



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1007410A3  
INDIENINGSNUMMER : 09300860  
Internat. klassif. : C07C  
Datum van verlening : 06 Juni 1995

---

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  
23 Augustus 1993 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 THE NETHERLANDS.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van  
de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ACETAAL.

UITVINDER(S) : Gelling Onka Jan, Maaslaan 62, NL-6163 KL Geleen (NL); Spronken Josphus  
Marie Hubertus, Pastoorslaan 20, NL-6241 BK Meerssen (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, 06 Juni 1995  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L  
Directeur

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ACETAAL

5 De uitvinding betreft de bereiding van een acetaal door hydroformylering van een olefine, waarbij het olefine in contact wordt gebracht met koolmonoxide, waterstof, een alkanol en een metaal bevattend katalysator systeem.

10 Een dergelijke werkwijze is bekend uit US-A-4209643. In dit octrooischrift wordt een werkwijze beschreven voor de bereiding van acetalen uitgaande van een olefine waarbij het olefine in contact wordt gebracht met koolmonoxide, waterstof, een alkanol en kobalt als  
15 katalysator en een quarternair ammoniumzout als co-katalysator. De selectiviteit naar acetalen ligt tussen de 80-90%.

Een nadeel van deze bekende werkwijze is dat de selectiviteit naar acetalen en in het bijzonder naar  
20 lineaire acetalen laag is.

Het doel van deze uitvinding is een werkwijze voor het bereiden van acetalen uitgaande van een olefine waarbij acetalen en in het bijzonder lineaire acetalen met een hoge selectiviteit worden verkregen. Lineaire acetalen  
25 zijn interessante verbindingen voor bijvoorbeeld de bereiding van lineaire aldehyden en lineaire alkanolen.

Dit doel wordt bereikt doordat het katalysator-systeem omvat

- a) platina of een platinaverbinding,
- 30 b) een bidentaat ligand met de algemene formule  $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$ , waarbij M fosfor-, antimoon- of arseenatoom voorstelt, R een divalente organische bruggroep met tenminste drie atomen, welke bruggroep een starre verbinding vormt tussen de twee M's en  
35 waarbij  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  dezelfde of verschillende eventueel gesubstitueerde koolwaterstofgroepen voorstellen,

- c) en een Brønsted zuur met een  $pK_a < 2$  en/of een Lewiszuur.

5        Gebleken is dat met de werkwijze volgens de  
uitvinding een acetaal en met name het lineaire acetaal  
met een hoge selectiviteit wordt verkregen. Een verder  
voordeel is dat het katalysatorsysteem volgens de  
uitvinding op een eenvoudigere wijze is terug te winnen  
uit het reactiemengsel in vergelijking met het terugwinnen  
10       van een katalysator op basis van kobalt zoals bijvoorbeeld  
beschreven is in US-A-4209643. In tegenstelling tot de  
werkwijze van US-A-4209643 kunnen de produkten en  
katalysator met de werkwijze volgens de uitvinding door  
een eenvoudige destillatie worden gescheiden. Gebleken is  
15       verder dat de selectiviteit naar het totaal van isomere  
acetalen eveneens hoger ligt dan de selectiviteit  
beschreven in US-A-4209643. Verder blijken met de  
werkwijze volgens de uitvinding de acetalen niet of  
nauwelijks te worden omgezet tot de overeenkomstige  
20       alkanolen bij een hoge conversie van het olefine.

Een verder voordeel van de werkwijze volgens de  
uitvinding is dat naast eindstandige olefinen eveneens  
interne olefinen met een hoge selectiviteit naar lineaire  
acetalen kunnen worden omgezet.

25        Bekend is uit US-A-2491915 dat acetalen bereid  
kunnen worden uitgaande van olefinen in aanwezigheid van  
koolmonoxide, waterstof, alcohol en een groep VIII  
metaalkatalysator. Als meest geschikte groep VIII  
metaalkatalysator wordt kobalt en ruthenium genoemd. De  
30       bereikte selectiviteit naar acetalen is echter laag.

Een katalysator systeem, gelijkend op het  
katalysatorsysteem volgens de uitvinding, staat beschreven  
in EP-A-220767. Deze octrooiaanvraag beschrijft een  
katalysator bestaande uit platina, een bidentaaf fosfine  
35       ligand en een anion van een carbonzuur met een  $pK_a < 2$ ,  
voor het hydroformyleren van olefinen tot aldehyden.  
Alkanolen worden niet genoemd als mogelijke oplosmiddelen  
en/of reagens en acetalen worden niet genoemd als mogelijk

produkt.

Alkanolen als oplosmiddel worden in de open literatuur afgeraden voor hydroformyleringsreacties die door platina/tin systemen worden gekatalyseerd (J. of Molecular Cat., 39 (1987) 180 en in J.Organometall Chem. 286 (1985), 115-120).

Acetalen, bereid volgens de uitvinding, kunnen door de volgende algemene formule worden weergegeven:



waarbij R<sup>7</sup> en R<sup>8</sup> overeenkomen met de toegepaste alkanol en waarbij R<sup>5</sup> een H voorstelt in het geval van een lineair acetaal. Het gedeelte R<sup>5</sup>-C-R<sup>6</sup> is afgeleid van het omgezette olefine, welk olefine hieronder nader wordt omschreven.

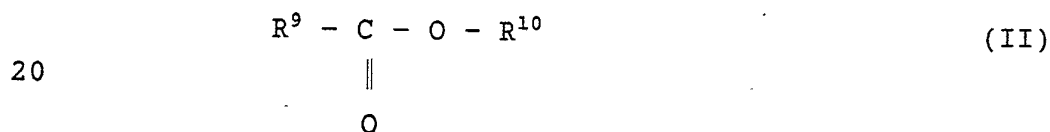
Het olefine zal in de regel een alkeen of een cycloalkeen zijn bevattende 3 tot 30 koolstofatomen en in het geval het olefine een intern olefine betreft 4 tot 30 koolstofatomen bevatten en bij voorkeur 5 tot 12 koolstofatomen. Het olefine kan eventueel gefunctionaliseerd zijn. Mengsel van olefinen met ongelijk aantal koolstofatomen kunnen eveneens dienen als uitgangsstof.

Het olefine kan een eindstandig olefine zijn. Eindstandige olefinen zijn zeer geschikt omdat deze verbindingen met een hoge selectiviteit naar eindstandige acetalen kunnen worden omgezet met de werkwijze volgens de uitvinding. Daarnaast zijn interne olefinen zeer geschikte uitgangsverbindingen omdat met de werkwijze volgens de uitvinding eveneens eindstandige acetalen met een hoge selectiviteit worden bereid. Uit mengsels van isomere olefinen, waarbij de plaats van de dubbele band verschilt, kunnen eveneens met de werkwijze volgens de uitvinding met een hoge selectiviteit eindstandige acetalen worden

bereid. Geschikte olefinen worden bijvoorbeeld genoemd in US-A-4209643.

Bij voorkeur zijn de olefinen lineair maar de  
 5 olefinen kunnen eventueel ook vertakt of cyclisch zijn. Voorbeelden van dergelijke olefinen zijn isomere butenen zoals bijvoorbeeld 2-buteen en de isomere pentenen, hexenen, octenen en dodecenen en de cyclische olefinen, cycloocteen en cyclododeceen.

10 Het olefine kan ook een, eventueel intern, ethylenisch onverzadigd alcohol, aldehyde, keton, ester, carbonzuur of nitril zijn met 3 tot 30 koolstofatomen. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn styreen,  $\alpha$ -methylstyreen, acrylzuur, methacrylzuur en de alkylesters  
 15 van deze zuren. Een bijzonder geschikte groep van esters en zuren wordt voorgesteld door de volgende chemische formule:



waarin  $R^9$  een enkelvoudig- of meervoudig- olefinisch al dan niet vertakte acyclische koolwaterstofgroep voorstelt  
 25 met 3 tot 11 koolstofatomen en  $R^{10}$  een waterstofgroep of een alkylgroep voorstelt met 1 tot 8 koolstofatomen of een arylgroep of arylalkylgroep voorstelt met 6 tot 12 koolstofatomen.

In het geval een olefinisch carbonzuur ( $R^{10} =$   
 30 waterstof) wordt gehydroformyleerd volgens de uitvinding wordt de zuurgroep omgezet naar een estergroep (overeenkomstig het toegepaste alkanol).

Bij voorkeur heeft  $R^9$  4 koolstofatomen, omdat de overeenkomstige acetalen bijvoorbeeld als uitgangsstof  
 35 kunnen dienen voor de bereiding van Nylon-6 en Nylon-6.6 precursors. Voorbeelden van geschikte interne alkeen-carbonzuren esters zijn de 2-, 3-penteenzuren esters (= interne olefinen) en de 4-penteenzuren ester ( $R^9 =$  butenyl).

Bij voorkeur is  $R^{10}$  een waterstofgroep of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen of een fenylgroep of benzylgroep. Voorbeelden van dergelijke groepen zijn de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, n-butyl-, tert.butyl-, iso-butyl-, cyclohexyl, benzyl- of een fenylgroep.

Een mengsel van isomere penteenzure alkylesters kan worden bereid met een werkwijze zoals beschreven in US-A-3253018. Met de werkwijze volgens de uitvinding kan een dergelijk in hoofdzaak de intern olefinische 3-penteenzure alkylester bevattend mengsel voordelig worden omgezet in het overeenkomstig eindstandig dialkylacetaal.

De eindstandige dialkylacetaal van de hierboven beschreven 5-formylvaleriaanzure ester, die uitgaande van de penteenzure ester wordt bereid, is van belang omdat deze verbinding als uitgangsmateriaal kan dienen bij de bereiding van bijvoorbeeld caprolactam, zoals beschreven is in JP-A-25351/1966, of adipinezuur (respectievelijk Nylon-6 en een Nylon-6.6 precursor).

Alkanolen geschikt voor de werkwijze volgens de uitvinding zijn in de regel vloeibare laag moleculaire alkanolen. De alkanolen kunnen primaire en secundaire alkanolen zijn. Geschikte alkanolen zijn 2-dodecanol, isopropanol, cyclohexanol en 2,2-dimethylpropanol. Mono-hydroxyalkanolen met 1 tot 5 koolstofatomen hebben de voorkeur. Voorbeelden van dergelijke alkanolen zijn methanol, ethanol, propanol, n-pentanol, 2-methylpropanol en n-butanol. Methanol wordt met de meeste voorkeur toegepast.

De molaire verhouding olefine en alkanol ligt in de regel tussen 1:1000 en 1:3 en bij voorkeur tussen 1:100 en 1:5.

Platina of de platinaverbinding kan in een homogeen systeem of heterogeen geïmmobiliseerd systeem worden toegepast. Bij voorkeur worden homogene systemen toegepast. Aangezien platina in situ met het bidentaatsligand een complex vormt, is de keuze van een initiële

Pt-verbinding in het algemeen niet kritisch. Geschikte platinaverbindingen zijn zouten van platina met bijvoorbeeld halogeniden, salpeterzuur, sulfonzuur en  
5 carbonzuren met niet meer dan 12 koolstofatomen per molecuul. Voorbeelden van dergelijke zouten zijn  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$  (AcAc= acetylacetaat),  $\text{CODPtCl}_2$  (COD= cyclooctadien),  $\text{Pt}(\text{BF}_4)_2$  en  $\text{Pt}(\text{AcAc})\text{BF}_4$ . Bij voorkeur worden platina-halogeniden zoals  $\text{PtCl}_2$  en  $\text{CODPtCl}_2$   
10 toegepast als platina-verbindingen, omdat deze verbindingen tevens een Lewiszuur zijn. Bij toepassing van dergelijke platina-halogeniden is het niet nodig een extra Lewiszuur aan het reactiemengsel toe te voegen. Met de meeste voorkeur worden platinachloride-verbindingen  
15 toegepast.

De molaire verhouding platina en olefine ligt in de regel tussen 1:1 en 1:1000. Hogere verhoudingen olefine/Pt zijn minder gunstig, omdat dan de reactie trager verloopt. De ondergrens is niet kritisch, maar zal  
20 om praktische redenen niet al te laag worden gekozen. De molaire verhouding platina en olefine ligt daarom bij voorkeur tussen 1:50 en 1:300.

Geschikte Brønsted zuren zijn zuren, met een  $\text{pK}_a < 2$  (gemeten in een waterige oplossing bij  $18^\circ\text{C}$ ).  
25 Voorbeelden van geschikte anorganische zuren zijn sulfonzuren, fosforzuur en waterstofhalogeniden zoals  $\text{HCl}$  en  $\text{HBr}$ . Voorbeelden van geschikte carbonzuren zijn trichloorazijnzuur, trifluorazijnzuur, dichloorazijnzuren, difluorazijnzuur. Bij voorkeur wordt als Brønsted zuur  
30 gefluoreerde alkyl-carbonzuren en in het bijzonder trifluorazijnzuur toegepast.

In het algemeen ligt het gehalte Brønsted zuur in het reactiemengsel hoger dan 1 en in het bijzonder hoger dan 3 equivalent zuur per mol platina. In het  
35 algemeen ligt het gehalte Brønsted zuur lager dan 50, in het bijzonder lager dan 10 en bij de meeste voorkeur lager dan 5 equivalent zuur per mol platina.

Geschikte Lewiszuren zijn bijvoorbeeld metaal-

halogenideverbindingen die opgelost in het alkanol volgens de uitvinding een waterstofhalogenideverbinding vormen. Geschikte metaalhalogenideverbindingen zijn  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{AlX}_3$ ,  
 5  $\text{PtX}_2$ ,  $\text{SnX}_2$  en  $\text{GeX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Bij voorkeur worden, naast de eerder genoemde groep van platina-halogeniden-verbindingen, tin-halogenideverbindingen toegepast. Voorbeelden van geschikte tin-halogenidenverbindingen zijn  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnI}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  en  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bij  
 10 voorkeur worden platina-halogeniden en  $\text{SnCl}_2$  toegepast. De molaire verhouding metaalhalogenideverbinding en platina zal in de regel tussen 0,1:1 en 1000:1 en bij voorkeur tussen 1:1 en 20:1 liggen.

Het bidentaats ligand met de algemene formule  
 15  $\text{R}^1\text{R}^2-\text{M}-\text{R}-\text{M}-\text{R}^3\text{R}^4$  is bij voorkeur een bidentaatsfosfine waarbij M een fosformolecuul voorstelt. Het is van belang dat de bruggroep R een starre verbinding vormt tussen de fosforatomen. Gebleken is dat bidentaatsfosfines met een bruggroep die meer beweging (conformational freedom)  
 20 toelaat, minder goede resultaten leveren. Eveneens is gebleken dat de kortste afstand tussen de twee M's bij voorkeur wordt gevormd door 4 atomen, waarbij de atomen naast koolstof eveneens een heteroatoom kunnen voorstellen zoals stikstof, zuurstof, zwavel en fosfor.

25 Geschikte "starre" bruggroepen zijn bivalente koolwaterstof-groepen welke minstens één al dan niet aromatische cyclische verbinding bevatten waarbij deze cyclische verbinding de starre eigenschappen aan de bruggroep geeft en eventueel via een alkylgroep met 1-3  
 30 koolstofatomen zijn verbonden met M. Een geschikte groep van bruggroepen kan worden weergegeven met de volgende algemene formule:



35 waarbij Y een koolwaterstofverbinding voorstelt, welke verbinding tenminste één cyclische structuur bevat (welke cyclische structuur de starheid aan de bruggroep geeft),

waarbij de cyclische structuur eventueel gesubstitueerd kan zijn en welke koolwaterstofverbinding heteroatomen zoals zuurstof, stikstof, fosfor en zwavel kan bevatten, en waarbij  $R^{11}$  en  $R^{12}$  onafhankelijk van elkaar kunnen worden weggelaten of onafhankelijk van elkaar een  $C_1-C_3$  alkylgroep voorstellen. De cyclische structuur zal in de regel 3 tot 20 atomen bevatten.

Een voorbeeld van een bidentaatsfosfine met een cyclische structuur in Y welke een heteroatoom bevat is het commercieel verkrijgbare 2,3-o-isopropylideen-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butaan (DIOP). Afgeleide verbindingen van DIOP zijn eveneens geschikt. Een andere groep zeer geschikte cyclische structuren volgens formule III zijn cyclische alkanen zoals cyclopropaan, cyclobutaan, cyclopentaan en cyclohexaan. Gebrugde cycloalkanen zijn eveneens zeer geschikt. Voorbeelden van dergelijke gebrugde cycloalkanen zijn bicyclo[1,1,2]hexaan, bicyclo[2,2,1]cycloheptaan en bicyclo[2,2,2]octaan.

De cyclische structuur van Y kan eventueel met één of meer aryl- of alkylgroepen of andere functionaliteiten zijn gesubstitueerd. Deze groepen kunnen eventueel worden gebruikt om het bidentaatsfosfine aan een drager te immobiliseren. Voorbeelden van deze functionaliteiten zijn bijvoorbeeld carboxyl-, hydroxyl-, amine- en halogenide-groepen.

Een geheel andere groep van geschikte "starre" bruggroepen R met cyclische verbindingen zijn bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)-coördinatieverbindingen van metalen (z.g. metallocenen). Een zeer geschikte metallocen is ferroceen.

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  kunnen  $C_1-C_{15}$  (cyclo)alkyl- of  $C_5-C_{20}$  arylgroepen zijn. Bij voorkeur zijn deze groepen arylgroepen zoals naftyl, fenyl of een heterocyclische arylgroep zoals pyridyl. Deze arylgroepen zijn eventueel gesubstitueerd. Voorbeelden van substituenten zijn alkylgroepen zoals een methyl-, ethyl- en iso-butylgroep, alkoxygroepen, halogeniden en aminederivaten.

Voorbeelden van geschikte bidentaatsfosfines zijn  
2,3-o-isopropylideen-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenyl-  
fosfino)butaan (DIOP) (A), bis(difenylfosfine)ferroceen  
5 (B), trans-1,2-bis(di(m-methylfenyl)fosfinomethyl)-  
cyclobutaan (C), trans-[(bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-  
diyl)bis(methyleen)]-bis[difenylfosfine] (D), trans-  
[(bicyclo[2.2.2]octaan-2,3-diyl)bis(methyleen)]-  
bis[difenylfosfine] (E), trans-1,2-bis(difenylfosfino-  
10 methyl)cyclobutaan (DPMCB) (F) en trans-1,2-bis[difenyl-  
fosfinomethyl]trans-3,4-bis[fenyl]cyclobutaan (G). (De  
letters tussen haakjes refereren naar het formuleblad).

De molaire verhouding platina en bidentaats  
ligand ligt in de regel tussen 1:2 en 2:1. Met de meeste  
15 voorkeur is deze verhouding ongeveer 1:1.

De temperatuur, waarbij de werkwijze volgens de  
uitvinding wordt uitgevoerd, ligt in de regel tussen 20 en  
180°C. In het bijzonder zal de temperatuur liggen tussen  
80 en 140°C en als het olefine een penteenzure ester  
20 betreft zal de temperatuur bij voorkeur tussen 90 en 110°C  
liggen.

De druk ligt in de regel tussen 2 en 60 MPa. Bij  
lagere drukken dan 2 MPa treedt meer ongewenste  
hydrogenering op en bij hogere drukken dan 60 MPa verloopt  
25 de reactie minder snel. Bij voorkeur wordt de reactie  
uitgevoerd bij een druk die ligt tussen 6 en 15 MPa.

De molverhouding waterstof en koolmonoxide ligt  
in de regel tussen 10 : 1 en 1 : 10. Bij voorkeur ligt  
deze verhouding tussen ongeveer 3 : 1 en ongeveer 1 : 5.

30 Indien tijdens de reactie aldehyde wordt  
gevormd, dan kan dat eenvoudig worden omgezet naar het  
acetaal met voor de vakman bekende werkwijzen. Voorbeelden  
van dergelijke werkwijzen staan beschreven in  
US-A-2842576.

35 Het gevormde acetaal kan eenvoudig afgescheiden  
worden van het reactiemengsel d.m.v. destillatie bij  
verminderde druk.

Het acetaal kan indien gewenst eenvoudig worden

omgezet naar het overeenkomstige aldehyde d.m.v. algemeen bekende werkwijzen zoals bijvoorbeeld hydrolyse met een verdund mineraal zuur.

5           Het acetaal kan eveneens worden omgezet naar het overeenkomstige alkanol. In DE-A-2357645 staat bijvoorbeeld een werkwijze beschreven voor de bereiding van een alkanol uitgaande van een acetaal in aanwezigheid van koolmonoxide, waterstof, rhodium en een tertiair  
10 amine. Eindstandige alkanolen zijn goed toepasbaar als oppervlakte-actieve stoffen of als weekmakers.

De uitvinding zal aan de hand van de nu volgende niet beperkende voorbeelden nader worden toegelicht.

De in de voorbeelden genoemde selectiviteit is  
15 als volgt gedefinieerd:

$$\text{selectiviteit produkt} = \frac{\text{mol opbrengst produkt}}{\text{mol omgezet substraat}} * 100\%$$

#### 20 Voorbeeld I

Een oplossing bestaande uit 67 mg CODPtCl<sub>2</sub> (COD= cyclooctadien) en 81 mg DPMCB (ligand F) in 40 ml methanol (MeOH) werd in een (Parr) autoclaaf in een CO/H<sub>2</sub> (1:1) atmosfeer onder een druk van 4 MPa gebracht. Het  
25 reactiemengsel werd opgewarmd tot 100°C. Vervolgens werd een mengsel van 1,59 g 2-octeen en 0,79 g anisool (als interne standaard voor GC produktanalyse) in 5 ml MeOH geïnjecteerd. De druk werd vervolgens verhoogd tot 8 MPa. Na 4 uur reactie tijd werd het mengsel geanalyseerd. De  
30 conversie was 51% met een selectiviteit naar dimethylacetalen van 95% en naar het eindstandige 1,1-dimethoxynonaan van 85%.

#### Voorbeeld II

35           Voorbeeld I werd herhaald met 4-octeen i.p.v. 2-octeen. Na 4 uur reactietijd werd het mengsel geanalyseerd. De conversie was 18% met een selectiviteit naar dimethylacetalen van 95% en naar het eindstandige 1,1-dimethoxynonaan van 73%.

Voorbeeld III-VI

Een oplossing bestaande uit een Pt-complex,  
CODPtAcAcBF<sub>4</sub> (0,2 mmol) en DPMCB (0,25 mmol) (ligand F) en  
5 een Brønsted of een Lewiszuur (zie Tabel 1) in 40 ml  
methanol (MeOH) werd in een (Parr) autoclaaf in een CO/H<sub>2</sub>  
(1:1) atmosfeer onder een druk van 4 MPa gebracht. Het  
reactiemengsel werd opgewarmd tot 100°C. Vervolgens werd  
een mengsel van 2,0 g 3-pentteenzure methylester en 0,50 g  
10 anisool (als interne standaard) in 5 ml MeOH geïnjecteerd.  
De CO/H<sub>2</sub> druk werd vervolgens verhoogd tot 8 MPa (CO/H<sub>2</sub>=1  
(mol/mol)). Na enkele uren (zie tabel 1) reactie tijd werd  
het mengsel geanalyseerd.  
De overige reactiecondities en resultaten staan vermeld in  
15 tabel 1.

TABEL 1

| Vb. | zuur                                 | zuur/Pt <sup>1</sup> | tijd<br>(u.) | conv.<br>(%) | 5-fo <sup>2</sup><br>(%) | Σ-fo <sup>3</sup><br>(%) | Mev <sup>4</sup><br>(%) | N/Br <sup>5</sup> |
|-----|--------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|
| III | SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 5                    | 4            | 77,9         | 82,0                     | 96,3                     | 3,6                     | 5,7               |
| IV  | CF <sub>3</sub> COOH                 | 7,5                  | 4            | 11,5         | 84,1                     | 96,1                     | 2,3                     | 7,0               |
| V   | SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 5                    | 4            | 57,0         | 80,5                     | 97,1                     | 2,6                     | 4,8               |
| VI  | HCl                                  | 10                   | 4            | 59,6         | 68,2                     | 82,1                     | 12,3                    | 4,9               |

5

- <sup>1</sup> zuur/Pt= equivalenten zuur t.o.v. mol platina
- <sup>2</sup> 5-fo= selectiviteit van 5-formylmethylvaleraatdimethylacetaat
- <sup>3</sup> Σ-fo= selectiviteit van totaal aan lineaire en vertakte acetalen
- <sup>4</sup> Mev= selectiviteit van methylvaleraat
- <sup>5</sup> N/Br= de verhouding lineaire acetalen t.o.v. vertakte acetalen

10

00300800

Voorbeeld VII-IX

Voorbeeld III werd herhaald met twee verschillende platina verbindingen. De resultaten staan vermeld in tabel 2. Experimentele condities: 0,2 mmol Pt-  
 5 verbinding, Pt-verbinding/DPMCB= 1/1 (mol/mol), 100°C, 8 MPa, CO/H<sub>2</sub>=1, 3-pentteenzure methylester/MeOH=0,04.

TABEL 2

| 10 | vb.  | Pt-                                | conv | 5-fo | Σ-fo | Mev | N/Br |
|----|------|------------------------------------|------|------|------|-----|------|
|    | VII  | CODPtCl <sub>2</sub>               | 51,6 | 83,3 | 93,5 | 6,5 | 8,2  |
|    | VIII | Pt(AcAc) <sub>2</sub> <sup>1</sup> | 57,0 | 80,5 | 97,1 | 2,6 | 4,8  |
|    | IX   | CODPtCl <sub>2</sub> <sup>1</sup>  | 86,9 | 69,9 | 86,9 | 9,5 | 4,1  |

15  
<sup>1</sup> SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (5 eq/mol Pt) toegevoegd

Voorbeelden X-XV

20 Voorbeeld III werd herhaald met verschillende bidentaafosfine liganden. De resultaten staan vermeld in tabel 3. De letters verwijzen naar de verbindingen op het formuleblad. Experimentele condities: 0,2 mmol Pt-  
 25 verbinding, CODPtBF<sub>4</sub>AcAc/L/SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O= 1/1/5 (mol/mol/mol), 100°C, 8,0 MPa, CO/H<sub>2</sub>=1, reactietijd: 4 uur.

TABEL 3

| 30 | vb.             | ligand (L) | conv. | 5-fo | Σ-fo | Mev | N/Br |
|----|-----------------|------------|-------|------|------|-----|------|
|    | X               | C          | 43,8  | 68,4 | 88,8 | 9,1 | 3,4  |
|    | XI              | D          | 83,7  | 80,9 | 95,9 | 4,1 | 5,4  |
|    | XII             | E          | 83,0  | 79,0 | 94,2 | 5,8 | 5,2  |
| 35 | XIII            | G          | 55,6  | 78,2 | 94,0 | 4,4 | 5,0  |
|    | XIV             | B          | 22,2  | 80,3 | 92,6 | 2,6 | 6,5  |
|    | XV <sup>1</sup> | A          | 42,5  | 72,2 | 92,8 | 7,2 | 3,5  |

40  
<sup>1</sup> Pt(AcAc)<sub>2</sub> werd gebruikt als Pt-verbinding i.p.v. CODPtBF<sub>4</sub>AcAc

Voorbeeld XVI-XX

Voorbeeld IX werd herhaald bij verschillende H<sub>2</sub>-drukken en CO-drukken. De resultaten staan vermeld in tabel 4. Experimentele condities: 0,2 mmol Pt-verbinding,  
 5 CODPtCl<sub>2</sub>/DPMCB= 1/1 (mol/mol), 100°C, 4 uur reactietijd.

TABEL 4

| 10 | vb.   | con <sup>1</sup> | P <sub>H2</sub> | P <sub>CO</sub> | P <sub>tot</sub> | conv | 5-fo | Σ-fo | Mev | N/Br |
|----|-------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------|------|------|-----|------|
|    |       |                  | MPa             | MPa             | MPa              | %    | %    | %    | %   |      |
|    | XVI   | 0,04             | 8,0             | 8,0             | 16,0             | 30,2 | 78,0 | 92,8 | 2,8 | 5,3  |
|    | XVII  | 0,04             | 3,0             | 12,0            | 15,0             | 32,3 | 82,6 | 96,3 | 3,4 | 6,0  |
| 15 | XVIII | 0,25             | 4,0             | 4,0             | 8,0              | 40,5 | 75,3 | 87,3 | 8,8 | 6,3  |
|    | XIX   | 0,25             | 4,0             | 8,0             | 12,0             | 20,8 | 74,6 | 91,4 | 7,7 | 4,5  |
|    | XX    | 0,25             | 8,0             | 4,0             | 12,0             | 30,4 | 74,6 | 89,2 | 8,4 | 5,1  |

<sup>1</sup> con= 3-penteenzure methylester/MeOH (vol/vol)

20

Voorbeeld XXVI

Een oplossing van CODPtAcAcBF<sub>4</sub> (49 mg, 0,1 mmol), DPMCB (Ligand F) (45 mg, 0,1 mmol) en SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (56 mg, 0,25 mmol) in 50 ml methanol werd in een autoclaaf bij 4,0 MPa  
 25 (CO/H<sub>2</sub> (1:1)) opgewarmd tot 100°C. Vervolgens werd een oplossing van 2,0 g 3-penteenzuur en 0,50 g anisool (interne standaard) in 5 ml methanol geïnjecteerd. De druk werd nu op 8,0 MPa gebracht. Na 4 uur reactie werd het reactie mengsel geanalyseerd. Al het 3-penteenzuur was  
 30 verdwenen. De selectiviteit naar dimethylacetalen van isomere formyl-methylvaleraten was 95% met 81% lineair 5-formylmethylvaleraatdimethylacetaat.

Voorbeeld XXVII

35 Een oplossing van CODPtCl<sub>2</sub> ( 74 mg, 2 mmol) en DPMCB (Ligand F) (90 mg, 2 mmol) in 50 ml methanol werd in een autoclaaf onder 4,0 MPa CO/H<sub>2</sub> (1:1) verwarmd tot 100 °C.

- 15 -

Nu werd een oplossing van 2,1 g 4-pentteenzure methylester en 0,54 g anisool (interne standaard) in 5 ml methanol geïnjecteerd en de druk werd op 8,0 MPa gebracht. Na 4 uur reactie was de conversie 82% met een selectiviteit van 82%  
5 naar 5-formylmethylvaleraatdimethylacetaat.

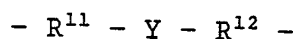
C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een acetaal door hydroformylering van een olefine waarbij het olefine  
5 in contact wordt gebracht met koolmonoxide, waterstof, een alkanol en een metaal bevattend katalysatorsysteem, met het kenmerk, dat het katalysatorsysteem bevat:
  - a) platina of een platina verbinding,
  - 10 b) een bidentaat ligand met de algemene formule  $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$ , waarbij M fosfor-, antimoon- of een arseenatoom voorstelt, R een divalente organische bruggroep met tenminste drie atomen, welke bruggroep een starre verbinding vormt tussen de twee M's en  
15 waarbij  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  dezelfde of verschillende eventueel gesubstitueerde koolwaterstofgroepen voorstellen,
  - c) en een Brønsted zuur met een  $pK_a < 2$  en/of een Lewiszuur.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alkanol methanol is.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat de temperatuur ligt tussen 80 en 140°C.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het  
25 kenmerk, dat de druk ligt tussen 2 en 60 MPa.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de molaire verhouding platina en bidentaat ligand ligt tussen 1:2 en 2:1.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat  
30 de molaire verhouding platina en bidentaat ligand ligt in de buurt van 1:1.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de verhouding van equivalenten Brønsted zuur en platina ligt tussen 0,1:1 en 1000:1 (eq:mol).
- 35 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de verhouding van Brønsted zuur en platina ligt tussen 1:1 en 20:1 (eq:mol).

9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat het Lewiszuur een metaalhalogenide is, gekozen uit de groep van  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{SnX}_2$  en  $\text{GeX}_2$ , waarbij X een F, Cl, Br of I kan zijn.
- 5 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de molaire verhouding van de metaalhalogenide-verbinding en platina ligt tussen 0,1:1 en 1000:1.
11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de molaire verhouding van de metaalhalogenide-verbinding en platina ligt tussen 2:1 en 20:1.
- 10 12. Werkwijze volgens een der conclusies 9-10, met het kenmerk, dat de metaalhalogenide een tinhalogenide is.
13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de platinaverbinding een platina-halogenide is welke verbinding tevens een Lewiszuur is.
- 15 14. Werkwijze volgens een der conclusies 1-13, met het kenmerk, dat de molaire verhouding platina en olefine ligt tussen 1:1 en 1:1000.
- 20 15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de molaire verhouding platina en olefine ligt tussen 1:50 en 1:300.
16. Werkwijze volgens een der conclusies 1-15, met het kenmerk, dat de molaire verhouding olefine en alkanol ligt tussen 1:3 en 1:1000.
- 25 17. Werkwijze volgens een der conclusies 1-16, met het kenmerk, dat de molaire verhouding olefine en alkanol ligt tussen 1:25 en 1:100.
- 30 18. Werkwijze volgens een der conclusies 1-17, met het kenmerk, dat de molaire verhouding koolmonoxide en waterstof ligt tussen 10 : 1 en 1 : 10.
19. Werkwijze volgens een der conclusies 1-18, met het kenmerk, dat het olefine een al dan niet gefunctionaliseerd intern olefine is en 4 tot 30 koolstofatomen bevat.
- 35

20. Werkwijze volgens een der conclusies 1-19, met het kenmerk, dat het olefine een 2-, 3- of 4-penteenzure ester of een 2-, 3- of 4-penteenzuur betreft of een mengsel van twee of meer van deze verbindingen is.
- 5 21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat de penteenzure ester een penteenzure alkyl ester is waarbij de alkylgroep 1 tot 8 koolstofatomen bevat.
22. Werkwijze volgens een der conclusies 1-21, met het kenmerk, dat M in het bidentaat ligand fosfor is.
- 10 23. Werkwijze volgens een der conclusies 1-22, met het kenmerk, dat de bruggroep R minstens één, al dan niet aromatische, cyclische verbinding bevat waarbij de cyclische verbinding de starre eigenschappen veroorzaakt.
- 15 24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat de cyclische verbinding een alifatische cyclische verbinding betreft met 4 tot 20 koolstofatomen.
25. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat bruggroep R de volgende algemene formule heeft:

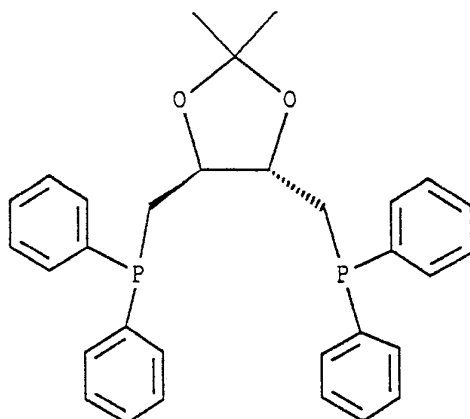
20



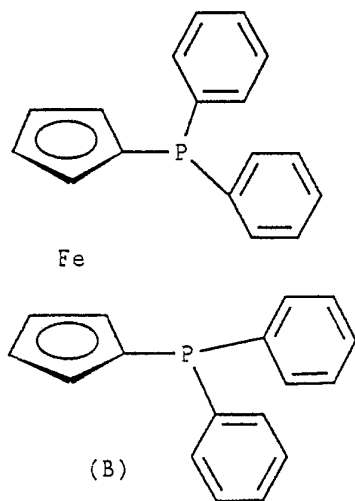
- waarbij Y een koolwaterstofverbinding voorstelt, welke verbinding tenminste één cyclische structuur bevat (welke cyclische structuur de starheid aan de
- 25 bruggroep geeft), waarbij de cyclische structuur eventueel gesubstitueerd kan zijn en welke koolwaterstofverbinding heteroatomen zoals zuurstof, stikstof, fosfor en zwavel kan bevatten, en waarbij
- 30  $R^{11}$  en  $R^{12}$  onafhankelijk van elkaar kunnen worden weggelaten of onafhankelijk van elkaar een  $C_1-C_3$  alkylgroep voorstellen.
26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat de cyclische structuur een bicycloalkaan betreft.
- 35 27. Werkwijze volgens een der conclusies 1-25, met het kenmerk, dat de kortste verbinding tussen de twee M's wordt gevormd door een keten van 4 atomen.

28. Werkwijze volgens een der conclusies 1-22, met het kenmerk, dat R een bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)-coördinatieverbinding van een metaal uit de groep van Fe, Ti, Zr betreft.
- 5 29. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat R een ferroceen verbinding is.
30. Werkwijze volgens een der conclusies 1-29, met het kenmerk, dat  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  een al dan niet gesubstitueerde arylgroep is.
- 10 31. Werkwijze volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat de arylgroep een fenylgroep is.
32. Werkwijze voor de bereiding van een eindstandig aldehyde, met het kenmerk, dat het eindstandig acetaal verkregen met de werkwijze volgens een der conclusies 1-31 wordt omgezet naar het eindstandig aldehyde door middel van hydrolyse.
- 15 33. Werkwijze zoals in hoofdzaak is beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

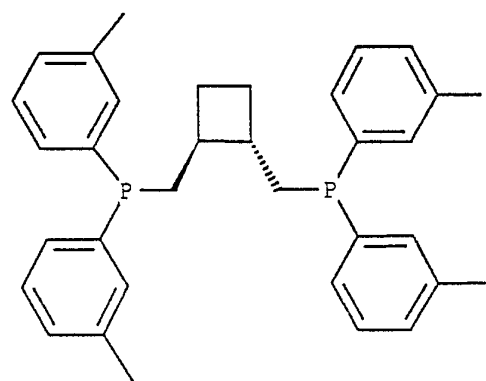
## FORMULEBLAD



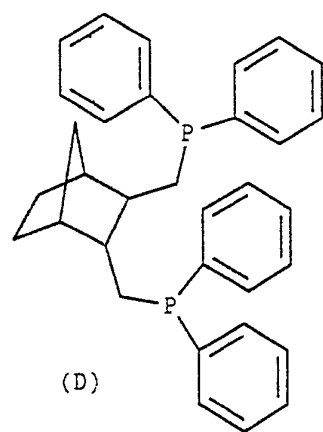
(A)



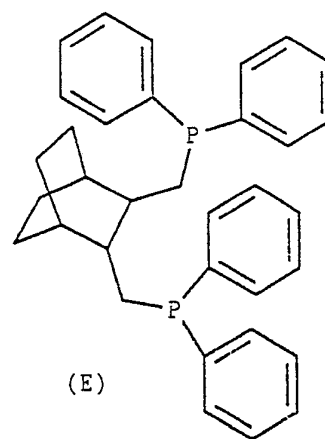
(B)



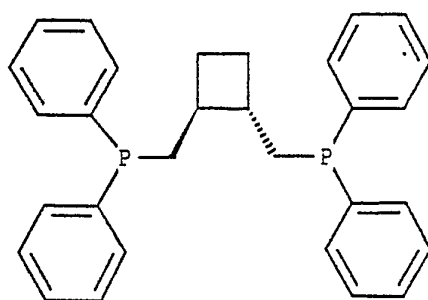
(C)



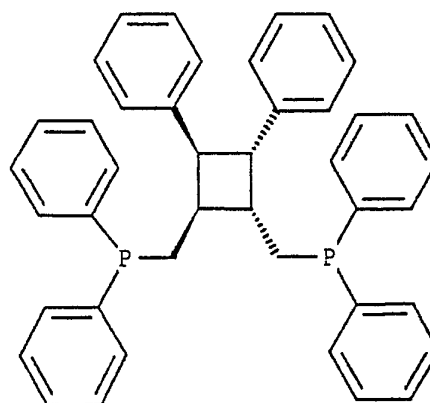
(D)



(E)



(F)



(G)

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<br>7786BE                                                                                                  |  |
| Belgische nationale aanvraag nr.<br>9300860                                                                                                                        |                       | Datum van indiening<br>23 augustus 1993                                                                                                            |  |
|                                                                                                                                                                    |                       | Ingeroepen voorrangsdatum                                                                                                                          |  |
| Aanvrager (Naam)<br>DSM N.V.                                                                                                                                       |                       |                                                                                                                                                    |  |
| Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type<br>12 januari 1994                                                                                |                       | Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het ver-<br>zoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.<br>SN 22855 BE |  |
| I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)                                           |                       |                                                                                                                                                    |  |
| Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de<br>nationale classificatie en de CIB<br><br>Int.Cl. <sup>5</sup> : C 07 C 41/54 |                       |                                                                                                                                                    |  |
| II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK                                                                                                                            |                       |                                                                                                                                                    |  |
| Onderzochte minimum documentatie                                                                                                                                   |                       |                                                                                                                                                    |  |
| Classificatiesysteem                                                                                                                                               | Classificatiesymbolen |                                                                                                                                                    |  |
| Int.Cl. <sup>5</sup> :                                                                                                                                             | C 07 C                |                                                                                                                                                    |  |
| Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn<br>opgenomen                          |                       |                                                                                                                                                    |  |
| <div style="border: 1px solid black; height: 100px; width: 100%;"></div>                                                                                           |                       |                                                                                                                                                    |  |
| III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK<br>(Opmerkingen op aanvullingsblad)  |                       |                                                                                                                                                    |  |
| IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK<br>(Opmerkingen op aanvullingsblad)      |                       |                                                                                                                                                    |  |

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9300860

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 5 C07C41/54

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

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 5 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           | EP,A,0 094 748 (ICI) 23 November 1983<br>zie conclusies<br>---                                                                 | 1-33                          |
| A           | WO,A,88 08835 (COLORADO STATE UNIVERSITY<br>RESEARCH FOUNDATION) 17 November 1988<br>zie bladzijde 16<br>---                   | 1-33                          |
| A           | US,A,4 209 643 (KJU H. SHIN) 24 Juni 1980<br>zie conclusies; document in de aanvraag<br>genoemd<br>---                         | 1-33                          |
| A           | US,A,2 491 915 (P. L. BARRICK ET AL) 20<br>December 1949<br>zie het gehele document; document in de<br>aanvraag genoemd<br>--- | 1-33                          |
|             | ---<br>-/--                                                                                                                    |                               |

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie 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 berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

25 April 1994

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

Wright, M

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9300860

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

| Categorie * | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages                                      | Van belang voor<br>conclusie nr. |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| A           | US,A,2 533 276 (C. H. MCKEEVER ET AL) 12<br>December 1950<br>zie het gehele document<br>---                                  | 1-33                             |
| A           | EP,A,0 220 767 (SHELL INTERNATIONALE<br>RESEARCH) 6 Mei 1987<br>zie bladzijde 4, regel 44 - regel 52;<br>conclusies<br>----- | 1-33                             |

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

**BE 9300860**

| In het rapport<br>genoemd octrooigescrift | Datum van<br>publicatie | Overeenkomend(e)<br>geschrift(en) | Datum van<br>publicatie |
|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| EP-A-0094748                              | 23-11-83                | JP-A- 58208243                    | 03-12-83                |
|                                           |                         | US-A- 4507508                     | 26-03-85                |
| WO-A-8808835                              | 17-11-88                | EP-A- 0314759                     | 10-05-89                |
|                                           |                         | JP-T- 2501068                     | 12-04-90                |
| US-A-4209643                              | 24-06-80                | GEEN                              |                         |
| US-A-2491915                              |                         | GEEN                              |                         |
| US-A-2533276                              |                         | GEEN                              |                         |
| EP-A-0220767                              | 06-05-87                | JP-A- 62106038                    | 16-05-87                |
|                                           |                         | US-A- 4731487                     | 15-03-88                |