



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1008343A3
INDIENINGSNUMMER : 09400470
Internat. klassif. : C07F C07C B01J
Datum van verlening : 02 April 1996

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;
Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
06 Mei 1994 te 10u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA
Geleen NEDERLAND.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : BIDENTAAT FOSFINELIGAND

UITVINDER(S) : Kamer Paulus Clemens Jozef, Vroedschap 24, NL-1412 NW Naarden
(NL);Kranenburg Mirko, KNSM-laan 620, NL-1019 LR Amsterdam (NL);Van Leeuwen Petrus
Wilhelmus Nicolaas Maria, Roerdomp 45, NL-3628 CA Kockengen (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 02 April 1996
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

L. WUYTS
ADVISEUR

BIDENTAAT FOSFINELIGAND

5

De uitvinding betreft een bidentaat fosfine-
ligand waarbij de fosforatomen van het fosfine verbonden
zijn via een bruggroep.

10

Een bidentaat fosfineligand is een molecuul met
de volgende algemene structuurformule, $R_2P-E-PR_2$, waarbij E
een organische bruggroep voorstelt en R dezelfde of
verschillende organische groepen voorstellen en waarbij de
binding tussen de organische groep en het fosforatoom een
15 P-C-binding is.

Een dergelijk ligand wordt beschreven in WO-A-
8707600. Volgens deze publicatie zijn dergelijke liganden,
bijvoorbeeld 2,2'-bis(difenylfosfinomethyl)-1,1'-bifenyl
(BISBI), bijzonder geschikt om toegepast te worden bij de
20 met rhodium gekatalyseerde hydroformylering van
onverzadigde organische verbindingen. Bij toepassing van
BISBI-achtige liganden, zoals beschreven in WO-A-8707600,
bij de hydroformylering van bijvoorbeeld 1-octeen, blijkt
de opbrengst aan het totaal van de C_9 -aldehyden rond de
25 85-90 % en de molaire normaal/iso-verhouding van de
gevormde nonanalen rond de 15-30 te liggen. Het aandeel
aan bijprodukten, als percentage van het omgezette
1-octeen, ligt hoger dan 10%.

De normaal/iso-verhouding (n/i-verhouding) is de
30 verhouding lineaire aldehyden en vertakte aldehyden. Voor
veel toepassingen is een hoge n/i-verhouding naast een
hoge totaal-aldehydeselectiviteit gewenst.

Een nadeel van deze bekende werkwijze is dat er
een aanzienlijke hoeveelheid bijprodukten ontstaat.

35

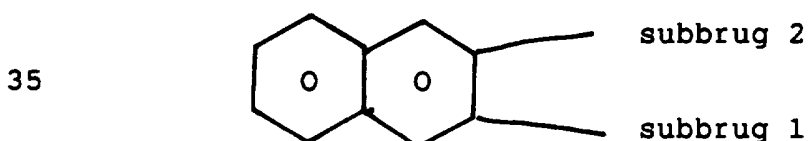
Het doel van de uitvinding is een ligand te
verschaffen, waarmee in combinatie met rhodium de
gekatalyseerde hydroformylering van onverzadigde

organische verbindingen met een hoge selectiviteit naar aldehyden verloopt waarbij minder bijprodukten worden gevormd.

5 Dit doel wordt bereikt doordat de bruggroep van het bidentaat fosfineligand bestaat uit een ortho-geanelleerd ringsysteem omvattende twee arylgroepen welke arylgroepen zijn verbonden door twee subbruggen, waarbij de eerste subbrug (subbrug 1) bestaat uit een -O- of een -S- atoom en de tweede subbrug (subbrug 2) een groep is
10 die een zuurstof-, zwavel-, stikstof-, silicium- of koolstofatoom of een combinatie van deze atomen bevat en waarbij de twee fosforatomen verbonden zijn met de twee arylgroepen van de bruggroep op de orthopositie ten opzichte van het -O- of -S- atoom van de eerste subbrug.

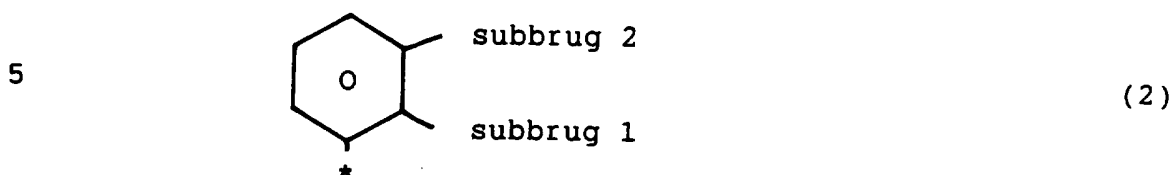
15 Gebleken is dat als het ligand volgens de uitvinding wordt toegepast in combinatie met rhodium bij de hydroformylering van onverzadigde organische verbindingen de helft minder bijprodukten worden gevormd dan wanneer een ligand volgens WO-A-8707600 wordt
20 toegepast. Een bijkomend voordeel is dat de n/i-verhouding van de gevormde aldehyden hoger is dan die bereikt wordt wanneer een ligand volgens WO-A-8707600 wordt toegepast, vooral indien uitgegaan wordt van eindstandig onverzadigde organische verbindingen. Een verder voordeel is dat de
25 liganden volgens de uitvinding in aanwezigheid van lucht (of zuurstof) aanmerkelijk stabiel zijn dan de liganden volgens WO-A-8707600.

De arylgroepen in de bruggroep bevatten in de regel 1 tot 14 koolstofatomen en kunnen elk afzonderlijk
30 bestaan uit een, al dan niet gesubstitueerde, één-ringstructuur of geanelleerde structuur van 2 of meer gecondenseerde ringen, bijvoorbeeld



(1)

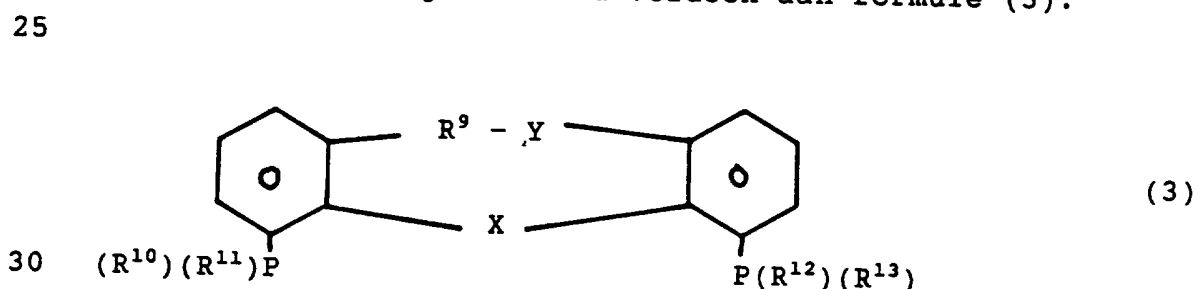
Bij voorkeur hebben de arylgroepen de volgende structuur



10 waarbij het fosforatoom van het fosfine aan de arylgroep is gebonden op de orthopositie t.o.v. subbrug 1 (* in formule 2) en de arylgroep al dan niet gesubstitueerd is.

De tweede subbrug in het bidentaat fosfineligand bevat in de regel een -O-, -S-, -N(R¹)-, -N⁺(R²)(R³)-, -Si(R⁴)(R⁵)-, -P(O)(R⁶)-, of een -C(R⁷)(R⁸)- groep, waarbij 15 R¹ een waterstofatoom of een organische groep voorstelt met 1 tot 20 koolstofatomen, R² en R³ al of niet gelijke organische groepen met 1 tot 20 koolstofatomen, R⁴ en R⁵ al of niet gelijke organische groepen met 1 tot 10 koolstofatomen, R⁶ een hydroxidegroep of een organische 20 groep met 1 tot 10 koolstofatomen en R⁷ en R⁸ al of niet gelijke organische groepen met 1 tot 10 koolstofatomen voorstellen.

Het bidentaat fosfineligand volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld voldoen aan formule (3):



35 waarbij X subbrug 1 voorstelt en R⁹ - Y subbrug 2 voorstelt, waarbij R⁹ een -C(R¹⁴)(R¹⁵)- groep is of weggelaten wordt, waarbij R¹⁴ en R¹⁵ al of niet gelijke organische groepen met 1-10 koolstofatomen voorstellen en waarbij R¹⁰, R¹¹, R¹² en R¹³ al of niet gelijke organische

groepen met 1-14 koolstofatomen voorstellen.

X (subbrug 1) is bij voorkeur een -O- atoom. Y in subbrug 2 is bij voorkeur niet een -O- atoom indien X een -O- atoom voorstelt omdat deze liganden eenvoudiger
5 zijn te bereiden.

R^1 in de $-N(R^1)-$ groep kan een waterstofatoom zijn of een organische groep met 1 tot 20 koolstofatomen voorstellen. Als R^1 een organische groep voorstelt is R^1 bij voorkeur een aralkylgroep, bijvoorbeeld benzyl, of een
10 alkylgroep, bijvoorbeeld een methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, n-butyl- of isobutylgroep. R^1 kan bijvoorbeeld een alkylideengroep zijn met 2-20 koolstofatomen waarmee het ligand verbonden kan worden met een vaste drager zoals bijvoorbeeld silica of een polymeer, bijvoorbeeld
15 polyetheen. R^1 kan echter eveneens een polymeer voorstellen dat als drager functioneert.

R^2 en R^3 in de $-N^+(R^2)(R^3)-$ groep zijn al of niet gelijke organische groepen met 1 tot 20 koolstofatomen. Voorbeelden van mogelijke groepen zijn aralkylgroepen,
20 bijvoorbeeld benzyl, en alkylgroepen, bijvoorbeeld een methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, n-butyl- of isobutylgroep. R^2 en/of R^3 kan bijvoorbeeld een alkylideengroep zijn met 2-20 koolstofatomen waarmee het ligand verbonden kan worden met een vaste drager zoals
25 bijvoorbeeld silica of een polymeer, bijvoorbeeld polystyreen. R^2 en/of R^3 kan echter eveneens een polymeer voorstellen dat als drager functioneert.

De $-N^+(R^2)(R^3)-$ groep kan voordelig worden toegepast omdat een dergelijk bidentaat fosfineligand
30 beter wateroplosbaar is. De keuze van een anionische restgroep is in de regel niet kritisch. Indien het bidentaat fosfineligand als katalysator, bijvoorbeeld in de hydroformylering, wordt toegepast worden in de regel anionische restgroepen toegepast die de reactie niet
35 nadelig beïnvloeden. Mogelijke anionische restgroepen welke aan de stikstof gebonden kunnen zijn, zijn $R^{16}-SO_3^-$, $R^{16}-CO_2^-$ en $R^{16}-PO_3^-$ waarbij R^{16} waterstof of een alkylgroep

met 1 tot 12 koolstofatomen of een aralkyl-, alkaryl- of arylgroep met 6 tot 12 koolstofatomen voorstelt, bijvoorbeeld een methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl-, fenyl-, of benzylgroep.

5 R^4 en R^5 in de $-\text{Si}(R^4)(R^5)-$ groep zijn al of niet gelijke organische groepen met 1 tot 10 koolstofatomen. Voorbeelden van mogelijke organische groepen zijn alkyl-, aralkyl-, alkaryl- en arylgroepen. Voorbeelden van dergelijke groepen zijn de methyl-, ethyl-, propyl-, iso-
10 propyl-, n-butyl-, isobutyl-, fenyl- en benzylgroep. R^4 en R^5 kunnen samen een ring vormen met 2 tot 6 koolstofatomen in de ring.

R^6 in de $-\text{P}(\text{O})(R^6)-$ groep is een hydroxidegroep of een organische groep met 1 tot 10 koolstofatomen,
15 bijvoorbeeld een aryl-, alkyl-, aryloxy- of alkoxygroep. Voorbeelden van deze groepen zijn de fenyl-, benzyl-, methyl-, ethyl-, naftyl-, fenoxo-, cyclohexyloxy- en 2-tert-butyl-fenoxo- groep.

R^7 en R^8 in de $-\text{C}(R^7)(R^8)-$ groep en R^{14} en R^{15} in
20 de $-\text{C}(R^{14})(R^{15})-$ groep stellen onafhankelijk van elkaar organische groepen met 1 tot 10 koolstofatomen voor. Voorbeelden van mogelijke organische groepen zijn de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutyl-, en de fenylgroep. R^7 en R^8 of R^{14} en R^{15} kunnen samen een
25 ring vormen met 2 tot 6 koolstofatomen in de ring.

R^{10} , R^{11} , R^{12} en R^{13} kunnen onafhankelijk van elkaar een al dan niet gesubstitueerde alkyl-, aryl-, aralkyl-, alkaryl- of een cycloalifatische groep zijn met 1 tot 14 koolstofatomen. Bij voorkeur zijn deze groepen
30 cycloalkyl- of arylgroepen met 5 (6 in het geval van arylgroepen) tot 14 koolstofatomen. Met de meeste voorkeur zijn deze groepen fenyl-, naftyl-, difenyl- of cyclohexylgroepen.

De arylgroepen in de bruggroep en aryl-,
35 aralkyl-, alkaryl of cycloalkylgroepen R^{10} , R^{11} , R^{12} en R^{13} kunnen gesubstitueerd zijn met organische groepen welke 1 tot 10 koolstofatomen bevatten of met andere groepen,

bijvoorbeeld halogeengroepen of groepen welke de wateroplosbaarheid van het bidentaat fosfineligand vergroten. Mogelijke groepen zijn alkylgroepen, bijvoorbeeld de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-,
5 butyl-, isobutyl-, en pentylgroep; alkoxygroepen, bijvoorbeeld de methoxy- en ethoxygroep; cycloalifatische groepen, bijvoorbeeld cyclopentyl, cyclohexyl; alkanoyl, bijvoorbeeld acetyl, benzoyl; halogeengroepen, bijvoorbeeld fluor en chloor; gehalogeneerde alkylgroep,
10 bijvoorbeeld $-CF_3$; en estergroepen, bijvoorbeeld azijnzure esters. Indien R^8 , R^9 , R^{10} en R^{11} een fenylgroep voorstellen kunnen bijvoorbeeld alkoxygroepen, alkylgroepen, halogenen en gehalogeneerde alkylgroepen voordelig ortho- en para-gesubstitueerd zijn aan de fenylgroep.

15 Voorbeelden van groepen welke als substituenten kunnen worden toegepast om de wateroplosbaarheid van het bidentaat fosfineligand te vergroten zijn de carboxylaatgroep, $-COOM$, sulfonaatgroep, $-SO_3M$, fosfaatgroep, $-PO_3M$ en het ammoniumzout, $-N(R^{16})_3A$.

20 Geschikte kationische restgroepen M zijn de anorganische kationen van metalen met name van alkali- en aardalkalimetalen bijvoorbeeld natrium, kalium, calcium of barium alsook ammoniumionen of quaternaire ammoniumionen, bijvoorbeeld tetramethylammonium, tetrapropylammonium of
25 tetrabutylammonium.

Geschikte anionische restgroepen (A) zijn de sulfaat- en fosfaatgroepen en organische restzuurgroepen zoals $R^{17}-SO_3-$, $R^{17}-CO_2-$ en $R^{17}-PO_3-$, waarbij R^{17} een organische groep met 1 tot 12 koolstofatomen kan
30 voorstellen. Voorbeelden van geschikte organische groepen zijn alkyl-, aralkyl-, alkaryl- en arylgroepen.

Geschikte groepen R^{16} en R^{17} zijn alifatische koolwaterstofgroepen met 1 tot 18 koolstofatomen, bijvoorbeeld de methyl-, ethyl-, n-butyl-, isobutyl- en
35 pentylgroep.

Voorbeelden van geschikte bidentaat fosfineliganen volgens de uitvinding zijn de liganden

1 t/m 31 weergegeven op het formuleblad, waarbij Ph een fenylgroep, een streep een methylgroep en -Et een ethylgroep voorstelt.

Het ligand volgens de uitvinding kan worden
5 bereid met de voor de vakman voor de hand liggende
werkwijzen. In de regel wordt bij de bereiding van het
ligand uitgegaan van de organische verbinding welke
overeenkomt met de uiteindelijke bruggroep (met
10 waterstofatomen op de plaats waar uiteindelijk de
bindingen met de fosforatomen zitten). Uitgaande van deze
verbinding kan op een overeenkomstige werkwijze als
beschreven door M.W. Haenel, e.a., Chem.Ber. 125 (1991)
1705-1710, het bidentaat fosfineligand worden bereid. De
liganden kunnen bijvoorbeeld voordelig worden bereid door
15 een verbinding van structuur Q, welke gelijk is aan de
bruggroep van het uiteindelijke ligand (dus zonder de
fosforatomen), op te lossen in een geschikt oplosmiddel.
Geschikte oplosmiddelen zijn bijvoorbeeld ether,
bijvoorbeeld diëthylether, tetrahydrofuran of dioxan, of
20 een alifatische koolwaterstof, bijvoorbeeld hexaan of
cyclohexaan, of een mengsel van deze oplosmiddelen. Aan
deze oplossing wordt vervolgens een sterke base
toegevoegd, bijvoorbeeld n-BuLi (BuLi=butyllithium), s-
BuLi of t-BuLi. Ook andere sterke basen gebaseerd op K, Na
25 en Mg kunnen hiervoor geschikt zijn. Het kan voordelig
zijn om een extra ligand, bijvoorbeeld
tetramethylethyleendiamine of tetramethylureum toe te
voegen. Dit ligand kan voor of na het toevoegen van de
base worden toegevoegd. Het aldus verkregen mengsel wordt
30 gedurende langere tijd (in de regel tussen 10 en 20 uur)
gemengd bij een temperatuur die in de regel ligt tussen -
80 en 80°C waarbij een 1,8-bis-gemetalleerde verbinding
wordt gevormd. In de regel wordt de sterke base toegevoegd
bij een lage temperatuur, bijvoorbeeld tussen -80 en 0°C,
35 waarna de temperatuur van het mengsel langzaam stijgt tot
bijvoorbeeld kamertemperatuur. Vervolgens wordt de
oplossing wederom gekoeld tot een temperatuur tussen -80

en 0°C. Een mengsel bevattende 2 of meer equivalenten van Ar₂PZ (Ar is gelijk aan de uiteindelijke groepen R¹⁰, R¹¹, R¹² en R¹³, Z stelt een halogeenatoom of een alkoxygroep voor met 1 tot 4 koolstofatomen (geschikte halogeenatomen zijn Cl, Br en I) en eventueel een oplosmiddel, 5 bijvoorbeeld hexaan of tetrahydrofuran, wordt vervolgens toegevoegd. Na nog enige tijd, bijvoorbeeld 10-20 uur roeren bij bijvoorbeeld kamertemperatuur wordt het reactiemengsel waterig opgewerkt en gedroogd. Het product 10 kan bijvoorbeeld worden gezuiverd door kristallisatie.

Het ligand volgens de uitvinding kan worden toegepast als onderdeel van een katalysator voor de hydroformyleringsreactie maar ook voor hydrogenerings-, hydrocyanerings-, polymerisatie-, isomerisatie- en 15 carbonyleringsreacties. In de regel zal het bidentaat fosfineligand in combinatie met een katalytisch actief metaal het katalysatorsysteem vormen. Gebleken is dat het ligand bijzonder geschikt is om toegepast te worden in combinatie met rhodium als katalysator bij de 20 hydroformylering van onverzadigde organische verbindingen.

De uitvinding betreft eveneens een katalysatorsysteem voor hydroformyleren bestaande uit het hierboven beschreven bidentaat fosfineligand volgens de uitvinding en rhodium. Een dergelijk katalysatorsysteem 25 kan worden bereid door het bidentaat fosfineligand en een rhodiumverbinding op te lossen in een oplosmiddel of in het reactiemengsel. Voorbeelden van mogelijke rhodiumverbindingen welke kunnen worden toegepast zijn Rh(CO)₂(t-C₄H₉-COCHCO-t-C₄H₉), Rh(CO)₂(acac) 30 (acac=acetylacetaat), Rh₂O₃, Rh₄(CO)₁₂, Rh₆(CO)₁₆, [Rh(OAc)₂]₂ (OAc=zuurrest van azijnzuur) en rhodium(ethylhexanoaat)₂. Bij voorkeur wordt Rh(CO)₂(acac) of [Rh(OAc)₂]₂ als rhodiumverbinding gebruikt omdat deze verbindingen eenvoudig verkrijgbaar zijn.

35 De verhouding bidentaat fosfineligand en rhodium (L/Rh, uitgedrukt in mol/mol) ligt in het algemeen tussen 0,5-100. Bij voorkeur ligt deze verhouding tussen 0,9-10.

De keuze van deze verhouding blijkt weinig invloed te hebben op de selectiviteit naar aldehyden maar zal om praktische redenen, zoals oplosbaarheid van het ligand en de kostprijs van rhodium, in de regel binnen de
5 bovengenoemde grenzen liggen.

De uitvinding betreft eveneens een werkwijze voor de bereiding van een aldehyde uitgaande van ethylenisch onverzadigde organische verbindingen door hydroformyleren in aanwezigheid van koolmonoxide,
10 waterstof en een katalysatorsysteem volgens de uitvinding zoals hierboven is beschreven.

Onverzadigde verbindingen welke met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden gehydroformyleerd tot aldehyden zijn bijvoorbeeld lineaire en vertakte
15 onverzadigde organische verbindingen met 2 tot 20 koolstofatomen. De organische verbindingen kunnen eventueel functionele groepen bevatten. Voorbeelden van dergelijke onverzadigde organische verbindingen zijn
20 aldehyden, ketonen, alcoholen en ethers.

De organische verbindingen kunnen bijvoorbeeld alkenen zijn, bijvoorbeeld etheen, propeen, 1-buteen, 2-methylpropeen, 2-methyl-1-buteen, 1-penteen, 1-hexeen, 1-hepteen, 1-octeen, 2-ethyl-1-hexeen, 1-dodeceen, 1-
25 octadeceen, 1,5-hexadiëen, 1,7-octadiëen, 1,9-decadiëen, vinylcyclohexeen; aromatische verbindingen met alifatische onverzadigde substituenten, bijvoorbeeld styreen; onverzadigde esters, bijvoorbeeld vinylacetaat, alkylacetaat, alkylpropionaat; alkylacrylaten,
30 bijvoorbeeld methylmethacrylaat, methylacrylaat, ethylacrylaat; onverzadigde carbonzuren, bijvoorbeeld 3-penteenzuur en 4-penteenzuur; pentenoaten, bijvoorbeeld methyl-4-pentenoaat, methyl-3-pentenoaat; onverzadigde
ethers, bijvoorbeeld allylethers, bijvoorbeeld
35 allylethylether; vinylethers, bijvoorbeeld vinylmethylether, allylethylether; styrylethers, bijvoorbeeld styrylmethylether of styrylsilylether;

onverzadigde acetalen, bijvoorbeeld een acetaal van
4-pentenal met ethyleenglycol; alkenolen, bijvoorbeeld
allylalcohol en 2,7-octadienol; onverzadigde nitrillen,
bijvoorbeeld 3- en 4-penteennitril; onverzadigde amides,
5 bijvoorbeeld 5-hexeenamide en alkylacrylamides;
onverzadigde silanen, bijvoorbeeld vinylsilaan;
onverzadigde siloxanen, bijvoorbeeld vinylsiloxaan.

Met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen
eveneens onverzadigde polymeren worden omgezet in
10 polymeren met aldehydegroepen. Een voorbeeld van een
dergelijk onverzadigd polymeer is 1,2-polybutadiën.

De werkwijze volgens de uitvinding is geschikt
voor de bereiding van aldehyden waarbij een hoge
selectiviteit naar totaal aldehyde wordt bereikt. Indien
15 het niet belangrijk is waar de aldehydefunctionaliteit
uiteindelijk wordt gevormd kan deze werkwijze voor alle
hierboven genoemde substraten met voordeel worden
toegepast. Indien het van belang is dat de aldehyde-
functionaliteit met een zeer hoge selectiviteit aan het
20 eind van een koolstofketen komt te zitten (hoge n/i-
verhouding) wordt bij voorkeur uitgegaan van eindstandig
onverzadigde organische verbindingen (waarbij de
onverzadigdheid aan het eind van de koolstofketen van het
molecuul zit) waarvan er hierboven een aantal als
25 voorbeeld zijn genoemd. Gebleken is verder dat de
reactiesnelheid het hoogst is indien uitgegaan wordt van
deze eindstandige onverzadigde organische verbindingen.

De reactiecondities waarbij de hydroformylering
volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd zullen
30 hieronder worden beschreven.

De temperatuur kan liggen tussen 30 en 150°C.
Met meer voorkeur ligt de temperatuur tussen 50 en 120°C.
De druk kan liggen tussen 0,1 en 60 MPa. Met meer voorkeur
ligt de druk tussen 0,3 en 30 MPa, met de meeste voorkeur
35 tussen 0,5 en 6 MPa.

De molaire verhouding van waterstof en
koolmonoxide die aan de reactiezone worden toegevoegd of

tijdens de reactie aanwezig zijn kan gekozen worden afhankelijk van het substraat en de gekozen reactiecondities op een algemeen bekende wijze. In de regel ligt de molaire verhouding waterstof/koolmonoxide (mol/mol) tijdens het hydroformyleren tussen 0,5 en 4,0. 5 Echter kan in sommige gevallen de opbrengst aan gewenst produkt als ook de reactiesnelheid worden verhoogd door een hogere verhouding dan 4,0 te kiezen. Tijdens het hydroformyleren is de totale molaire hoeveelheid aan 10 koolmonoxide en waterstof in de regel 0,01 tot 20 keer de molaire hoeveelheid onverzadigde organische verbinding (substraat). Met meer voorkeur ligt deze verhouding tussen 1,2 en 6.

De hydroformylering wordt in de regel uitgevoerd in aanwezigheid van een oplosmiddel. Indien gewenst kan de 15 hydroformylering echter ook zonder een oplosmiddel worden uitgevoerd.

Als oplosmiddelen zijn organische oplosmiddelen geschikt die inert zijn of oplosmiddelen die niet storen 20 tijdens hydroformyleren. Mogelijke oplosmiddelen zijn bijvoorbeeld de uitgangsverbinding en het produkt van de werkwijze en het aan het te vormen produkt verwante verbindingen, zoals bijprodukten en in het bijzonder condensatieprodukten. Andere geschikte oplosmiddelen zijn 25 verzadigde koolwaterstoffen zoals bijvoorbeeld nafta's, kerosine, minerale olie en cyclohexaan en aromaten, ethers, ketonen, nitrillen, amiden en ureumderivaten, bijvoorbeeld toluen, benzeen, xyleen, texanol® (Union Carbide), difenylether, tetrahydrofuran, cyclohexanon, 30 benzonitril, N-methylpyrrolidon en N',N'-dimethyl-ethyleenureum. Oplosmiddel en substraat zijn bij voorkeur vrij van bij de hydroformylering bekende katalysatorgiften, bijvoorbeeld acetyleen, butadiëen, 1,2-propadiëen, thiofenol, dialkyldisulfide en HCl.

35 De hoeveelheid rhodium in het reactiemengsel per mol substraat kan variëren van $1 \cdot 10^{-6}$ tot 0,1 mol rhodium per mol substraat. De lage concentraties rhodium zijn

echter niet commercieel aantrekkelijk omdat de reactiesnelheid niet hoog genoeg is. De bovengrens wordt bepaald door de hoge grondstofprijs van rhodium. In principe is er geen bezwaar de concentratie rhodium hoger dan 0,1 mol Rh/mol substraat te kiezen. In de regel ligt deze concentratie echter tussen 1×10^{-5} en 5×10^{-2} mol Rh per mol substraat. Bij voorkeur ligt deze concentratie tussen 1×10^{-4} en 1×10^{-2} mol Rh per mol substraat.

De contacttijden (verblijftijd) mogen sterk uiteenlopen en worden gekozen afhankelijk van de gewenste conversie, opbrengst en/of selectiviteit van de reactie.

De hydroformylering kan zowel batch gewijs als continu worden uitgevoerd. In de regel wordt de hydroformylering continu uitgevoerd. De hydroformylering kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd in een zg. gasbellenreactor, liquid-overflow reactor, continu geroerde tankreactor of een trickle bed. De uitvinding zal worden toegelicht met de volgende niet beperkende voorbeelden.

20

Voorbeeld I

Bereiding van 4a-10a-dihydro-2,8-dimethyl-4,6-bis(difenylfosfine)-fenoxathiin (Ligand 1; formuleblad).

25

30,3 ml s-BuLi(1,3M in 98/2 (vol/vol) cyclohexaan/hexaan, 39,4 mmol werd bij -60°C (koeling) druppelgewijs toegevoegd aan een geroerde oplossing van 3,0 g dimethylfenoxathiin (13,1 mmol), 4,6 ml TMEDE (N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-diaminoethaan) (39,4 mmol) en 250 ml droge diëthylether.

30

Nadat al het s-BuLi was toegevoegd werd het koelbad verwijderd zodat de oplossing op kamertemperatuur kan komen. Na 16 uur werd het mengsel vervolgens gekoeld tot -60°C waarna een oplossing van 8,7 ml (48,5 mmol) chlorodifenylfosfine in 40 ml hexaan druppelgewijs werd toegevoegd. Het koelbad werd wederom verwijderd en het

35

reactiemengsel werd gedurende 16 uur geroerd. De ether werd bij verlaagde druk (vacuum) verwijderd en de resterende olie werd opgelost in CH_2Cl_2 , vervolgens gewassen met water, gedroogd onder N_2 met MgSO_4 , en het oplosmiddel werd verwijderd in vacuo. Het aldus verkregen residu werd gewassen met hexaan en uitgekristalliseerd uit 1-propanol. De verkregen witte kristallen blijken stabiel te zijn in aanwezigheid van lucht. De opbrengst was 71%. De kristallen werden geanalyseerd. De NMR-spectra zijn opgenomen met een Bruker AMX-300 FT-NMR, de IR-spectra met een Nicolet 510 FT-IR. De resultaten waren:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7,16-7,35 (Ar, 20 H) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)$, 6,87 ("d", $J=1,6\text{Hz}$, $\text{C}(\text{P}(\text{Ph})_2)\text{-CH-C}(\text{CH}_3)$), 6,23 (bs, 2H, $\text{C}(\text{S})\text{-CH-C}(\text{CH}_3)$), 2,07 (s, 6H, CH_3).

^{31}P -NMR (121,5 MHz, CDCl_3) δ : -17,34.

IR: (CHCl_3 , cm^{-1}): 3004 (m), 2961 (m), 2926 (m), 1435 (s), 1407 (vs), 1244 (m), 695 (m)

Voorbeeld II

20

Bereiding van 4a,9a-dihydro-9,9-dimethyl-4,5-bis(difenylfosfino)-xantheen (xantphos) (Ligand 2; formuleblad).

25 11 ml s-BuLi (1,3M in 98/2 (vol/vol) cyclohexaan/hexaan, 14,3 mmol) werd bij kamertemperatuur druppelgewijs toegevoegd aan een geroerde oplossing van 1,0 g 9,9-dimethylxantheen (4,8 mmol) en 2,3 ml TMEDA (14,3 mmol) en 50 ml droge diëthylether. Het reactiemengsel werd 16 uur geroerd.

30 Vervolgens werd het mengsel gekoeld tot 0°C en een oplossing van 2,6 ml chlorodifenylfosfine (14,3 mmol) in 5 ml tetrahydrofuraan werd druppelgewijs toegevoegd. Er vormde zich een suspensie. Dit mengsel werd nog 4 uur geroerd. Het oplosmiddel werd bij verlaagde druk verwijderd en de resulterende olie werd opgelost in 40 ml CH_2Cl_2 , vervolgens gewassen met 15 ml water, gedroogd met

MgSO₄ en vervolgens werd het oplosmiddel onder vacuüm verwijderd. De resulterende plakkerige massa werd gewassen met hexaan en uitgekristalliseerd uit 1-propanol waarna een poeder werd verkregen. De opbrengst was 2,05 g geel-
5 wit poeder (opbrengst 75%). Het produkt blijkt in poedervorm alsook in oplossing stabiel te zijn in aanwezigheid van lucht.

Net als in Voorbeeld I werd het poeder
10 geanalyseerd.
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 7,40 (dd, 2H, J=7.8, 1.0Hz, CP-CH-CH), 7,15-7.26 (ar, 20H) P(C₆H₆), 6,96 (t, 2H, J=7,7Hz, CH-CH-CH), 6,54 (dd, 2H, J=7,4, 1.4Hz, CH-CH-CC), 1,65 (s, 6H, CH₃).
³¹P-NMR (121,5MHz, CDCl₃) δ: -17,52.
15 IR: (CHCl₃, cm⁻¹): 3073 (w), 2974 (w), 1435 (s), 1405 (vs), 1243 (m), 695 (m).

Voorbeeld III

20 Een roestvrijstalen autoclaaf van 180 ml met een glazen binnenhouder werd gevuld met 5 ml 5 millimolair Rh(acac)(CO)₂/tolueen (25.10⁻⁶mol), 0,0164 g ligand volgens Formule I bereid volgens voorbeeld I (27,5.10⁻⁶ mol) en 3,0 ml 1-octeen. Het totale volume was 8,6 ml, de Rh-
25 substraatverhouding was 1,5 * 10⁻³. De druk bij het begin van de reactie was 1,0 MPa (1:1 (mol:mol) CO:H₂) en de temperatuur was 40°C. De reactie werd batchgewijs uitgevoerd. Geen extra koolmonoxide of waterstof werd tijdens de reactie toegevoegd. De resultaten staan in
30 Tabel 1.

Voorbeeld IV-VI

Voorbeeld III werd herhaald met een variabele
35 ligand/Rh- (PP/Rh-)verhouding zoals vermeld in Tabel 1. De resultaten staan in Tabel 1.

Voorbeeld VII

Voorbeeld III werd herhaald bij 80°C. De opbrengst aan aldehyden na 10 uur bedroeg 94,0%. De overige resultaten staan in Tabel 1.

Vergelijkend Experiment A

Voorbeeld VII werd herhaald met 2,2'-bis(difenylfosfinomethyl)-1,1'-bifenyl (BISBI) i.p.v. het bidentaat fosfineligand volgens de uitvinding. De opbrengst aan aldehyden na 1,25 uur bedroeg 87,8%. De overige resultaten staan in Tabel 1.

Vergelijkend Experiment B

Voorbeeld III werd herhaald met BISBI i.p.v. het ligand volgens de uitvinding. De resultaten staan in Tabel 1.

Voorbeeld VIII

Voorbeeld III werd herhaald bij 100°C. De resultaten staan in Tabel 1.

T A B E L 1

Voorbeeld	PP/Rh	tijd (hr)	conversie (%) (1)	isomerisatie sel. (%) (2)	aldehyde sel. (%) (3)	n/iso (4)
III	1,1	5,17	12,5	9,6	90,4	5,73
IV	2,2	22,10	31,8	6,4	93,6	44,87
V	5,0	16,0	30,3	6,7	93,3	45,15
VI	10,0	19,5	34,1	5,1	94,9	45,43
VII	2,2	1,05	67,4	7,2	92,8	53,0
		10,0	98,7	4,7	95,3	41,4
VIII	2,2	0,08	38,36	15,5	84,5	33,72
		0,17	55,89	14,5	85,5	44,9
		0,25	72,49	14,8	85,2	38,0
A	2,2	0,17	49,8	20,8	79,2	15,8
		1,25	98,3	10,7	89,3	4,1
B	1,1	2,0	53,1	94,9	5,1	3,6

5

10

15

- (1) percentage 1-octeen omgezet
 (2) selectiviteit naar intern onverzadigd octeen
 (isomerisatie naar 2-octeen)
 (3) selectiviteit naar totaal-aldehyde
 5 (4) verhouding eindstandig aldehyde/vertakt aldehyde

Voorbeeld IX

Voorbeeld III werd herhaald met het ligand
 volgens Formule II bij 40°C. De resultaten staan in
 10 Tabel 2.

T A B E L 2

PP/Rh	tijd (hr)	conversie (%)	isomerisatie (%)	aldehyde sel. (%)	n/iso
2,2	0,08	18,8	4,0	96,0	49,9
	0,17	22,9	4,3	95,7	44,6
	0,25	34,9	7,3	92,7	50,9
	0,45	74,2	7,2	92,8	49,4

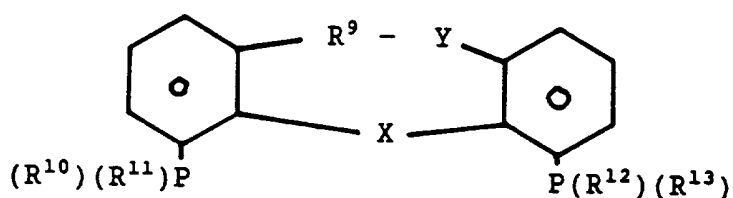
20 Voor alle experimenten geldt dat de selectiviteit naar het
 totaal aan aldehyden gelijk is aan 100% minus het
 percentage van het 1-octeen dat geïsomeriseerd is naar
 intern onverzadigde octenen (zie Tabel 1 en 2). Deze
 intern onverzadigde octenen zijn ongewenste bijprodukten
 25 in het geval eindstandige aldehyden worden bereid omdat
 deze octenen in de regel weinig reactief zijn en indien ze
 reageren met een hoge selectiviteit worden omgezet naar
 het ongewenste vertakte aldehyde.
 Indien de resultaten van Voorbeeld VII en Vergelijkend
 30 Experiment A (of Voorbeeld III en Experiment B) worden

vergeleken blijkt dat met het bidentaat fosfineligand volgens de uitvinding een hogere selectiviteit en opbrengst naar totaal aldehyden en een hogere n/i-verhouding wordt bereikt dan in het geval het bidentaat fosfineligand volgens WO-A-8707600 wordt toegepast in de hydroformylering van een onverzadigde organische verbinding.

C O N C L U S I E S

1. Bidentaat fosfineligand waarbij de fosforatomen van
 5 het fosfine verbonden zijn via een bruggroep, met het
 kenmerk, dat de bruggroep van het bidentaat
 fosfineligand bestaat uit een ortho-geanelleerd
 ringsysteem, omvattende twee arylgroepen welke
 10 arylgroepen zijn verbonden door twee subbruggen,
 waarbij de eerste subbrug (subbrug 1) bestaat uit een
 -O- of een -S- atoom en de tweede subbrug (subbrug 2)
 een groep is die een zuurstof-, zwavel-, stikstof-,
 silicium- of koolstofatoom of een combinatie van deze
 15 atomen bevat, en waarbij de twee fosforatomen
 verbonden zijn met de twee arylgroepen van de
 bruggroep op de orthopositie ten opzichte van de -O-
 of -S- atoom van de eerste subbrug.
2. Bidentaat fosfineligand volgens conclusie 1, met het
 kenmerk, dat de tweede subbrug in het bidentaat
 20 fosfineligand een -O-, -S-, -N(R¹)-, -N⁺(R²)(R³)-, -
 Si(R⁴)(R⁵)-, -P(O)(R⁶)-, of een -C(R⁷)(R⁸)- groep
 bevat, waarbij R¹ een waterstofatoom of een
 organische groep met 1 tot 20 koolstofatomen, R² en R³
 al dan niet gelijke organische groepen met 1 tot 20
 25 koolstofatomen, R⁴ en R⁵ al dan niet gelijke
 organische groepen met 1 tot 10 koolstofatomen, R⁶
 een hydroxidegroep of een organische groep met 1 tot
 10 koolstofatomen en R⁷ en R⁸ al dan niet gelijke
 organische groepen met 1 tot 10 koolstofatomen
 30 voorstellen.
3. Bidentaat fosfineligand volgens conclusie 1-2, met
 het kenmerk, dat het bidentaat fosfineligand door de
 volgende algemene formule (I) wordt voorgesteld:

35

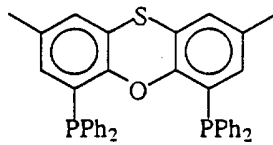


- waarbij X subbrug 1 voorstelt en R⁹-Y subbrug 2 voorstelt, waarbij R⁹ een -C(R¹⁴)(R¹⁵)- groep is of weggelaten wordt, waarbij R¹⁴ en R¹⁵ al of niet gelijke organische groepen met 1-10 koolstofatomen voorstellen en waarbij R¹⁰, R¹¹, R¹² en R¹³ al of niet gelijke organische groepen met 1 tot 14 koolstofatomen voorstellen.
- 5
4. Bidentaats fosfineligand volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat X een -O- atoom is.
- 10
5. Bidentaats fosfineligand volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat Y niet een -O- atoom voorstelt.
6. Bidentaats fosfineligand volgens een der conclusies 3-5, met het kenmerk, dat R¹⁰, R¹¹, R¹² en R¹³ een al dan niet gesubstitueerde arylgroep met 6 tot 14 koolstofatomen is.
- 15
7. Werkwijze voor het bereiden van een bidentaats fosfineligand volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat een organische verbinding, welke overeenkomt met de uiteindelijke bruggroep van het ligand wordt opgelost in een geschikt oplosmiddel waaraan vervolgens een sterke base en een extra ligand wordt toegevoegd, waarbij vervolgens aan het mengsel 2 of meer equivalenten van een organische fosforverbinding opgelost in een oplosmiddel wordt toegevoegd, waarbij het bidentaats fosfineligand wordt gevormd.
- 20
8. Katalysatorsysteem bestaande uit een bidentaats fosfineligand en rhodium, met het kenmerk, dat het bidentaats fosfineligand volgens een der conclusies 1-6 wordt toegepast.
- 30
9. Katalysatorsysteem volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de verhouding bidentaats fosfineligand en rhodium (mol/mol) ligt tussen 0,9 en 10.
- 35
10. Werkwijze voor de bereiding van een aldehyde uitgaande van een ethylenisch onverzadigde organische verbinding door hydroformyleren in aanwezigheid van een katalysatorsysteem bestaande uit een bidentaats fosfineligand en rhodium, met het kenmerk, dat een

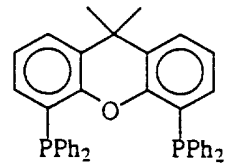
katalysatorsysteem volgens een der conclusies 8-9 wordt toegepast.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de onverzadigde organische verbinding 2 tot 20 koolstofatomen heeft.
12. Werkwijze voor de bereiding van eindstandige aldehyden volgens een der conclusies 10-11, met het kenmerk, dat de onverzadigde verbinding een eindstandig onverzadigde organische verbinding is.
13. Toepassing van het bidentaat fosfineligand volgens een der conclusies 1-6 als onderdeel van een katalysatorsysteem in combinatie met een katalytisch actief metaal, waarbij het katalysatorsysteem wordt toegepast voor een hydroformylerings-, hydrogenerings-, hydrocyanerings-, polymerisatie-, isomerisatie- of carbonyleringsreactie.
14. Bidentaat fosfineligand, werkwijze voor het bereiden van een dergelijk bidentaat fosfineligand en werkwijze voor de bereiding van aldehyden zoals in hoofdzaak is beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

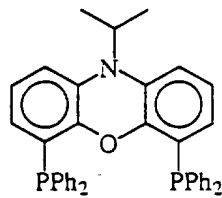
Formuleblad 1



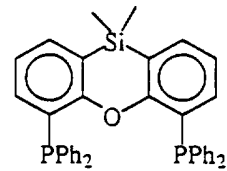
Ligand 1



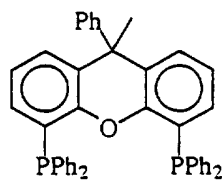
Ligand 2



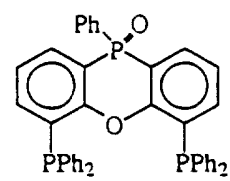
Ligand 3



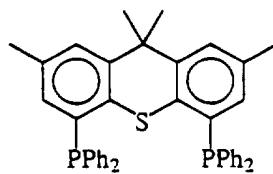
Ligand 4



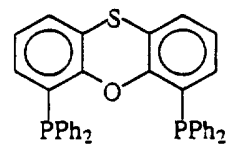
Ligand 5



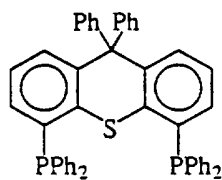
Ligand 6



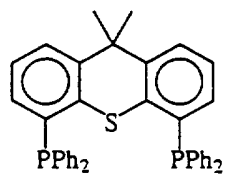
Ligand 7



Ligand 8

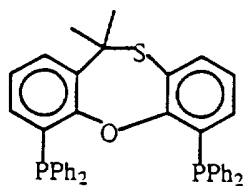


Ligand 9

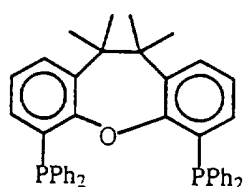


Ligand 10

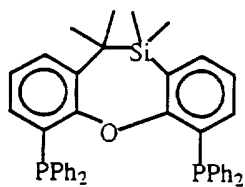
Formuleblad 2



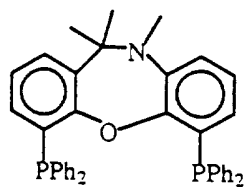
Ligand 11



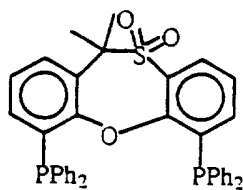
Ligand 12



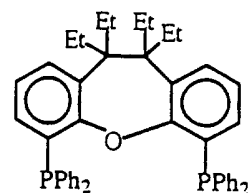
Ligand 13



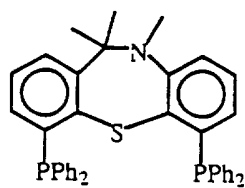
Ligand 14



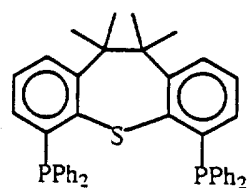
Ligand 15



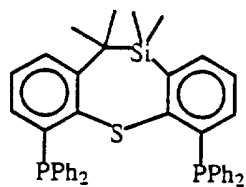
Ligand 16



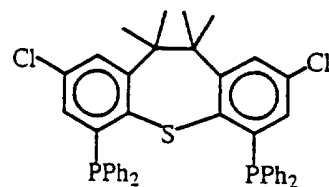
Ligand 17



Ligand 18

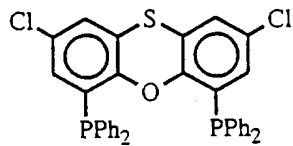


Ligand 19

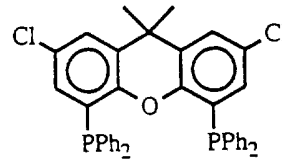


Ligand 20

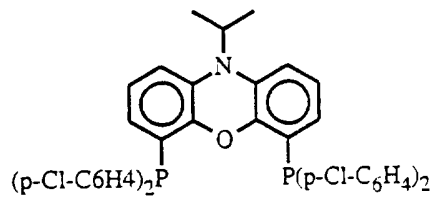
Formuleblad 3



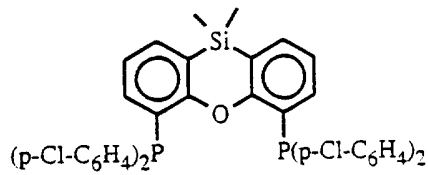
Ligand 21



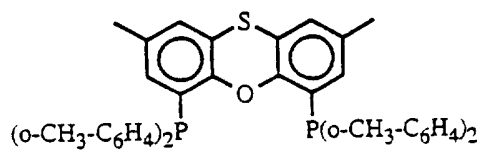
Ligand 22



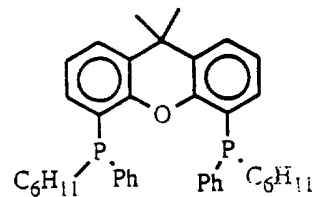
Ligand 23



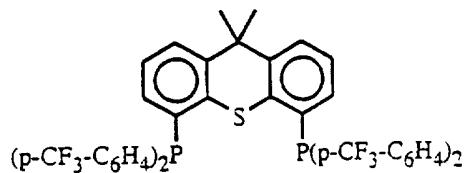
Ligand 24



Ligand 25

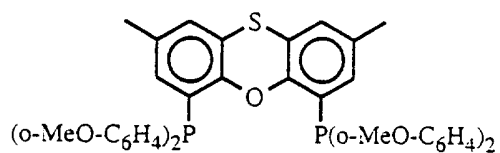


Ligand 26

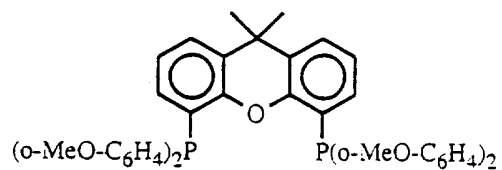


Ligand 27

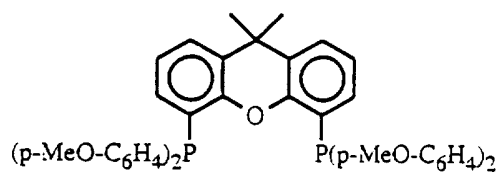
Formuleblad 4



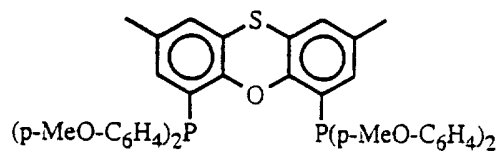
Ligand 28



Ligand 29



Ligand 30



Ligand 31

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE	
		8073BE	
Belgische nationale aanvraag nr.		Datum van indiening	
9400470		6 mei 1994	
		Ingeroepen voorrangdatum	
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.	
12 juli 1994		SN 23831 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB			
<p align="center">Int. Cl.⁵: C 07 F 9/655, C 07 C 45/50, B 01 J 31/24, C 07 F 9/6536, C 07 F 9/6571, C 07 F 9/6553, C 07 F 9/6527, C 07 F 9/6596, C 07 F 9/6533</p>			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
Int. Cl. ⁵	C 07 F, C 07 C, B 01 J		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9400470

<p>A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP IPC 5 C07F9/655 C07C45/50 B01J31/24 C07F9/6536 C07F9/6571 C07F9/6553 C07F9/6527 C07F9/6596 C07F9/6533</p>		
<p>Volgens de Internationale Classificatie van octrooiën (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.</p>		
<p>B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</p>		
<p>Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen) IPC 5 C07F C07C B01J</p>		
<p>Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen</p>		
<p>Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)</p>		
<p>C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN</p>		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	WO,A,87 07600 (EASTMAN KODAK CO.) 17 December 1987 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1-14
A	US,A,5 171 892 (MARK J. BURK) 15 December 1992 zie het gehele document ---	1-9
A	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, deel 315, nr.3, 1986, LAUSANNE CH bladzijden 383 - 386 PRAMESH N. KAPOOR 'Nickel(II), Palladium(II) and Platinum(II) complexes of trans spanning ditertiary phosphine 3,3 '-oxybis((di-meta-tolylphosphino)methyl)be nzene.' zie het gehele document ---	1-9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.	<input checked="" type="checkbox"/>
		Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage
<p>* Speciale categorieën van aangehaalde documenten</p>		
<p>'A' document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang</p> <p>'E' eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna</p> <p>'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</p> <p>'O' document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel</p> <p>'P' document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang</p>	<p>'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</p> <p>'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</p> <p>'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</p> <p>'&' document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie</p>	
<p>Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid</p> <p style="text-align: center;">8 December 1994</p>		<p>Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type</p>
<p>Naam en adres van de instantie</p> <p>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</p>		<p>De bevoegde ambtenaar</p> <p style="text-align: center;">BESLIER, L</p>

1

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400470

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>CHEMISCHE BERICHTE, deel124, nr.8, 1991, WEINHEIM DE bladzijden 1705 - 1710 MATTHIAS W. HAENEL 'Bidentate phosphines of heteroarenes: 4,6-bis(diphenylphosphino)dibenzofuran and 4,6-bis(diphenylphosphino)dibenzothiophene ' zie het gehele document -----</p>	1-7
A	<p>TETRAHEDRON LETTERS, deel134, nr.13, 1993, OXFORD GB bladzijden 2107 - 2110 MATTHIAS W. HAENEL 'Bidentate phosphines of heteroatomes: 1,9-bis(diphenylphosphino) dibenzothiophene and 4,6-bis(diphenylphos- phino)dibenzothiophene.' zie het gehele document -----</p>	1-7

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400470

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-8707600	17-12-87	US-A- 4760194	26-07-88
		US-A- 4755624	05-07-88
		US-A- 4694109	15-09-87
		CA-A- 1300164	05-05-92
		EP-A, B 0279018	24-08-88
		EP-A, B 0311619	19-04-89
		JP-T- 1503533	30-11-89
		US-A- 4851581	25-07-89
		US-A- 4904808	27-02-90
US-A-5171892	15-12-92	EP-A- 0592552	20-04-94
		JP-T- 6508848	06-10-94
		WO-A- 9301199	21-01-93
		US-A- 5329015	12-07-94