.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het
kenmerk, dat het alkyleringsagens gekozen is uit
30 de groep van alkylhalides en alkylsulfonylhalides.
9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk,
dat het alkylsulfonylhalide een halo-1(p-tolueen-
sulfonyl)alkaan is.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 8-9, met het
35 kenmerk, dat het alkylsulfonylhalide 2-halo-1(p-
tolueensulfonzuur)ethaan is.

1007003

11. Werkwijze volgens een der conclusies 8-10, met het kenmerk, dat het halide een chloride is.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de pK_a -waarde ligt tussen -2,5 en -
5 10.
13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat het gesubstitueerde cyclopentadien een tenminste enkelvoudig op de cyclopentadienyl-ring gesubstitueerde indenyl-, hydroindenyl-,
10 benzoindenyl-verbinding is.
14. Meervoudig, niet geminaal-gesubstitueerd cyclopentadien, verkrijgbaar met een werkwijze volgens een der conclusies 1-13 met de formule: III.
- 15 15. Meervoudig, niet geminaal-gesubstitueerd cyclopentadien, verkrijgbaar met een werkwijze volgens een der conclusies 1-13 met de formule: IV.
- 16 20. Meervoudig, niet geminaal-gesubstitueerd cyclopentadien, verkrijgbaar met een werkwijze volgens een der conclusies 1-13 met de formule: V.
17. Meervoudig, niet geminaal-gesubstitueerd cyclopentadien, verkrijgbaar met een werkwijze
25 volgens een der conclusies 1-13 met de formule: VI.
18. Meervoudig, niet geminaal-gesubstitueerd cyclopentadien, verkrijgbaar met een werkwijze
30 volgens een der conclusies 1-13 met de formule: VII.
19. Meervoudig, niet geminaal-gesubstitueerd cyclopentadien, verkrijgbaar met een werkwijze volgens een der conclusies 1-13 met de formule: VIII.
- 35 20. Katalysator voor de polymerisatie van een α -olefine, met het kenmerk, dat de katalysator een

1003003

overgangsmetaalcomplex is met tenminste een meervoudig gesubstitueerd cyclopentadienyl groep, bereid met een werkwijze volgens een der conclusies 1-13.

- 5 21. Werkwijze voor de polymerisatie van een α -olefine, met het kenmerk, dat men de polymerisatie uitvoert onder invloed van een katalysator volgens conclusie 20.

1003003

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

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 8640NL
Nederlandse aanvraag nr. 1003003	Indieningsdatum 3 mei 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instansie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27490 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 2/86	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. cl.6	C 07 C
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input 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 1003003

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C07C2/86

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

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.
A	<p>SYNTHESIS, nr. 7, Juli 1993, STUTTGART DE, bladzijden 684-686, XP000601948 PETER JUTZI ET AL.: "Dimethylaminoalkyl and Methoxyalkyl Substituted Tetramethylcyclopentadienes: Synthesis of Novel Polydentate Ligands" in de aanvraag genoemd zie het gehele document -----</p>	1-21

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 publikatiedatum 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 beruilen

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

A document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

8 Januari 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Zervas, B