

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908227**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van omzettingsprodukten van geconjugeerde dialkenen en aromatische koolwaterstoffen.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C15/42.
- ⑦1 Aanvrager: Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft te Marl, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 7908227.
- ②2 Ingediend 9 november 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 10 november 1978.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2848804 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 13 mei 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O.28.041

Werkwijze voor de bereiding van omzettingsprodukten van
geconjugeerde dialkenen en aromatische koolwaterstoffen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van omzettingsprodukten van geconjugeerde dialkenen en aromatische koolwaterstoffen.

Alkenyleringen van aromatische koolwaterstoffen door middel van diënen zijn in de literatuur veelvuldig beschreven (bijvoorbeeld G.A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", deel II/1). De bereiding daarvan wordt uitgevoerd met homogene en heterogene zure katalysatoren en levert in overwegende mate alkenyl- en/of dialkenylderivaten van aromatische koolwaterstoffen met de algemene formule 1 en/of 2 op waarin Ar een arylgroep, de groepen R onafhankelijk van elkaar waterstofatomen of alkylgroepen en n en m 1 of 2 voorstellen.

Dergelijke produkten hebben tot dusverre slechts geringe belangstelling gevonden en hebben in de meeste gevallen slechts het karakter van ongewenste nevenprodukten. Zij hebben door het grote gehalte aan trans-dubbele bindingen slechte aan de lucht drogende eigenschappen en zijn daarnaast betrekkelijk sterk vluchtig. Telomeren met langere ketens ($n > 2$) ontstaan daarbij in het algemeen slechts in geringe mate.

Dergelijke produkten kunnen weliswaar volgens de werkwijzen van de Duitse octrooischriften 1.137.727 en 1.170.932 worden verkregen, echter bevatten ook zij in overwegende mate trans-dubbele bindingen en nog steeds een aanzienlijke hoeveelheid ongewenste sterk vluchtige monoalkenyleringsprodukten (zie ook H. Weber en B. Schleimer, "Brennstoff-Chemie" 49, bladzij 329 en volgende, 1968). Zij zijn bestemd voor toepassing op het gebied van de modificering van elastomere en thermoplastische kunststoffen, smeermiddelen en - na hydrogenering - grondstoffen voor wasmiddelen.

Door toepassing van katalysatoren van Cr(III)-halogeniden en alkylaluminiumhalogeniden volgens de werkwijze van het Amerikaanse octrooischrift 3.373.216 ontstaan weliswaar produkten waarvan het trans-gehalte reeds kleiner (35 - 80 %) is, die echter slechts kleine hoeveelheden ingebouwde aromaten bevatten.

In de Japanse octrooipublicatie 49-32985 is een werkwijze voor de bereiding van polymeren, die aromatische koolwaterstoffen aan een polydieenketen (de opname in de keten vindt waarschijnlijk statistisch langs de polydieenketen plaats) bevatten, met behulp van een

7908227

door halogeenverbindingen van norborneen gemodificeerde nikkel-katalysator beschreven. Deze werkwijze levert produkten op die bijvoorbeeld per 1 mol dieen 0,5 mol aromaten en eventueel meer dan 70 % cis-1,4-dubbele bindingen bevatten. Toch heeft deze werkwijze nog een aantal nadelen. Zo zijn enerzijds de gebruikte modificatiemiddelen geen in de handel verkrijgbare verbindingen en anderzijds zijn de opbrengsten betrekkelijk klein.

Derhalve lag aan de uitvinding het probleem ten grondslag omzettingsprodukten van geconjugeerde dialkenen en aromatische koolwaterstoffen met behulp van gemakkelijk verkrijgbare modificatiemiddelen en in goede opbrengsten te bereiden die enerzijds rijk aan 1,4-cis-dubbele bindingen zijn en anderzijds slechts kleine hoeveelheden vluchtige componenten bevatten, waarbij het gehalte aan aromatische structuureenheden en/of het gemiddelde molecuulgewicht binnen brede grenzen instelbaar dient te zijn.

Het probleem wordt volgens de uitvinding opgelost, doordat men geconjugeerde diënen samen met aromatische koolwaterstoffen bij aanwezigheid van een katalysator bestaande uit :

1. een in de aromatische koolwaterstof oplosbare nikkelverbinding,
 2. een halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding,
 3. een modificatiemiddel en eventueel
 4. water
- omzet en als modificatiemiddel (3) een verbinding met de formule 3, 4 of 5 gebruikt, waarbij
- 3.1 X een chloor-, broom- of jodiumatoom en
 - 3.2 R^1 tot en met R^{16} onafhankelijk van elkaar
 - 3.2.1 onvertakte, vertakte of cycloalifatische - eventueel door halogeenatomen gesubstitueerde - verzadigde of onverzadigde alkylgroepen met 1 - 20 koolstofatomen of
 - 3.2.2 - eventueel door 1 - 5 onvertakte, vertakte of cycloalifatische - eventueel door halogeenatomen gesubstitueerde - verzadigde of onverzadigde alkylgroepen met 1-10 koolstofatomen en/of ^{door} halogeenatomen gesubstitueerde arylgroepen met 6-14 koolstofatomen voorstellen,
 - 3.2.3 R^4 tot en met R^{16} waterstofatomen kunnen zijn; R^1 en/of R^2 waterstofatomen kunnen zijn indien R^3 een arylgroep met de onder 3.2.2 aangegeven betekenis voorstelt en
 - 3.2.4 R^9 en R^{10} ook bestanddelen van een geanelleerd -eventueel gesubstitueerd- ringsysteem kunnen zijn.

Als geconjugeerde diënen kunnen volgens de werkwijze van de uitvinding bijvoorbeeld butadiëen, isopreen, piperyleen en 2.3-dimethylbutadiëen worden gebruikt, waarbij butadiëen de voorkeur verdient.

5 Met de geconjugeerde diënen kunnen worden omgezet alle aromatische koolwaterstoffen die onder de reactie-omstandigheden geen of slechts geringe ongewenste nevenreacties veroorzaken, bijvoorbeeld benzeen, tolueen, xylenen, cumeen of alkenylaromaten zoals styreen en butenylbenzeen. Vanzelfsprekend kunnen ook mengsels wor-
10 den gebruikt, die naast de reactieve aromatische koolwaterstof(fen) koolwaterstoffen bevatten die onder de toegepaste reactie-omstandigheden niet met het diëen reageren, zoals bijvoorbeeld hexaan, heptaan, octaan en cyclohexaan.

In het algemeen wordt het geconjugeerde diëen in een concentratie van 1 - 50 gew.% gebruikt, betrokken op de aromatische koolwaterstof. Het concentratiegebied van 5 - 40 gew.% verdient de voorkeur.

Als nikkelverbinding (1) kunnen alle nikkelverbindingen worden gebruikt die in de gebruikte aromatische koolwaterstoffen oplosbaar
20 zijn, bijvoorbeeld nikkeloctaat, nikkelstearaat en nikkelnaftenaat. De nikkelverbinding wordt in het algemeen in een hoeveelheid van 0,01 - 1 mol, betrokken op 1 mol van de halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding (2) gebruikt. De voorkeur verdient een hoeveelheid van 0,05 - 0,3 mol, betrokken op 1 mol van de halogeen
25 bevattende aluminiumorganische verbinding (2).

Geschikte halogeen bevattende aluminiumorganische verbindingen (2) zijn de verbindingen met de algemene formule $R_3Al_2X_3$, waarin X een fluor-, chloor-, broom- of jodiumatoom en R een eventueel gesubstitueerde alifatische of aromatische koolwaterstofrest voor-
30 stellen. Bij voorkeur stelt R een alifatische koolwaterstofrest met 1 - 12 koolstofatomen, in het bijzonder 1 - 4 koolstofatomen voor. Zowel de drie halogeensubstituenten X als de drie koolwaterstofresten R kunnen gelijk of verschillend zijn. Typische en bij voorkeur gebruikte voorbeelden zijn $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ en $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$.
35 De halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding wordt in het algemeen in een hoeveelheid van 0,0001 - 0,01 mol, betrokken op het geconjugeerde diëen gebruikt. De voorkeur verdient een hoeveelheid van 0,0005 - 0,005 mol.

Typische voorbeelden van de volgens de werkwijze van de uit-
40 vinding bruikbare modificatiemiddelen met de formule 3 zijn tert.al-

7908227

kylchloriden, -bromiden en -jodiden, zoals bijvoorbeeld tert.butyl- en amylchloride, -bromide en -jodide. Bijzonder geschikt zijn tert. butylchloride en -bromide alsmede tert.amylchloride. Voorbeelden die de voorkeur verdienen voor het geval dat R^3 een arylgroep voorstelt en de groepen R^1 en R^2 waterstofatomen voorstellen zijn benzylchloride en benzylbromide.

Typische voorbeelden van modificatiemiddelen met de formule 4 zijn bijvoorbeeld allyl-, metallyl- en crotylchloride, -bromide en -jodide, waarbij allylchloride, allylbromide, methallylchloride en crotylchloride in het bijzonder de voorkeur verdienen. Of het daarbij de cis- of trans-vorm of een mengsel van isomeren is, is voor de werkwijze volgens de uitvinding niet kritisch.

Van de modificatiemiddelen met de formule 5 kunnen tenslotte als typische voorbeelden worden genoemd : 2-chloor-, -broom- en -jodiumnorbornaan, chloor-, broom- en jodiumtricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decanen, 8(9)-chloor-, -broom- en -jodium-8.9-dihydro-tricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-dec-3-een. Bijzonder geschikt zijn 2-chloornorbornaan en 8(9)-chloor-8.9-dihydro-tricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-dec-3-een (IV).

De modificatiemiddelen (3) worden in het algemeen in een hoeveelheid van 0,01 - 20 mol gebruikt, betrokken op 1 mol van de halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding (2). De voorkeur verdient een hoeveelheid van 0,1 - 5 mol, betrokken op 1 mol van de halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding (2).

De toevoeging van een kleine hoeveelheid water (4) kan de omzetting eventueel gunstig beïnvloeden. Het water wordt dan in een hoeveelheid tot 1 mol, bij voorkeur 0,05 - 0,4 mol gebruikt, betrokken op 1 mol van de halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding (2).

De werkwijze volgens de uitvinding wordt doelmatig in een richting uitgevoerd waarin zonder gevaar een betrekkelijk sterke temperatuur- en drukstijging kan worden beheerst, dat wil zeggen waarin ook nog bij een stijgende druk de continue of portiegewijze toevoer van het dieen mogelijk is, bijvoorbeeld is een autoclaaf geschikt. De omzetting kan echter ook ladingsgewijs met enkelmalige dieentoevoer, bijvoorbeeld in een reactiekolf of in een drukbuis worden uitgevoerd.

De reactietemperatuur kan binnen brede grenzen worden gevarieerd, bijvoorbeeld van -50°C tot +200°C, de voorkeur verdient echter het temperatuurgebied van -20°C tot +130°C, in het bijzonder het gebied van -10°C tot +100°C.

7908227

De opwerking en de zuivering van de volgens de werkwijze van de uitvinding bereide omzettingsprodukten worden bijvoorbeeld zodanig uitgevoerd dat eerst de katalysator met de vereiste hoeveelheid van bijvoorbeeld water, alcohol of aceton wordt geïnactiveerd en vervolgens wordt het reactiemengsel eerst met bijvoorbeeld bleek-
 5 aarde en eventueel een basische verbinding zoals natriumcarbonaat, kaliumcarbonaat of calciumoxide geroerd en wordt daarna gefiltreerd. De hoeveelheid toegevoerde bleek-
 aarde wordt door de katalysatorconcentratie en de hoeveelheid van het reactiemengsel bepaald. Een
 10 voldoende toegevoegde hoeveelheid kan door oriënterende proeven op eenvoudige wijze worden bepaald.

Vervolgens wordt de overvloedige hoeveelheid oplosmiddel, eventueel na toevoeging van een stabilisator zoals bijvoorbeeld 2,6-ditert.butyl-p-cresol, afgedestilleerd. Voor deze opwerkingstrap
 15 zijn niet alleen de klassieke conventionele methoden bruikbaar, maar bijvoorbeeld ook het afdestilleren in een dunne-laag-verdamper. Daarbij kunnen ook indien gewenst laagkokende omzettingsprodukten mede worden afgedestilleerd. In het bijzonder bij betrekkelijk groot-
 moleculige produkten is ook een isolering van de omzettingsprodukten
 20 door toevoegen van een precipitatiemiddel dat een fasenscheiding veroorzaakt mogelijk. Daarbij kan een fractionering plaats hebben. Geschikte precipitatiemiddelen zijn bijvoorbeeld methanol, ethanol en aceton, eventueel onder toevoeging van water.

Volgens de beschreven methode kunnen produkten met een breed
 25 spectrum van eigenschappen worden verkregen, bijvoorbeeld produkten met viscositeiten tussen ongeveer 50 mPa.s tot $> 10^4$ mPa.s en jodiumgetallen tussen ongeveer 100 en het gebied van de zuivere polybutadienen. Het voor vele praktische toepassingen gunstige gehalte aan cis-1,4-dubbele bindingen is gemiddeld 60-80 %. De overige
 30 dubbele bindingen hebben overwegend trans-1,4-configuratie.

De volgens de werkwijze van de uitvinding verkregen omzettingsprodukten zijn in het bijzonder geschikt - eventueel na een tevoren uitgevoerde modificering, zoals bijvoorbeeld additie van maleïne-
 anhydride, halogenering, hydrogenering, enz. - ter verkrijging van
 35 milieuvriendelijke, aan de lucht drogende bekledingsmiddelen.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt door de volgende voorbeelden geïllustreerd.

De daarin aangegeven kengetallen werden als volgt bepaald :

- 1) jodiumgetal : M.E.Tunnicliffe en mederwerkers, European Polym. J.
 40 (1965) 1, 260;

7908227

2) NMR (Mikrostructuur en protonenverdeling) : E. Pretsch en medewerkers, Tabellen zur Strukturaufklärung org. Verbindungen, Springer Verlag, 1976;

3) IR : P. Simák en G. Fahrbach, Angew. Makromol. Chem. (1970) 12, 73-88;

4) Raman: B. Schrader, Angewandte Chemie (1973) 85, 925.

Voorbeeld I

In een glazen autoclaaf met een inhoud van 2,5 liter, voorzien van een dubbele mantel en een zijtubus, werden 2 liter over een moleculaire zeef gedroogd toluene van 25°C gebracht. Vervolgens werd een nikkelkatalysator, bestaande uit 0,6 mmol nikkeloctoaat (0,25 molair in toluene), 15 g gedestabiliseerd, droog butadieen en 6 mmol ethylaluminiumsesquichloride (1 molair in toluene) vooraf gevormd. Na 5 minuten werden 0,4 mmol water (als met water verzadigd toluene) en 8 mmol 8(9)-chlor-8.9-dihydrotricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-dec-3-een (IV) (1 molair in toluene) toegevoegd, waarna direct met het inleiden van 240 g butadieen werd begonnen. (Alle componenten werden daarbij - met uitzondering van het toluene - via de zijtubus in de autoclaaf gebracht.)

De snelheid van het inleiden van het butadieen werd zodanig bestuurd dat de temperatuur niet boven 90°C steeg. De totale hoeveelheid was binnen enkele minuten toegevoegd. Na voltooiing van de toevoeging liet men de reactietemperatuur tot 50°C dalen, waarna de oplossing nog 1 uur op deze temperatuur werd gehouden. De druk daalde daarbij van een maximale waarde van ongeveer 1,2 bar tot ongeveer 0,3 bar. De toluene bevattende oplossing werd vervolgens afgevoerd, met methanol geïnactiveerd en ongeveer 1 uur met ongeveer 20 g bleekarde geroerd en gefiltreerd. Vervolgens werd de overtollige hoeveelheid toluene onder verminderde druk voor het grootste gedeelte afgedestilleerd. Men verkreeg 480 g van een lichtgele olie met een viscositeit van 150 mPa.s en een jodiumgetal van 155 - 159. Het IR-spectroscopisch bepaalde gehalte aan dubbele bindingen was: 21 % cis-1,4-, 12 % trans-1,4- en 1 % 1,2-eenheden. Uit het ¹H-NMR-spectrum werden berekend : 19,2 % aromatische en 6,3 % alkenische protonen.

Voorbeeld II

Er werd zoals in voorbeeld I te werk gegaan, waarbij echter 1 liter toluene werd gebruikt terwijl de nikkelkatalysator eveneens bij 25°C vooraf werd gevormd. Het reactiemengsel werd snel tot 0°C gekoeld, de in voorbeeld I vermelde hoeveelheden water en de ver-

7908227

binding (IV) werden toegevoegd en er werden eveneens 240 g butadien ingeleid, namelijk zodanig, dat de temperatuur niet boven 75°C steeg. Vervolgens werd het reactiemengsel nog 1 uur bij 50°C gehouden.

- Na de opwerking werden 275 g van een olie met een viscositeit van 5 9300 mPa.s verkregen. Het jodiumgetal was 247 - 253, het gehalte aan dubbele bindingen was : 34 % cis-1,4-, 18 % trans-1,4- en 1 % 1,2-eenheden. Uit het ¹H-NMR-spectrum werden berekend : 10,6 % aromatische en 16,7 % alkenische protonen.

Voorbeelden III tot en met XIII

- 10 Er werd zoals in voorbeeld 1 te werk gegaan, waarbij echter in de voorbeelden III tot en met VII en XI tot en met XIII in plaats van 8(9)-chloor-8.9-dihydrotricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-dec-3-een (IV) de in de tabel vermelde halogeenverbindingen als modificatiemiddelen werden toegevoegd. Met 16 mmol allylchloride (voorbeeld XI) werden 15 384 g van een gearyleerde poly-olie met een jodiumgetal van 183-188 en een viscositeit van 360 mPa.s, met 16 mmol allylbromide (voorbeeld XII) 444 g van een produkt met een jodiumgetal van 110-115 en een viscositeit van 140 mPa.s verkregen. 16 mmol trans-crotylchloride (voorbeeld XIII) leverden 486 g van een laag viskeuze olie (560 20 mPa.s) met een jodiumgetal van 132 - 135 op.

T A B E L

Voorbeeld	Modificatiemiddel	(mmol)	aromat. kool- water- stof	Reactie- tijd (h)	Tempera- tuur (°C) start	T _{max}	Gewogen hoeveel- heid (g)	viscositeit (mPa.s)	Jodium- getal
III	methallylchlo- ride	8	tolueen	1	26	81	292	670	272
IV	methallyl- chloride	16	tolueen	1	25	131	626	1300	58
V	tert.butyl- chloride	16	tolueen	1	35	99	341	910	198
VI	2-chloornorbor- naan	16	tolueen	1	35	129	536	360	116
VII	benzylchloride	8	tolueen	1	25	63	236	2000	325
VIII	verbinding (IV)	8	m-xyleen	3	0	54	297	35000	204
IX	verbinding (IV)	8	p-xyleen	2	0	52	281	32000	216
X	verbinding (IV)	8	cumeen	2	0	50	331	36000	241

Vervolg Tabel

Voorbeeld	Mikrostructuur (%)				Protonenverdeling (%)	
	IR/Raman (#)		¹³ C-NMR		alkenische H	aromatische H
	cis- 1,4	trans- 1,4	cis- 1,4	trans- 1,4		
III	42	15	1	18	18,2	11,8
IV	~ 10	2	<1	-	2,7	24,9
V	25	13	1	16	11,2	17,5
VI	~ 10	8	1	-	3,1	22,5
VII	51	17	1	-	20,4	6,9
VIII	16	12	<1	20	11,3	10,1
IX	27	19	<1	18	7,9	8,4
X	30	21	<1	21	12,9	8,4

#) absolute waarden

Vergelijkend voorbeeld A

Er werd zoals in voorbeeld I te werk gegaan, waarbij echter in plaats van een modificatiemiddel met één van de algemene formules 3 tot en met 5 1-chloorbutaan(n-butylchloride) werd gebruikt.

5 Volgens een langzaam verlopende omzetting ($T_{\max}$: 53°C) werden 255 g van een bijzonder sterk viskeuze polybutadieenolie (viscositeit 110.000 mPa.s) met een jodiumgetal van 380 - 383 en 65 % cis-1,4-, 15 % trans-1,4- en 1 % vinyl-dubbele bindingen verkregen. Het ingebouwde aantal arylgroepen was klein. Aan de hand van het $^1\text{H-NMR}$ -

10 spectrum werden berekend : 1,3 % aromatische naast 24,3 % alkenische protonen.

Vergelijkend voorbeeld B

In plaats van het in voorbeeld I gebruikte ethylaluminiumsesquichloride ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$) werden 6 mmol EtAlCl_2 gebruikt, terwijl

15 voor het overige geen veranderingen werden aangebracht. Volgens een nagenoeg onveranderd verloop van de omzetting ($T_{\max}$: 85°C) werden 409 g van een zwak viskeuze olie (viscositeit 30 mPa.s) met een jodiumgetal van 148 - 149 met 15 % cis-1,4-, 15 % trans-1,4- en 1 % vinyl-dubbele bindingen (absolute waarden) verkregen.

20 EtAlCl_2 als aluminiumorganische component levert dus produkten met een geringer gehalte aan cis-dubbele bindingen op.

Et_2AlCl (12 mmol) in plaats van $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ onder de in voorbeeld I beschreven reactieomstandigheden leverde 142 g van een olie (viscositeit 15.000 mPa.s) met een jodiumgetal van 289-295

25 en met 50 % cis-1,4-, 14 % trans-1,4- en 2 % vinyl-dubbele bindingen op (absoluut).

Et_2AlCl levert dus weliswaar de gewenste mikrostructuur op, echter is bij een slechtere omzetting het ingebouwde aantal arylgroepen voor een aantal toepassingen te klein.

30 Et_3Al had onder de omstandigheden van voorbeeld I nagenoeg geen werking (gewogen hoeveelheid 10 g).

7908227

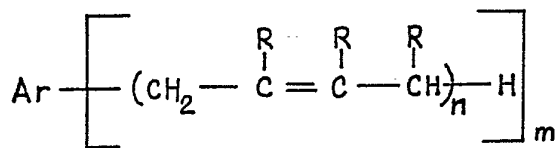
C O N C L U S I E

Werkwijze voor de bereiding van omzettingsprodukten van geconjugeerde dialkenen en aromatische koolwaterstoffen met behulp van een katalysator bestaande uit :

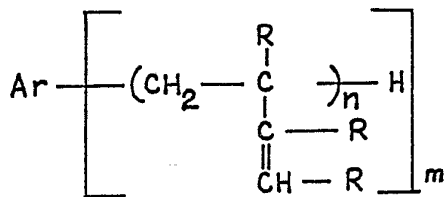
- 5 1. een in de aromatische koolwaterstof oplosbare nikkelverbinding;
 2. een halogeen bevattende aluminiumorganische verbinding;
 3. een modificatiemiddel en eventueel
 4. water,
- met het kenmerk, dat men als modificatiemiddel (3)
- 10 een verbinding met de algemene formule 3, 4 of 5 gebruikt, waarbij
 - 3.1 X een chloor-, broom- of jodiumatoom en
 - 3.2 R^1 tot en met R^{16} onafhankelijk van elkaar
 - 3.2.1 onvertakte, vertakte of cycloalifatische - eventueel door
 - 15 halogeenatomen gesubstitueerde - verzadigde of onverzadigde
 - alkylgroepen met 1 - 20 koolstofatomen of
 - 3.2.2 - eventueel door 1 - 5 onvertakte, vertakte of cycloalifatische - eventueel door halogeenatomen gesubstitueerde -
 - verzadigde of onverzadigde alkylgroepen met 1 - 10 koolstof-
 - 20 atomen en/of ^{door}halogeenatomen gesubstitueerde arylgroepen met
 - 6 - 14 koolstofatomen voorstellen,
 - 3.2.3 R^4 tot en met R^{16} waterstofatomen kunnen zijn; R^1 en /of R^2
 - waterstofatomen kunnen zijn indien R^3 een arylgroep met de
 - onder 3.2.2 aangegeven betekenissen voorstelt en
 - 3.2.4 R^9 en R^{10} ook bestanddelen van een geanelleerd - eventueel
 - 25 gesubstitueerd - ringsysteem kunnen zijn.

=====

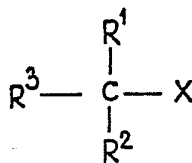
1.



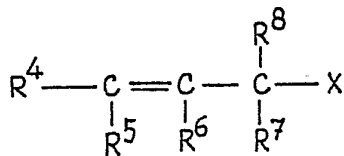
2.



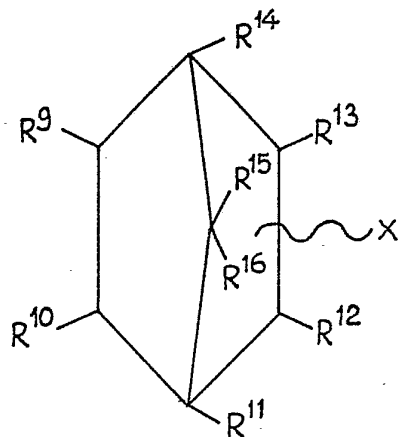
3.



4.



5.



7908227