

鉄カルボニル触媒によるオレフィンのヒドロキシメチル化反応 (第2報)

オレフィンの反応性と溶媒効果

木 原 啓 一
野 中 悠 次
小 野 勲

Hydroxymethylation of Olefins with Ironcarbonyl Catalyst [II]

Reactivity of Olefins and Effect of Solvents

Keiichi Kihara
Yuji Nonaka
Isao Ono

The reactivity of olefins and the influence of solvents on the hydroxymethylation of olefins with carbon monoxide and water in the presence of ironpentacarbonyl and N-ethylpiperidine are described.

The reactivity of olefins containing 3~8 carbons is decreased in the following order: straight terminal olefins > cyclic olefins ≧ olefins branched on C=C double bond.

The reaction, especially the formation of ironcarbonyl complex, is subject to the influence of solvents, and methanol and ethylene glycol were found to be effective solvents.

On the basis of infrared spectra, it seemed reasonable to assume that the catalyst is a mono-nuclear ironcarbonyl hydride.

1. ま え が き

著者らは前報¹⁾において、オレフィンのヒドロキシメチル化反応におよぼすアミンの種類、原料比および反応温度の影響について検討した。

そのなかで、シクロヘキセンよりもプロピレンが反応しやすいことを知った。このオレフィンの反応性については Reppe ら²⁾、Kutepow ら³⁾ と松田⁴⁾ によって検討されているが反応方法や反応条件がまちまちである。

また、前報においてヒドロキシメチル化反応に対しては、溶媒のメタノールの量が大きな影響を与えることを知った。ヒドロキシメチル化反応の溶媒として、ブタノール合成の場合には *n*-ブタノールが用いられている⁵⁾ が溶媒については検討されていないようである。最近、松田ら⁶⁾ はヒドロキシメチル化反応におよぼす溶媒の影響について検討し、溶媒としてはメタノールが優れ

ていることを明らかにしているがその理由の説明はなされていない。

著者らは、ヒドロキシメチル化反応におよぼす溶媒の影響とヒドロキシメチル化反応のオレフィンの反応性について検討した。

2. 実 験

[1] 原 料

オレフィン類：プロピレン (純度98.3%)、*iso*-ブチレン (97%)、ヘキセン-1 (98%) と ジ-*iso*-ブチレン (99%)、2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 約74%、ペンテン-2 約25%) は市販品をそのまま使用した。シクロヘキセンは前報¹⁾ と同じものを用いた。

溶媒類：メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、アセトン、シクロヘキサンとベンゼンは試薬特級品を、エチレングリコール、メチルセロソルブとテトラヒドロフランは試薬一級品をそのまま使用した。

N・エチルピペリジン：市販品をそのまま用いた。

その他の原料は前報¹⁾と同じものを使用した。

〔2〕反応方法と分析法

(1) 各種オレフィンのヒドロキシメチル化反応

鉄ペンタカルボニル 0.05 モル (10.0 g), N・エチルピペリジン 0.13 モル (15.0 g), 水 0.25 モル (4.5 g), メタノール 0.75 モル (24.0 g) とオレフィン 0.12 モルを内容積 200cc の上下かきまぜ式オートクレーブを用いて反応させた。その場合一酸化炭素の初圧は *n*-ヘキセンの場合のみ 100kg/cm² とし、その他の場合には 110kg/cm² とした。100回/分の速度でかきまぜながら 2 時間で 180°C に加熱し、以後同温度 (±1°C) に保った。反応圧力の変化は圧力変換器を用いて記録した。所定時間反応させたのち冷却し、ガスを放出させて反応混合液を得た。

反応混合液は内部標準物質を用いてガスクロマトグラフで分析した。用いた分析条件は次の 4 つである。

分析条件 I

カラム：Methoxy-PEG 2 m
カラム温度：70°C
気化室・検出器温度：100°C
キャリアーガス：水素，15cc/min.

分析条件 II

カラム温度：33°C
その他は条件 I と同じ

分析条件 III

カラム：Methoxy-PEG 2 m
カラム温度：130°C
気化室・検出器温度：200°C
キャリアーガス：水素，15cc/min.

分析条件 IV

カラム：Silicon DC-550 2 m
カラム温度：室温 (約 33°C)
気化室・検出器温度：100°C
キャリアーガス：水素，15cc/min.

プロピレンの反応混合液は、前報¹⁾のプロピレンの場合と同じく内部標準物質として *iso*-アミルアルコールを用いて分析した。

iso-ブチレンの反応混合液は、内部標準物質に *n*-ブタノールを用いて条件 I で分析した。そのクロマトグラムを Fig. 1 に示した。未反応の *iso*-ブチレンと水添生成物の *iso*-ブタンの定量はおこなわなかった。したがって、*iso*-ブチレンの反応率は生成したアルコール量のみから算出した。

ヘキセン-1 の反応混合液は、まずシクロヘキサンを内

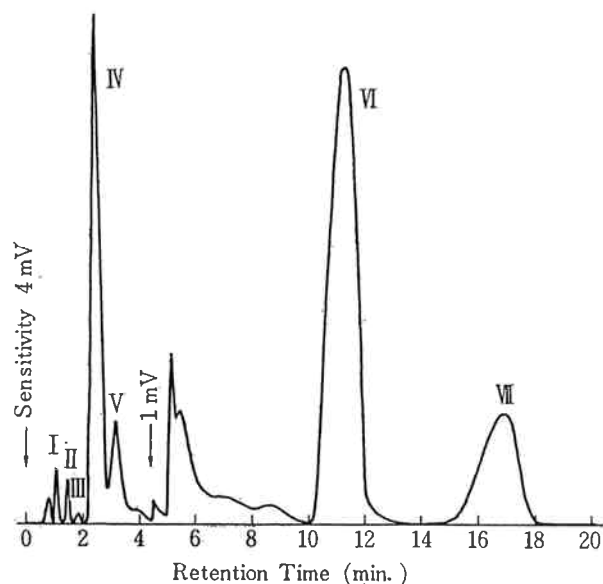


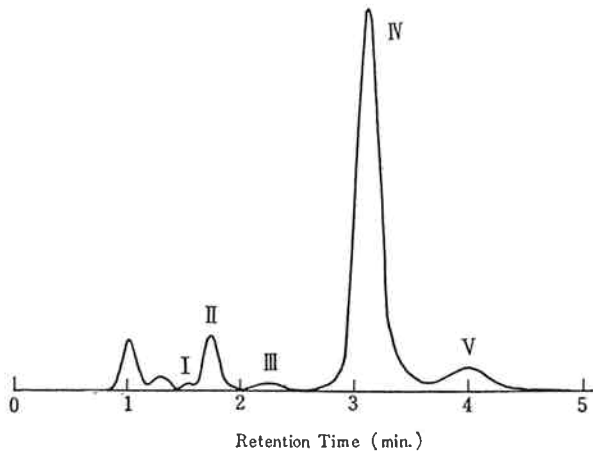
Fig. 1 Gaschromatogram of Reaction Mixture of *iso*-Butylene

Column : Methoxy-PEG 2 m
Column Temp. : 70°C
Vaporizer & Detector Temp. : 100°C
Carrier Gas : H₂, 15 cc/min.

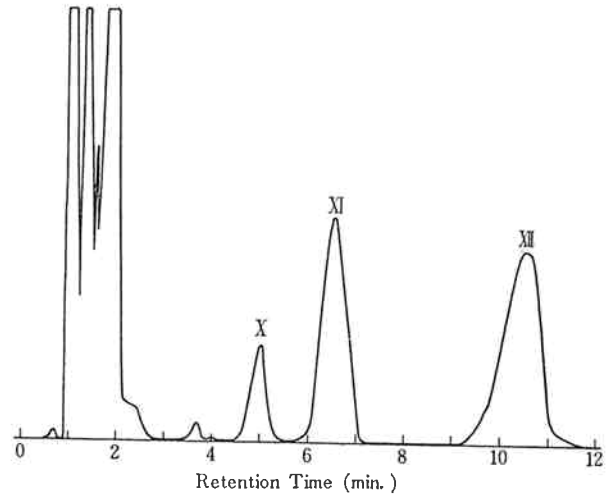
I : Ironpentacarbonyl
II : Methyl formate
III : Ethyl formate
IV : Methanol
V : Ethanol
VI : *n*-Butanol (internal standard)
VII: *iso*-Amylalcohol

部標準物質として用いて条件 II で分析し、未反応のヘキセンと鉄ペンタカルボニルおよび生成物のヘキサンとギ酸メチルを定量した。つぎに、*n*-ブタノールを内部標準物質に用いて条件 I で分析し、ギ酸エチルとエタノールを定量した。最後に、*n*-オクタノールを内部標準物質に用いて条件 III で分析し、*n*-ヘプタノールと *iso*-ヘプタノールを定量した。これらのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。

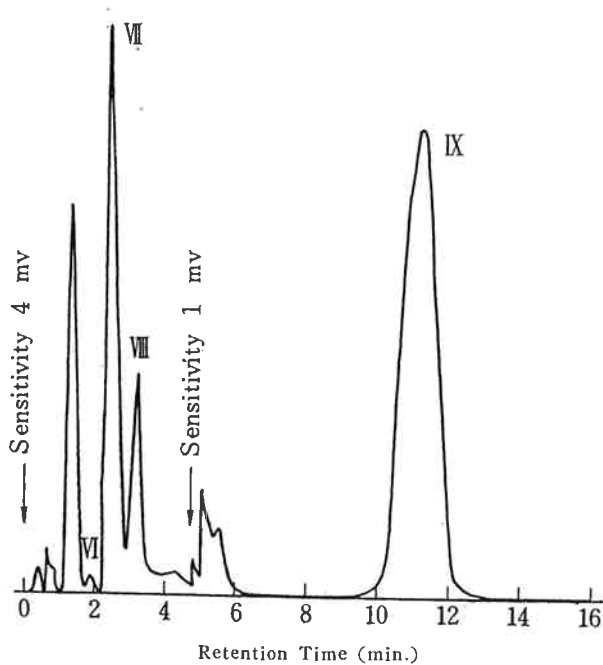
iso-ブチレンの反応混合液はまず条件 IV で分析し、Fig. 3 のクロマトグラムを得た。このクロマトグラムからエタノールに対するギ酸メチル、ギ酸エチル、2,4,4-トリメチルペンタンと *iso*-ブチレン (2,4,4-トリメチルペンテン-1 と -2) の重量比をそれぞれの検量線から求めた。つぎに、*n*-ブタノールを内部標準物質に用いて条件 I で分析し、メタノールとエタノールを定量した。ここで得られたエタノール量と先に求めた重量比とからギ酸メチル、ギ酸エチル、2,4,4-トリメチルペンタンと *iso*-ブチレンの量を求めた。なお鉄ペンタカルボニルは、条件 I で分析して得られたガスク



Column : Methoxy-PEG 2 m
 Column Temp. : 33°C
 Vaporizer & Detector Temp. : 100°C
 Carrier Gas : H₂, 15 cc/min.



Column : Methoxy-PEG 2 m
 Column Temp. : 130°C
 Vaporizer Detector Temp. : 200°C
 Carrier Gas : H₂ 15 cc/min.



Column : Methoxy-PEG 2 m
 Column Temp. : 70°C
 Vaporizer & Detector Temp. : 100°C
 Carrier Gas : H₂, 15 cc/min.

ロマトグラムにおいて 2,4,4-トリメチルペンタンのピークに重なる。そこで、これらの合計量をメタノールに対する検量線 (鉄ペンタカルボニルと 2,4,4-トリメチルペンタンのメタノールに対する比は等しい) から求め、それより 2,4,4-トリメチルペンタンの量を差引いて鉄ペンタカルボニルの量を求めた。最後に、*n*-オクタノールを内部標準物質として用いて条件IIIで分析し、*iso*-ニールアルコールを定量した。

Fig. 2 Gaschromatogram of Reaction Mixture of Hexene

- I : Hexane
- II : Hexene-1
- III : Ironpentacarbonyl
- IV : Cyclohexane (internal standard)
- V : Methyl formate
- VI : Ethyl formate
- VII : Methanol
- VIII : Ethanol
- IX : *n*-Butanol (internal standard)
- X : *iso*-Heptanol
- XI : *n*-Heptanol
- XII : *n*-Octanol (internal standard)

シクロヘキセンの反応混合液は前報¹⁾の改良法で分析した。

(2) 各種溶媒中でのシクロヘキセンのヒドロホルミル化反応

シクロヘキセン 0.12 モル (10.0 g), 鉄ペンタカルボニル 0.05 モル (10.0 g), *N*・エチルピペリジン 0.13 モル (15.0 g), 水 0.25 モル (4.5 g) と溶媒 0.75 モルを、内容積 200cc のオートクレーブを用いて 180°C で反応

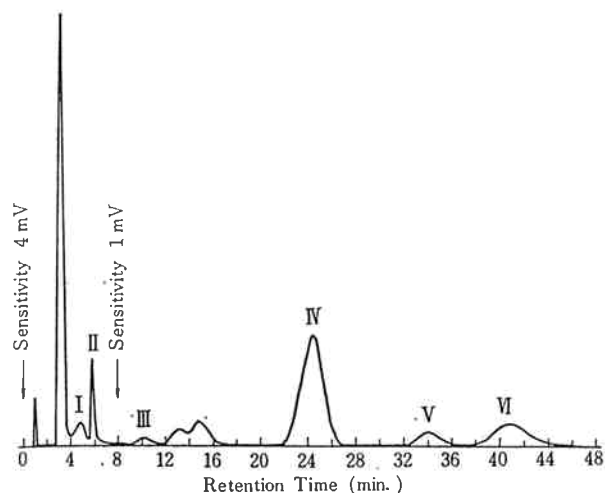


Fig. 3 Gaschromatogram of Reaction Mixture of Di-*iso*-Butylene

Column : Silicon DC-550 2 m
 Column Temp. : Room Temp. (33°C)
 Vaporizer & Detector Temp. : 100°C
 Carrier Gas : H₂, 15 cc/min.

I : Methyl formate
 II : Ethanol
 III : Ethyl formate
 IV : 2,4,4-Trimethyl pentane
 V : 2,4,4-Trimethyl pentene-1
 VI : 2,4,4-Trimethyl pentene-2

させた。一酸化炭素の充填圧力は 110kg/cm² であった。なお、実験7, 9~12と17は上下かきまぜ式オートクレーブ(新坂下製作所製)を用いて100回/分のかきまぜ速度で、その他の実験は誘導回転式オートクレーブ(日東オートクレーブ製)を用いて500r.p.m.のかきまぜ速度でおこなった。

反応圧力の変化は圧力変換器を用いて記録させた。

反応混合液は、分析をおこなう前にまずその赤外吸収スペクトルを測定した。分析は内部標準物質を用いてガスクロマトグラフでおこなった。

メタノールを溶媒に用いた場合は前報¹⁾の改良法によって分析した。

そのほかの溶媒を用いた場合の低沸点物質の分析は、メタノールを内部標準物質としておこなった。

(3) 鉄ペンタカルボニル、N・エチルピペリジンと水との反応

鉄ペンタカルボニル0.05モル(10.0g)、N・エチルピペリジン0.13モル(15.0g)、水0.06モル(1.0g)と溶媒0.75モルを内容積200ccの誘導回転式オートクレーブに入れ、一酸化炭素を110kg/cm²充填した。500r.p.m.の速度でかきまぜながら2時間で180°Cに加熱

し、以後同温度に保った。所定時間加熱したのち冷却し、ガスを放出させて反応混合液を得、その赤外吸収スペクトルを測定した。

なお、溶媒としてメタノール、エタノールとエチレングリコールを用いた。

3. 結果と考察

[1] オレフィンの反応性

この反応の発見者である Reppe ら²⁾の報告によると、エチレン、プロピレンなど炭素数の少ないオレフィンを用いたときにはアルコールが収率よく生成しているのに対して、*iso*-オクテンなど炭素数の多いオレフィンやブタジエンの共役ジオレフィンを用いた場合にはアルコールの収率は著しく低くなっている。

その後、Kutepow ら³⁾はプロピレンからブタノールの合成について詳しく検討し、最適条件として温度90~110°C、圧力10~15気圧を示している。そして、その他のオレフィンを用いる場合にはオレフィンの炭素数が多くなると反応条件をよりきびしくすることが必要であり、また二重結合の位置で枝分れしているオレフィンは反応しにくいことを定性的に述べている。

いっぽう、松田⁴⁾はC₆~C₈オレフィンの反応性について検討し、炭素数が増すほど反応性は減少すること、さらに1-オレフィンと2-オレフィンは同じ反応性を示すがそれ以上の内部オレフィンの反応性は著しく低下することを明らかにしている。

このようにオレフィンの反応性についてはかなり研究されてはいるが、反応条件や反応方法がまちまちのために正確な比較はできていない。

著者らはC₃~C₈オレフィンの反応性について検討し、とくに二重結合の位置で分枝しているオレフィンの反応性について定量的な検討をおこなった。

結果をTable 1に示した。

Table 1に示した反応時間と反応率から考えて、プロピレン、ブテン-1とヘキセン-1は反応速度が速く、とくにプロピレンの反応は著しく速い。

それらにくらべて、シクロヘキセンの反応性は幾分劣っている。

いっぽう、二重結合の位置で分枝している*iso*-ブチレンとジ-*iso*-ブチレンの反応性は著しく悪い。*iso*-ブチレンの反応率は非常に低い、これは生成したアルコール量から求めたためであると思われる。すなわち、同じように二重結合の位置で分枝しているジ-*iso*-ブチレンの場合にはその反応率は75%であるが、この場合の主生成物は*iso*-オクタンであり目的とするアルコールの

Table 1 Effect of Olefins

Olefin	React. Time (hr.) ¹⁾	Press. Change (kg/cm ²) ²⁾	Ironpenta carbonyl (g)	Conversion of Olefin (%)	Products				
					Formate	Paraffin	iso-Alcohol	n-Alcohol	Ethanol
Propylene	20 (11)	56	4.8	100 ³⁾	1.6	—	1.6	7.5	1.7
iso-Butylene	45 (30)	48	1.1	38 ³⁾	1.1	—	0.0	4.0	4.3
Butene-1	44 (23)	51	0.6	80 ³⁾	1.6	—	1.5	7.1	6.5
Hexene-1	48 (23)	49	1.5	95	1.4	trace	2.8	8.8	4.3
Di-iso-Butylene	51 (40)	33	0.8	75	3.0	8.9	0.0	1.8	4.8
Cyclohexene	48 (30)	45	0.1	95	0.5	0.4		13.1	4.7

- 1) Values in parentheses indicates the time which elapsed until no drop in the reaction pressure was observed after reaching a maximum.
- 2) Pressure changes at room temperature between initial and final states.
- 3) Calculated from alcohols formed.

生成量は理論量のわずか10%であった。この結果から、*iso*-ブチレンの場合にも多量の *iso*-ブタンが生成していると考えられ、したがって *iso*-ブチレンの反応率は Table 1 の値よりも著しく高いと思われる。また、圧力減少量からも反応率が高いことが予想される。このように、二重結合の位置で分枝しているオレフィンにはヒドロキシメチル化反応をうけにくく、それに代って水添反応をうけることがわかった。

このようなオレフィンの反応性の違いは、反応圧力の

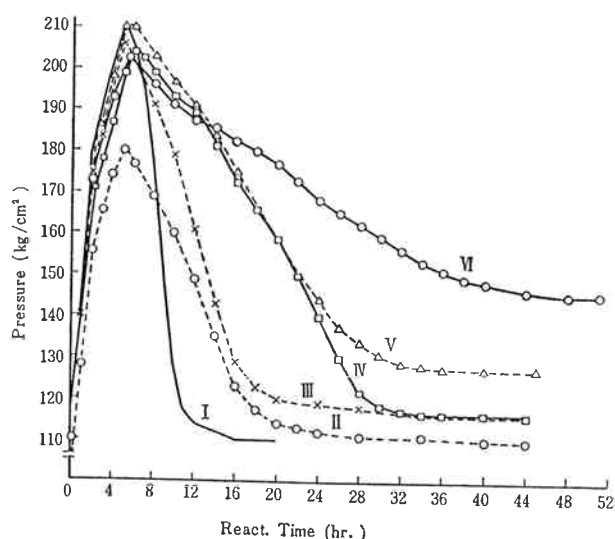


Fig. 4 Pressure Change in Hydroxymethylation of Olefins

- I : Propylene
- II : Hexene-1
- III : Butene-1
- IV : Cyclohexene
- V : *iso*-Butylene
- VI : Di-*iso*-Butylene

変化曲線 (Fig. 4) からも知ることができる。

圧力減少速度からオレフィンの反応性の順序を考えると次のようになる。

プロピレン > ブテン-1, ヘキセン-1 > シクロヘキセン,
iso-ブチレン > ジー *iso*-ブチレン

しかしながらブチレンとジ-*iso*-ブチレンはヒドロキシメチル化反応の速度は著しく悪い。

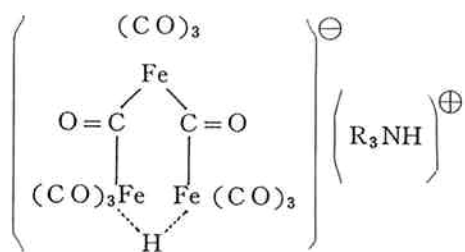
以上の結果から、用いた C₃~C₈ オレフィンのヒドロキシメチル化反応の反応性の順序は次のようになった。

プロピレン > ブテン-1, ヘキセン-1 > シクロヘキセン
≫ *iso*-ブチレン > ジ-*iso*-ブチレン

この順序は一般に言われている順位とほぼ同じであるが、直鎖オレフィンは炭素数の増加にしたがって反応性が低下するという松田⁴⁾の結果とは異なり、ブテン-1とヘキセン-1の反応性に差がみられなかった。

以上を要約すると、ヒドロキシメチル化反応はオレフィンの種類によってその反応性は著しく異なること、とくに二重結合の位置で分枝しているオレフィンの反応性が劣ることが明らかになった。このオレフィンの反応性の違いはその立体構造の影響によるものと思われる。

この点について松田⁴⁾は、ヒドロキシメチル化反応のオレフィンの相対的反応性と、ヒドロホルミル化反応のオレフィンの反応性に関する Wender ら⁷⁾の値とを比較検討し、両者の間に著しい差のあることを明らかにしている。そして、この違いは反応中間体の立体構造の違いによるものと考え、Kutepow ら³⁾が提出しているかさの大きい鉄カルボニルの三核錯体 [I] を中間体とする機構を支持している。しかしながら後で述べるように著者らは、触媒は鉄カルボニルの単核水素錯体 [II] であろうと推定した。



[I]



[II]

もしそうであれば、これはヒドロホルミル化反応の触媒とされているコバルトカルボニルの構造と立体的に差がないと思われる。したがって、ヒドロキシメチル化反応がオレフィンの立体的構造の差によって著しい影響をうけるのは触媒の鉄カルボニル核の立体構造のみによるのではなく、アミンの立体的構造をも含めた錯体全体の立体構造によるとするのが妥当であろう。

[2] ヒドロキシメチル化反応におよぼす溶媒の影響

これに関しては松田ら⁶⁾の最近の報告があるが、著者らの研究は彼らとは無関係におこなったものである。著者らがおこなったヒドロキシメチル化反応は、これまでメタノールを溶媒にしていた。それに対して、Kutepowら³⁾および BASF の一連の特許⁵⁾では *n*-ブタノールを溶媒にしている。しかし著者らが *n*-ブタノールを溶媒にして反応をおこなった時は、アルコールの生成は全く認められなかった。

このことから、シクロヘキセンのヒドロキシメチル化

反応におよぼす溶媒の影響について検討した。

溶媒としてはアルコール、ケトン、エーテルと炭化水素を用いた。有機酸は触媒の構成物質であるアミンと反応するために使用しなかった。

結果を Table 2 に示した。

Table 2 から明らかなように、メタノールとエチレングリコールを溶媒に用いた場合のみアルコールが生成した。メタノールを用いた場合には、90%以上の収率でアルコールが生成している。ここで、実験1と2の反応速度に著しい差が見られるが、これは反応装置の違いによるものである。

エチレングリコールを用いた場合にも、収率は低いがアルコールが生成した。

しかしながら、その他の溶媒を用いた場合にはアルコールの生成は認められなかった。なかでも、エタノールやブタノールなどのアルコール類を用いた場合にも反応しないことは興味ある事実である。

このような溶媒効果は、溶媒の極性の影響によることが考えられるがメタノールよりも極性の大きい水の場合に反応しないこと、またメタノールと大差のないエタノールや *n*-ブタノールなどを用いた場合にも全く反応しないことなど溶媒の極性によっては説明できない。

なお、松田ら⁶⁾は著者らがアルコールの生成を認めなかったエタノールやベンゼンを溶媒にしたときにもわずかなアルコールの生成を認めている。

このように、ヒドロキシメチル化反応は著しく溶媒の影響を受け、溶媒としてメタノールとエチレングリコールを用いた場合のみ反応が進行することがわかった。

溶媒の影響を明らかにするために反応混合液の赤外吸

Table 2 Effect of Solvents

Expt No.	Solvents	React. Time (hr.)	Conversion of Ironpentacarbonyl (%)	Conversion of Cyclohexene (%)	Selectivities of Products (%)	
					Cyclohexane	Cyclohexyl carbinol
7	Methanol	47	93	97	2.6	97.4
8	Methanol	18	82	91	1.8	98.2
9	Ethanol	45	0	0	—	—
10	<i>n</i> -Butanol	48	0	0	—	—
11	Ethylene Glycol	48	94	33	10.3	89.7
12	Methyl Cellosolve	48	0	0	—	—
13	Acetone	98	0	0	—	—
14	Tetrahydrofuran	48	0	0	—	—
15	Cyclohexane	48	0	0	—	—
16	Benzene	48	0	0	—	—
17	None*	48	15	0	—	—

* Excess water (10 g) was used.

収スペクトルを測定した。

その結果、溶媒にメタノールとエチレングリコールを用いた場合と、その他の溶媒を用いた場合とでは 1600 cm^{-1} ~ 2000 cm^{-1} のカルボニル領域の吸収に著しい差のあることを知った。

すなわち、溶媒にメタノールとエチレングリコールを用いた場合には吸収強度の差はあるが、 1980 cm^{-1} の鉄ペンタカルボニルの吸収のほか 1920 cm^{-1} と 1880 cm^{-1} に鉄カルボニルアミン錯体の吸収がみられた。それに対して、その他の溶媒を用いた場合には錯体の吸収は認められなかった。このことは Table 2 の鉄ペンタカルボニルの反応率からも明らかである。すなわち、溶媒としてメタノールとエチレングリコールを用いた場合には原料の鉄ペンタカルボニルのほとんどが変化しているのに対し、その他の溶媒を用いた場合には鉄ペンタカルボニルは変化せず全量が残っている。

以上の結果から、ヒドロキシメチル化反応において用いられる溶媒は、触媒となる鉄カルボニルアミン錯体の生成反応に影響を与えていることが明らかになった。

このことをより明らかにするために、鉄ペンタカルボニル、N・エチルピペリジンと水のみによる錯体生成反応をおこなわせ、それにおよぼす溶媒の影響について検討した。溶媒としてメタノール、エチレングリコールとエタノールを用いた。

メタノールとエタノールを溶媒に用いたときの圧力変化

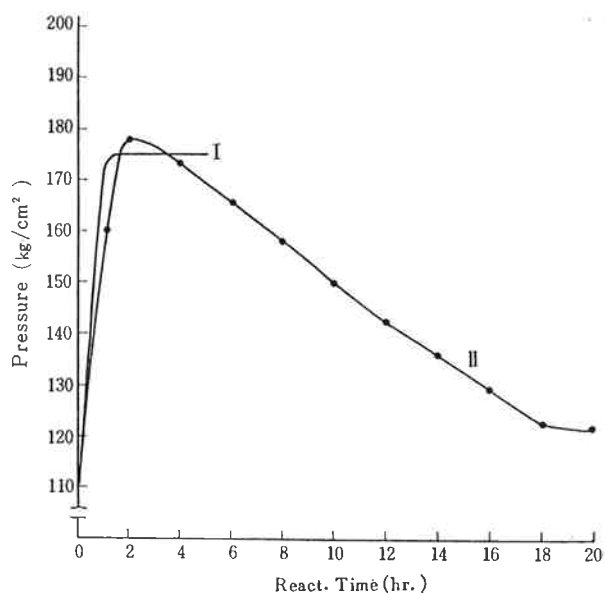


Fig. 5 Pressure Change of Reaction with Ironpentacarbonyl, N·Ethyl-piperidine and Water

I : Solvent Ethanol
II : Solvent Methanol

を Fig. 5 に示した。

溶媒にメタノールを用いた場合には、反応温度が 180°C に達すると圧力の減少がはじまり、約16時間後に減少が止まった。

この圧力変化は、この実験と同じく誘導回転式オートクレーブを用いておこなったシクロヘキサンのヒドロホルミル化反応 (Table 2 の実験 8) の圧力変化と類似していた。

いっぽう、エタノールを溶媒に用いた場合には圧力減少はみられなかった。また、エチレングリコールを用いた場合にも圧力減少はほとんどみられなかった。

溶媒にメタノールを用いた場合の反応混合液の赤外吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。

Fig. 6 から、混合直後は 1980 cm^{-1} に鉄カルボニルの吸収のみが見られるが、5時間後 (180°C に加熱してから3時間後) には 1980 cm^{-1} の吸収は弱くなり、それに代って 1920 cm^{-1} と 1880 cm^{-1} の鉄カルボニルアミン錯体の吸収が強く現われた。

20時間後にはいずれの吸収もみられるが、その強度は



Fig. 6 Infrared Spectra of Reaction Mixture with Ironpentacarbonyl, N·Ethylpiperidine and Water.

I : React. Time 0 hr.
II : React. Time 5 hrs.
III : React. Time 20 hrs.

小さくなっている。これは反応混合物の中に多くの炭酸鉄と思われる固体が存在していたことから鉄カルボニル化合物が分解したためと思われる。

エチレングリコールの場合には、5時間後の反応混合液は二層に分離していた。上層のエチレングリコールとアミン混合液から鉄カルボニルアミン錯体の存在を認めたがその量は少なかった。

エタノールを用いた場合には、鉄カルボニルアミン錯体の吸収は全く認められず、鉄ペンタカルボニルの吸収のみがみられた。

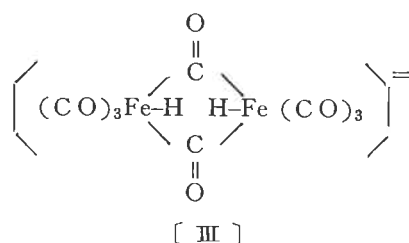
これらの赤外吸収スペクトルの結果は、ヒドロキシメチル化反応混合液の結果と一致した。

このことから、溶媒はヒドロキシメチル化反応の触媒である鉄カルボニルアミン錯体の生成に大きな影響を与えていることが明らかになった。

この溶媒の効果については、その極性と立体構造のみの違いによって説明できず、今後の研究によって解明されるであろう。

最後に、触媒の鉄カルボニルアミン錯体の構造について考察する。

Wender ら⁸⁾は鉄ペンタカルボニルとアルカリ水溶液との反応によって得られる生成液の化学反応性ならびにその触媒作用について検討し、[III]のような鉄カルボニルの二核水素錯体を提出している。



それに対して、Kutepow ら³⁾は反応混合液より分離した錯体の赤外吸収スペクトルを検討して、前述の[I]の鉄カルボニルの三核水素錯体を提供している。

著者らが測定した反応生成液の赤外線吸収スペクトルは、Kutepow らが報告しているスペクトルとは異なっている。したがって、著者らがおこなった反応混合液中の鉄カルボニル錯体は[I]とは異なっているものと思われる。

鉄ペンタカルボニルとアミンとの反応によって得られる鉄カルボニルアニオンの赤外吸収スペクトルについて詳しく検討した Edgell ら⁹⁾の結果から考えて、著者ら

の触媒は前記 [II] の鉄カルボニルの単核水素錯体であると推定した。

4 ま と め

ヒドロキシメチル化反応は、オレフィンの種類によってその反応性が異なる。C₃~C₈ オレフィンの反応性は次の順になった。

直鎖末端オレフィン > 環状オレフィン

 >> 二重結合位分枝オレフィン

これは一般にいわれている順位とほぼ一致しているが、とくに二重結合の位置で分枝しているオレフィンは反応速度が著しく遅く、それに代って水添反応が優先的に起こることが明らかになった。

この反応は溶媒によって著しい影響を受けるという興味ある事実を認めた。溶媒としてはメタノールとエチレングリコールのみが有効であり、これら溶媒は触媒の鉄カルボニルアミン錯体の生成に影響を与えていることを明らかにした。

反応混合液の赤外吸収スペクトルの結果から、触媒は鉄カルボニルの単核水素錯体 [II] であると推定した。

(溶媒効果については、昭和42年10月18日、第6回油化学討論会一名古屋一で講演した。)

文 献

- 1) 木原・野中・小野；“東洋曹達研究報告”，13, No. 1, 3 (1969).
- 2) W. Reppe & H. Vetter ; *Ann.*, **582**, 133 (1953).
- 3) N. von Kutepow & H. Kindler ; *Angew. Chem.*, **72**, 802 (1960).
- 4) 松田；“旭硝子工業技術奨励会研究報告”，11, 403 (1965).
- 5) BASF；“特許公報”昭39—2858, 昭39—8810, 昭39—11961.
- 6) 松田・中村；“工化”，71, 37(1960).
- 7) I. Wender, S. Meltin, S. Ergun, H. W. Sternberg & H. Greenfield ; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5401 (1956).
- 8) H. W. Sternberg, R. Markby & I. Wender ; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6116 (1957).
- 9) W. F. Edgell, M. T. Yang, B. J. Bulkin, R. Bayer & N. Koizumi ; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3080 (1965).