

酢酸アリルのヒドロホルミル化反応

大 塩 通 昭
堤 幸 弘

Hydroformylation of Allyl Acetate with Cobalt Hydrocarbonyl Catalyst

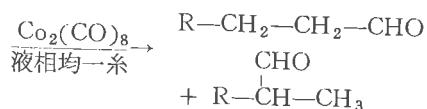
Michiaki Oshio
Yukihiro Tsutsumi

Hydroformylation of allyl acetate in the presence of $\text{HCo}(\text{CO})_3$ catalyst gave 4-acetoxybutylaldehyde (4-ABC) as the major product, together with 3-acetoxy-2-methylpropionaldehyde and 2-acetoxybutylaldehyde which arose from the isomerization of allyl acetate and subsequent hydroformylation of the resulting 1-propenyl acetate. Conditions were varied as to reaction time, temperature, pressure, hydrogen to carbon monoxide ratio, and catalyst concentration in order to ascertain the maximum yield of 4-ABC. The reaction was found not to be highly selective in that the yield of 4-ABC, useful as precursor to 1,4-butanediol and tetrahydrofuran, was never greater than 70%.

1. ま え が き

コバルトカルボニルを触媒に用いて酢酸アリルのヒドロホルミル化反応により70~75%の高収率で4-アセトキシブチルアルデヒド(以下4-ABC)が得られることが1949年にAdkins¹⁾により初めて報告された。この該4-ABCはアルデヒド基の水素化およびエステル分解により最近特に注目を集めている1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフラン合成の中間原料となりうるものである。

プロピレンをはじめとする末端オレフィンのヒドロホルミル化反応では一般に直鎖アルデヒドと分岐アルデヒドの二種の異性体アルデヒドが生成する。



Adkinsは、反応時間および触媒濃度による4-ABC収率のみ報告しており異性体分布、反応の経路等の詳細については全くふれていない。

通常プロピレンよりn-ブタノールの製造(オキノ法)に見られる様に工業的には直鎖アルデヒドの重要性

が高いので、この直鎖アルデヒドの選択性向上に多くの努力が払われている。

著者らは4-ABCの合成を目的とし酢酸アリルのヒドロホルミル化反応におよぼす反応時間、温度、合成ガス比、触媒濃度および反応圧力の影響について詳細に検討し、異性体分布および反応の経路について若干の知見を得た。

2. 実 験

[1] 原 料

コバルトカルボニル触媒： $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ は酢酸コバルトを無水酢酸に懸濁し、合成ガス250kg/cm³、温度130°Cでカルボニル化して直接橙赤色針状結晶とする方法によって合成した。尚、実験の触媒濃度表示はコバルト原子/酢酸アリル重量%で行なった。

酢酸アリル：アリルアルコールのエステル化反応により合成した。b.p.101~102°C、GLCによる純度99%以上を用いた。

一酸化炭素：東洋曹達製、水素：宇島酸水素製、溶媒：市販品特級をそのまま使用した。

[2] 実験操作法

ヒドロホルミル化反応に用いる所定量の結晶コバルト

カルボニルと溶媒を 300 ml の電磁回転機付ステンレス (SuS 32) オートクレーブに入れ、密閉した。器内の空気を合成ガスで置換したのち室温で、まず圧力 20~30 kg/cm² の合成ガスを導入し、1400~1500回転/分の速度で撹拌しながら所定温度まで昇温した。温度が定常に達した後合成ガスの圧力を利用して酢酸アリルを瞬時に器内に注入し、二次圧調製弁 (日東オートクレーブ製) を用いて所定圧で反応を行なった。その後、同温度 (±1.0°C) で所定時間反応させた。合成ガスの吸収速度は圧力変換器 (東洋測器社製) を用いて記録した。所定時間反応させたのち冷却し、気体を放出して反応生成液を得た。反応生成液は直ちにガスクロマトグラフィーにより定量分析 (内部標準法) を行なった。

[3] 分 析

ガスクロマトグラフは島津製 GC-1C を用いた。

分析条件

カラム: PEG60000 2.5m ステンレス

カラム温度: 80→170°C (昇温 4°C/min)

気化室, 検出器温度: 200°C

キャリアーガス: ヘリウム 30cc/min

内部標準物質: n-カプロン酸エチル

生成物の同定はガスクロマトグラフィーによる標品との保持時間の一致, IR および NMR などにより行なった。IR は島津製 27G 回析格子式赤外分光計, NMR はバリアン製 HA-100D 型核磁気共鳴装置により測定した。

3. 実験結果および考察

[1] 反応生成物

プロピレン等の単純オレフィンのヒドロホルミル化反応では直鎖状, 分岐状各 1 種の異性体アルデヒドが生成する。酢酸アリルのヒドロホルミル化後の反応生成物のガスクロマトグラフを Fig. 1 に示す様に 4-ABC, 3-ABC および 2-ABC の三種の異性体アルデヒドが生成し、従って直鎖状生成物としては、4-ABC および通常のヒドロホルミル化では予想しえない 2-ABC, 分岐状生成物として 3-ABC である。

ABC 類の水素化あるいは水素化分解による脱酢酸の結果, 各 ABC 類に対応する ABA 類, BC 類および酢酸が生成した。更に未反応酢酸アリル中には酢酸-n-プロペニルが含まれていた。

ガスクロマトグラフより酢酸アリル転化率および各生成物の選択率を次式に従って算出した。

$$\text{酢酸アリル転化率}(\%) = \frac{\text{仕込酢酸アリル} - \text{未反応酢酸アリル}}{\text{仕込酢酸アリル}} \times 100$$

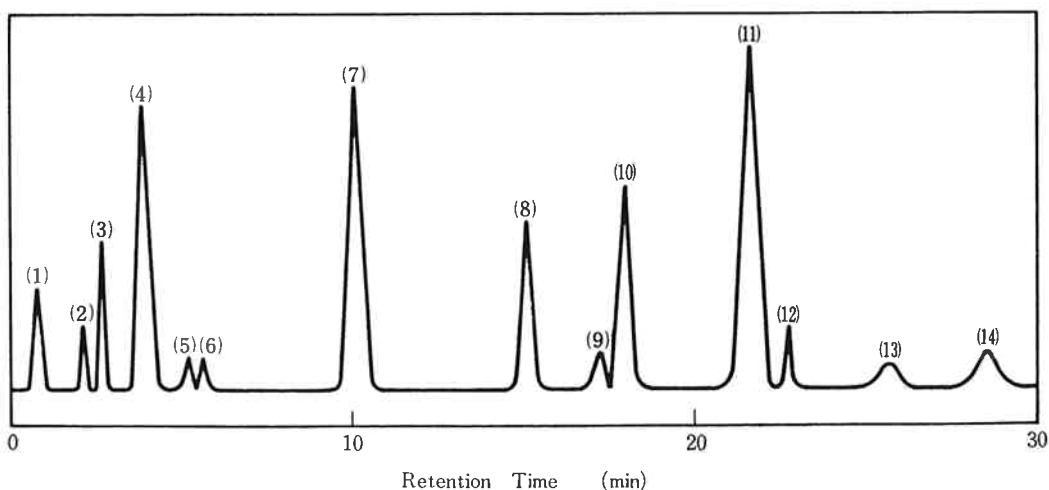
$$\text{各生成物選択率}(\%) = \frac{\text{生成物量}^*}{\text{仕込酢酸アリル} - \text{未反応酢酸アリル}} \times 100$$

*: ガスクロマトグラフ検出生成物

** : 重質物 = 100 - (選択率合計)

更に一般に用いられている直鎖状/分岐状生成比は次式に従って算出した。

$$\frac{\text{直鎖状}}{\text{分岐状}} = \frac{n\text{-BC} + 2\text{-ABA} + 2\text{-ABC} + 4\text{-ABA} + 4\text{-ABC}}{\text{iso-BC} + 3\text{-ABA} + 3\text{-ABC}}$$



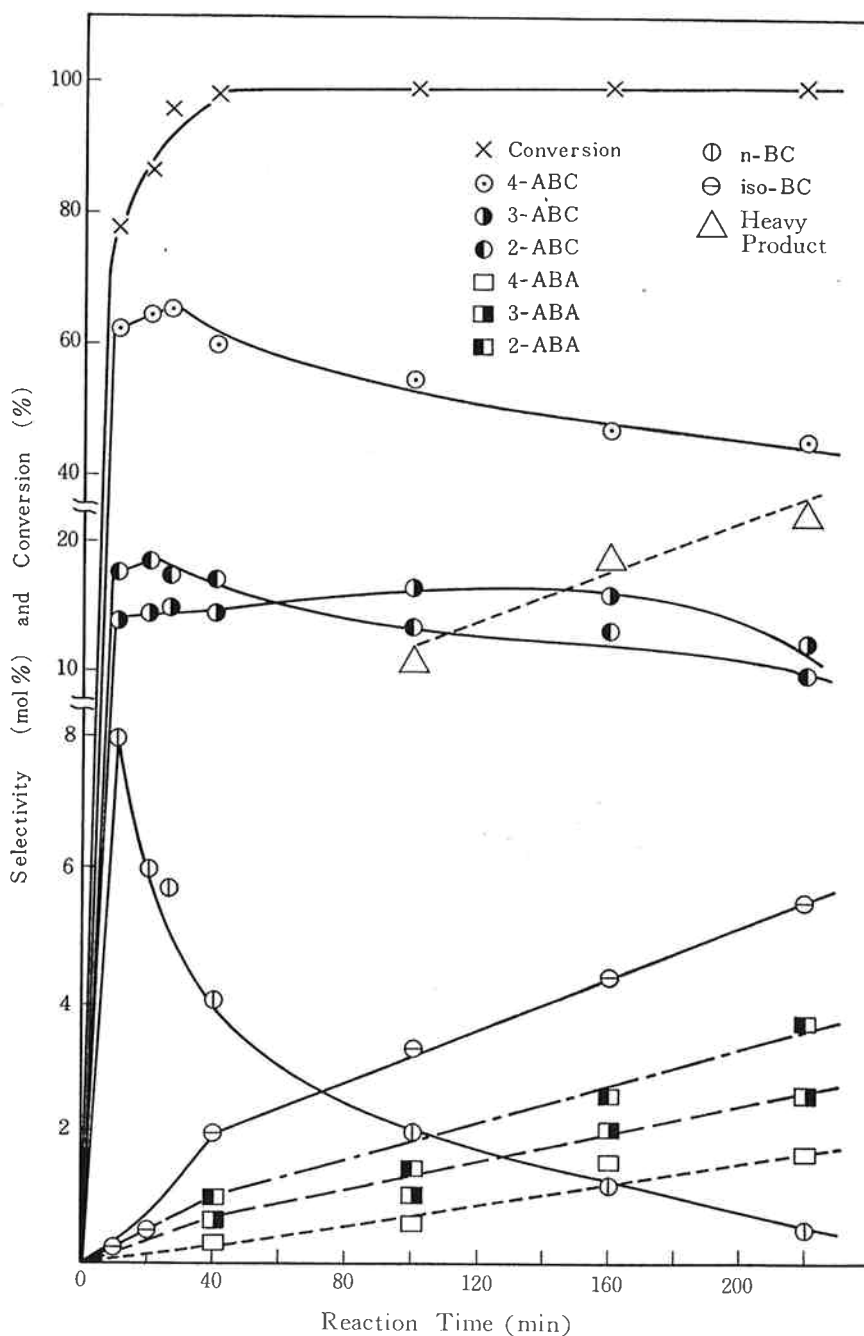
- (1) Air (2) iso-Buthylaldehyde (iso-BC) (3) n-Buthylaldehyde (n-BC) (4) Benzene
 (5) Allyl acetate (6) 1-Propenyl acetate (7) Ethyl caproate (8) 2-Acetoxybutyl aldehyde (2-ABC)
 (9) Acetic acid (10) 3-Acetoxy-2-methylpropionaldehyde (3-ABC)
 (11) 4-Acetoxybutylaldehyde (4-ABC) (12) 2-Acetoxybutanol (2-ABA)
 (13) 3-Acetoxy-2-methylpropanol (3-ABA) (14) 4-Acetoxybutanol (4-ABA)

Fig. 1 The gaschromatogram of liquid products

〔2〕 反応時間の影響

温度100°C, 圧力120kg/cm², 触媒濃度0.25wt%および H₂/CO=1 (ガス比) の反応条件下で, 反応時間による生成物の挙動を Fig. 2 に示した。反応時間40分で酢酸アリル転化率は95%以上, 目的生成物4-ABC選択率は67.6%に達し, 更に3-ABCおよび2-ABCの各選択率も最大値となり, 全ABC類の合計選択率は95%以上となる。しかし以後反応時間の経過に伴いBC

類, 重質物およびABA類の生成が見られABC類が減少した。尚BC類は反応条件が比較的温和なため, その生成は僅かである。従って, 本反応の主たる副反応は重質物の生成と水素化分解によるBC類の生成と言える。ABC類の収率に大きく影響するこの重質化の起り易さはABC類の反応時間による減少より4-ABC>2-ABC>3-ABCとすることができ, これはアルデヒドのアルドール縮合が一般に RCH₂CHO>(R)₂CH



[Reaction Conditions]

- Temp. 140°C ○ Pressure 120 kg/cm². ○ Cat. Concn. 0.25 wt%
- Allyl acetate 2.0 mol/l ○ H₂/CO=1 ○ Solvent Benzene

Fig. 2 Effect of Reaction Time

CHO とされていることから理解される。更に n-BC の生成はABC類の選択率が最高に達するまでに増加し以後逆に減少している。一方 iso-BC は酢酸アリの完全転化後も直線的に増加している。従ってABC類の水素化分解の起り易さは $4-ABC \approx 2-ABC > 3-ABC$ と推定される。

本反応で収率よくABCを取得するためには、この様にABCは比較的安定性が乏しいため反応時間は十分に考慮しなければならない。

[3] 溶媒および酢酸アリル量の影響

酢酸アリの溶媒効果を生成物分布で検討した結果、ベンゼン、ジオキサン、酢酸エチル、エチルエーテルおよびトルエン溶媒では酢酸アリル転化率、各ABCおよびBC類選択率には顕著な差が認められなかった。そこで以下の実験はすべてベンゼン溶媒で行なった。

次に酢酸アリル量の影響では、温度 140°C 、圧力 120 kg/cm^2 、触媒濃度 $0.5\text{ wt}\%$ および時間30分の実験条件下で酢酸アリルを $1.0\sim 5.0$ (酢酸アリル—mol/ベンゼン—l) の範囲で変化させた結果、各ABCおよびBC類選択率には大きな差が認められなかったが、 5.0 mol/l 以上では反応時の発熱が大きくなり、種々の副反応が併発したので以下の実験ではとくにことわりのないかぎり 2.0 mol/l (酢酸アリル約 200 g/l) で行なった。

[4] コバルト塩の影響

結晶コバルトカルボニル触媒の代わりに高級脂肪酸すなわちナフテン酸およびステアリン酸コバルトを反応系に導入し、ベンゼンを溶媒として通常の方法によりコバルトカルボニルに転化したのちヒドロホルミル化反応を行なった結果、酢酸アリル転化率、各ABCおよびBC類選択率は結晶コバルトカルボニルの場合と差異は認められなかった。

[5] 反応温度の影響

触媒濃度 $1.0\text{ wt}\%$ 、反応時間30分における種々温度での生成物挙動を Table 1 に、更に低触媒濃度 $0.25\text{ wt}\%$ における温度の影響を Table 2 に示した。

まず Table 1 より、温度 100°C 以下では極めて反応速度が遅いが、 100°C で酢酸アリル転化率 78% 、 120°C 以上ではほぼ 100% に達する。目的物 4-ABC 選択率は $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で大きい変化はない。2-ABC および 3-ABC 選択率は温度と共に減少している。次に高温 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ では 4-ABC 選択率も急激に減少する。iso-BC は 140°C で急激に増加しているが、更に高温になるとその生成量は増加せずむしろ減少している。尚 n-BC 生成は 4-ABC および 2-ABC の減少にもかかわらず減少している。これらの事よりも重質化の傾向は

Table 1 Effect of Reaction Temperature

Exp. No.	5	1	7	3	4	6
React. Temp($^{\circ}\text{C}$)	100	120	140	160	180	200
Conversion of Allylacetate (%)	78.2	99.0	98.7	98.9	96.6	98.8
Selectivities of Products (%)						
n-BC	2.1	1.2	1.3	0.8	0.4	0.1
iso-BC	1.7	1.1	10.5	10.3	10.0	9.0
4-ABC	53.5	59.0	56.1	56.4	46.3	13.0
3-ABC	14.5	16.6	8.2	7.1	2.7	2.3
2-ABC	23.0	16.8	10.7	10.1	5.7	8.6
4-ABA	1.0	1.3	1.2	0.8	4.0	4.1
3-ABA	1.4	1.3	2.0	1.2	4.2	4.4
2-ABA	2.8	2.7	4.3	3.8	9.0	9.3
Heavy Product (AcOH)	—	—	5.7	9.5	17.7	49.2
	—	—	10.2	10.1	10.1	8.5

[Reaction Conditions]

- Pressure 200 kg/cm^2
- Cat. Conc. $1.0\text{ wt}\%$
- $\text{H}_2/\text{CO}=1$
- Solvent Benzene
- Time 30 min

Table 2 Effect of Reaction Temperature

Exp. No.	260	259	264	272	262
React. Temp($^{\circ}\text{C}$)	100	120	130	140	150
Conversion of Allylacetate (%)	21.3	78.0	98.5	99.8	99.9
Selectivities of Products (%)					
n-BC	4.0	2.0	1.8	2.4	1.8
iso-BC	0.2	0.3	0.3	0.9	1.2
4-ABC	58.6	59.2	60.8	60.6	60.8
3-ABC	15.0	18.1	18.4	17.1	17.2
2-ABC	20.0	18.2	16.2	14.4	12.7
4-ABA	0.4	0.4	0.5	0.8	1.4
3-ABA	0.6	0.7	0.9	1.6	2.1
2-ABA	1.0	1.1	1.1	2.2	2.8
Heavy Product	—	—	—	—	—

[Reaction Conditions]

- Pressure 200 kg/cm^2
- Cat. Conc. $0.25\text{ wt}\%$
- $\text{H}_2/\text{CO}=1$
- Solvent Benzene
- Time 30 min

n-BC > iso-BC であることがわかる。尚 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ でのABC類の減少は前記した反応時間の影響と考え合わせると脱酢酸によるBC類の生成およびその重質化を主とし、高温 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ ではBC類への転化よりABC類が直接重質化してゆく傾向が大きくなると推定される。

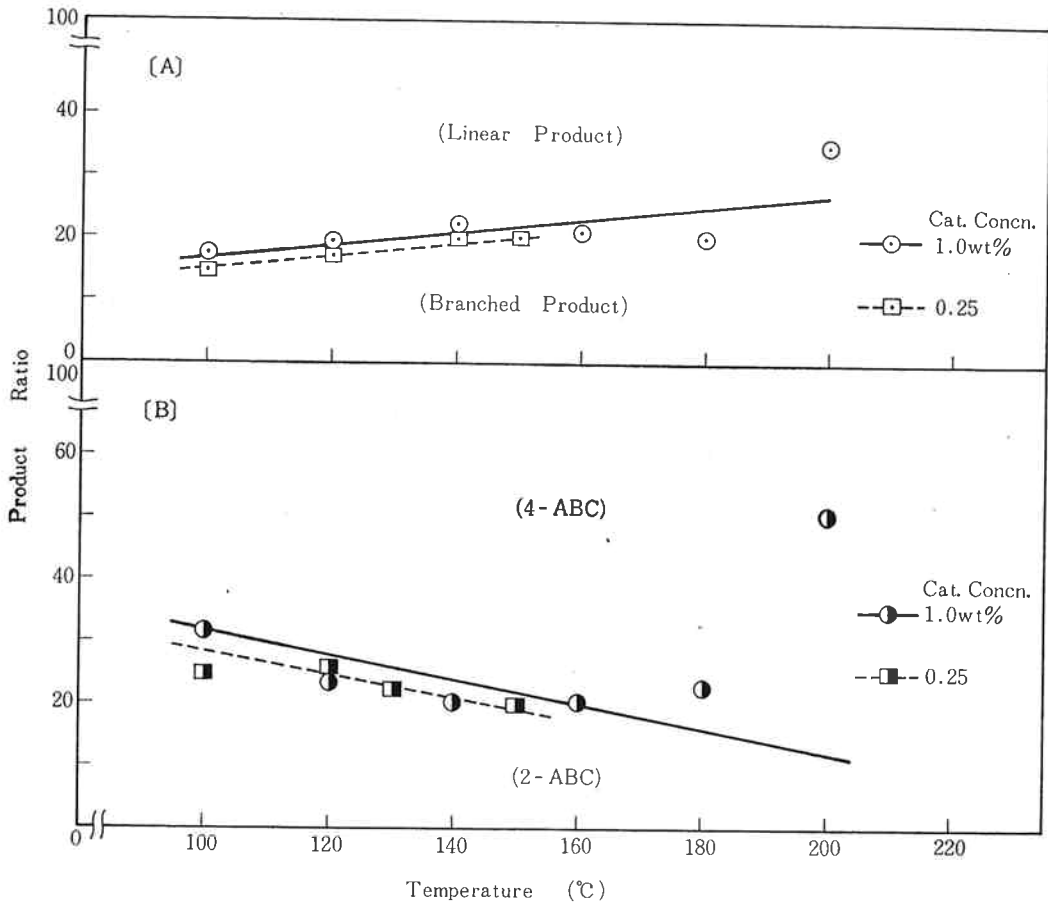


Fig. 3 Relation between Reaction Temperature and Product Ratio

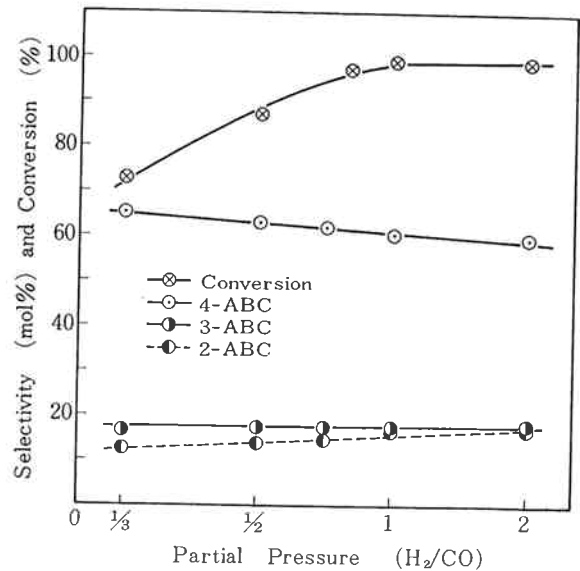
次に低触媒濃度 (Table 2) では4-ABCおよび3-ABC選択率は温度によらずほとんど一定であるが、注目すべきことは重質物の生成が認められないにもかかわらず2-ABC選択率は温度が高くなると共に急激に減少する特徴が見られる。尚低触媒濃度では150°C程度まではBC類および重質物の生成は極めて抑制される。この事はABC類の安定性が触媒濃度にも影響されていることを示す。

生成物の直鎖状/分岐状生成比を Fig. 3 (A)に示す。プロピレン等の単純オレフィンと同様²⁾に低温になるほど直鎖状は増加した。

[6] ガス分圧の影響

合成ガスの水素分圧とヒドロホルミル化反応速度の関係は Natta³⁾, および Martin⁴⁾ 等が既に報告している様に全圧 $P_{CO} + P_{H_2}$ が一定ならば, P_{H_2} が大きくなるほど初期速度が大きくなることが知られている。

酢酸アリのルのヒドロホルミル化反応の場合は Fig. 4に結果を示した。水素分圧の高い $H_2/CO=2$ では反応時間8分で酢酸アリル転化率99%であり, 逆に $H_2/CO=1/3$ では反応時間30分で酢酸アリル転化率70%であり, プロピレン等の単純オレフィンの場合と同じ様⁵⁾な傾向



[Reaction Conditions]

○ Temp. 140°C, ○ Cat. Conc. 0.5 wt%

○ Pressure 200 kg/cm²

○ Time $H_2/CO=2$8 min.

$H_2/CO=1\sim 1.5$15 min $H_2/CO=1/3$30 min

Fig. 4 Effect of Partial Pressure on Selectivity of 4-ABC, 3-ABC and 2-ABC, and Conversion of Allylacetate

を示した。しかし特徴的なことは、直鎖状生成物において水素分圧の増加とともに4-ABCの生成は減少し、逆に2-ABCの生成は増加することである。また分岐状生成物の3-ABCはガス分圧の影響を受けずほぼ一定であった。

尚重質物の生成はガス分圧を変化させてもほとんど変化しなかった。

〔7〕 反応圧力の影響

プロピレン等の単純オレフィンの場合と同様^{2) 6)}に直鎖状/分岐状生成比は反応圧力(60~200kg/cm²)には全く影響されなかった。しかし4-ABC選択率は反応圧力が低い方が若干良い結果をもたらした。すなわち、BC類の生成が反応圧力と共に僅かであるが増加する傾向が見られた。尚反応圧力60kg/cm²以下では反応は全く進行しなかった。これは一定温度のもとでのCO₂(CO)₈が分解するためである⁷⁾。事実反応圧力60kg/cm²以下(140°C)では反応後に金属コバルトが析出していた。

〔8〕 触媒濃度の影響

Natta³⁾はヒドロホルミル化の反応速度は触媒濃度すなわちジコバルトオクタカルボニル濃度に比例すると報告している。そこで著者らはABC類からの副反応を考慮し、反応時間を変化させて酢酸アリル転化率を85~70%に抑え、生成物の挙動を検討した結果がTable 3である。

触媒濃度1.0~0.12wt%では目的物4-ABCおよび2-ABC選択率は大きな変化はなかったが、3-ABCは触媒濃度の減少と共に極僅か増加している。更にBC類は前記反応温度の影響でも述べた様に、触媒濃度の増加と共に生成量を増加している。

尚生成物を直鎖状/分岐状生成比としてみると、プロピレン等の単純オレフィンでは触媒濃度の増加に伴い僅かに増加する傾向がある²⁾が、本反応では触媒濃度(1.0~0.12wt%)の影響は小さい。

〔9〕 酢酸-n-プロペニルのヒドロホルミル化反応

酢酸アリルのヒドロホルミル化反応では、これまでに示した様に3種の異性体すなわち4-ABC、3-ABCおよび2-ABCが生成し、更に反応後の未反応酢酸アリルを注意深く分析すると酢酸アリル、酢酸-n-プロペニルが認められた。例えば、温度140°C、圧力100kg/cm²、触媒濃度0.5wt%および時間10分で酢酸アリル転化率80%の時、未反応酢酸アリル中には酢酸アリル20.3%、cis-酢酸-n-プロペニル21.8%、trans-酢酸-n-プロペニル57.9%であった。これは酢酸アリルがコバルトカルボニルの活性種であるコバルトヒドロカルボニルにより水素のアリル転位の結果、酢酸-n-

Table 3 Effect of Catalyst Concentration

Exp. No.	187	186	211	188
Catalyst Concentration (wt%)	1.0	0.75	0.5	0.12
Time (min)	15	15	15	60
Conversion of Allylacetate(%)	85.8	78.4	72.4	71.8
Selectivities of Products (%)				
n-BC	4.3	2.3	2.8	1.9
isc-BC	6.5	1.9	2.4	1.0
4-ABC	62.0	66.1	65.4	64.2
3-ABC	12.6	16.6	15.5	18.9
2-ABC	13.2	12.0	12.7	13.3
4-ABA	0.4	0.3	0.3	0.4
3-ABA	0.5	0.4	0.5	—
2-ABA	0.5	0.4	0.5	0.4
Heavy Product	—	—	—	—
Linear Product				
Branched Product	4.1	4.2	4.4	4.0

[Reaction Conditions]

○Temp. 140°C

○Pressure 60 kg/cm²

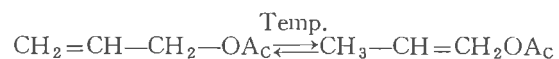
○H₂/CO=1

○Solvent Benzene

プロペニルに異性化すること起因していると考えられる。尚酢酸アリルの異性化を熱力学的平衡より推算するとTable 4を得た。

そこでプロピオンアルデヒドのエステル化反応より合成した酢酸-n-プロペニルのヒドロホルミル化反応を行い、Table 5にその結果を示した。本反応での主生成物は2-ABCであろうと予想されたが酢酸アリルと同様に3種の異性体が生成し、主生成物は4-ABCであった。この事より、酢酸アリルおよび酢酸-n-プロペニルのヒドロホルミル化反応は全く同じ生成物を与え本質的には変わらないと言える。2-ABC及び3-ABC選択率は酢酸アリルの場合と比べると若干差異が認めら

Table 4 Thermodynamic equilibrium



Temp. (°K)	350	400°	450°
Allyl acetate	3.4%	5.1%	7.0%
cis-1-Propenyl acetate	25.2	26.4	26.5
trans-1-Propenyl acetate	71.5	68.5	66.5

Calculated by $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

Table 5 Hydroformylation of 1-Propenyl acetate

Exp. No.	277	272
Olefine	1-Propenyl acetate	Allyl acetate
Solvent	Diethyl ether	Benzene
Conversion (%)	99.0	80.8
Selectivities of Products (%)		
n-BC	2.4	2.4
iso-BC	—	0.9
4-ABC	60.8	60.8
3-ABC	10.8	17.1
2-ABC	16.9	14.4
4-ABA	1.9	0.5
3-ABA	2.4	1.6
2-ABA	4.8	2.2
Heavy Product	—	—

[Reaction Conditions]
 ○Temp. 140°C ○Cat. Conc. 0.25 wt%
 ○Pressure 120 kg/cm² ○Time 30 min
 ○H₂/CO=1

れるが、直鎖状4-ABC選択率はほぼ同じ値である。従って、酢酸アリのルのヒドロホルミル化により酢酸-n-プロペニルが認められることを考え合せると、3種の異性体の生成、特に2-ABCの生成は酢酸アリのルの酢酸-n-プロペニルへの異性化の結果生成するものと説明される。

[10] 反応経路について考察

酢酸アリのルの異性化反応による酢酸-n-プロペニルの生成およびこれらのコバルトカルボニル触媒でのヒドロホルミル化反応により生成するABC類の反応経路は前記した実験事実に基づいて Fig. 5 の様に説明される。

HCo(CO)₃ が酢酸アリルに付加してπ-錯体(I)を形成し、次にσ-アルキル錯体を経由し、酢酸-n-プロペニルと平衡関係をもつ、この関係が酢酸-n-プロペニルの生成因となり、特異的な2-ABCが生成する。尚酢酸-n-プロペニルのヒドロホルミル化反応においても主生成物は4-ABCであるが、これは2-ABCの中間体(V)の立体障害のためと推定される。

従って、主生成物の4-ABC選択率低下の大きい原

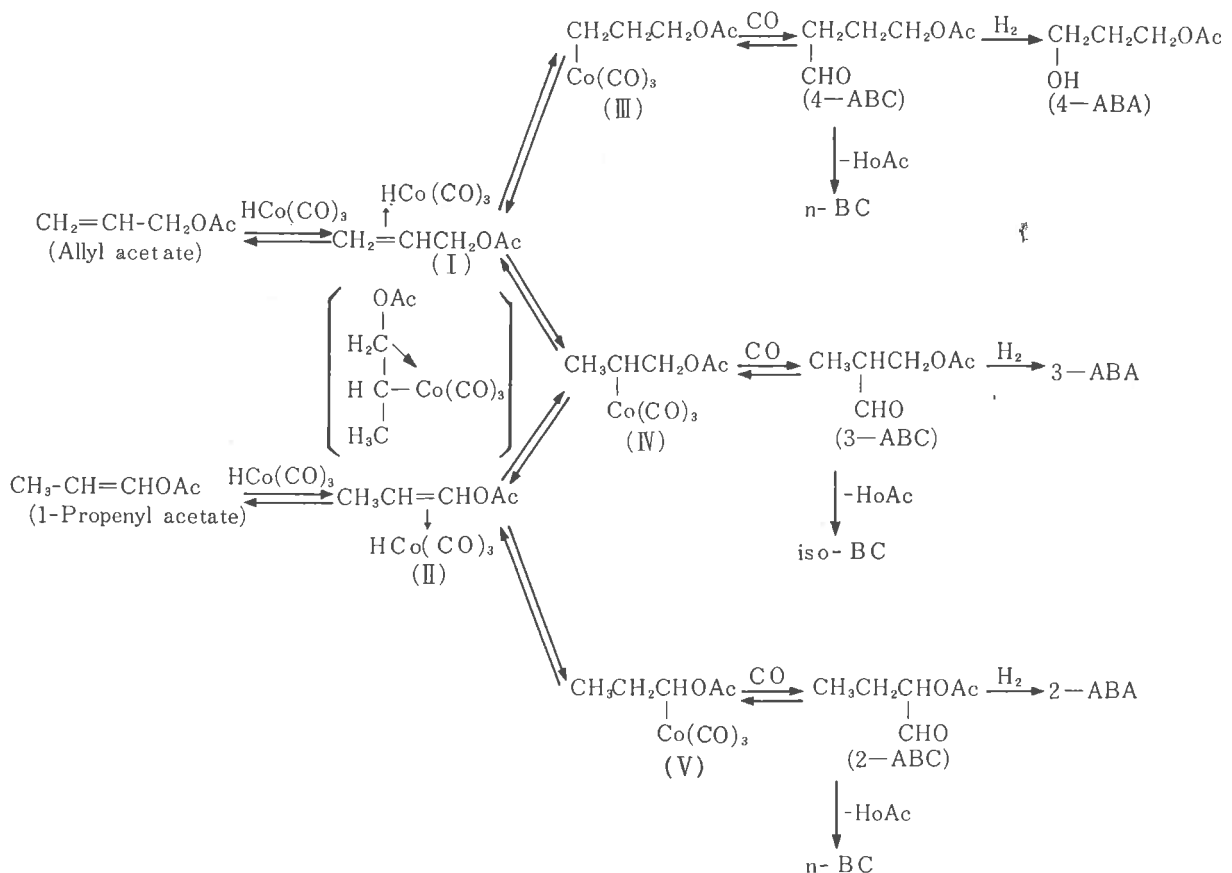


Fig. 5 Reaction Route

因となる。すなわち、 π -錯体 (I) (II) の平衡関係は Table 4 よりも本実験条件下では熱力学的平衡にまでは十分に達していないと考えられるが、ヒドロホルミル化反応の進行にともなって必然的に起るものであり、2-ABCは必ず生成することになる。この平衡反応即ち、酢酸アリルと酢酸n-プロペニルの異性化反応は、温度、ガス分圧に最も影響されると考えられ事実、酢酸アリルのヒドロホルミル化反応は、温度を上昇させると4-ABCの生成は有利となる。これは前記 Fig. 3 (B) の結果より、温度の上昇と共に4-ABC生成の増加が認められる。この事は、温度上昇と共にヒドロホルミル化反応速度の方が異性化速度よりも相対的に大きくなることを示している。

同様にガス分圧の影響で4-ABC生成は水素分圧の減少と共に増加する。

[11] 反応速度

反応速度の算出には、酢酸アリル1モル当り一酸化炭素、水素各1モル消費するとしてガス吸収によるガス圧降下の値より酢酸アリルの転化率を求め、次式より算出した。

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{P_0 - P_f}{P_t - P_f}$$

ただし、 t : 反応時間 (min), P_0 : 初圧 (kg/cm²)
 P_t : t 分後の吸収圧力 (kg/cm²), P_f : 反応が完全に終了した時の吸収圧力 (kg/cm²)

各温度における反応速度を Table 6 に、更に反応速度よりアレニウスプロットを行ない Fig. 6 を求めた。

Fig. より活性化エネルギーは $E=23.5$ kcal/mol でプロピレンとほぼ同程度²⁾であった。

Table 6 Kinetic Constants

Temp (°C)	Kinetic Constants (1/min)
150	0.146
140	0.071
130	0.031
120	0.017
110	0.005

[Reaction Conditions]

○ Pressure 120 kg/cm²

○ Cat. concn. 0.25 wt% ○ H₂/CO=1

○ Solvent Benzene

4. ま と め

酢酸アリルのヒドロホルミル化反応により4-ABCの製造研究を行ない、反応時間、温度、合成ガス比、圧力および触媒濃度の影響を調べ、各々の結果より反応経路を吟味し、次の結果を得た。

1) 酢酸アリルのヒドロホルミル化反応では、酢酸n-プロペニルへの異性化反応を伴うため、3種の異性

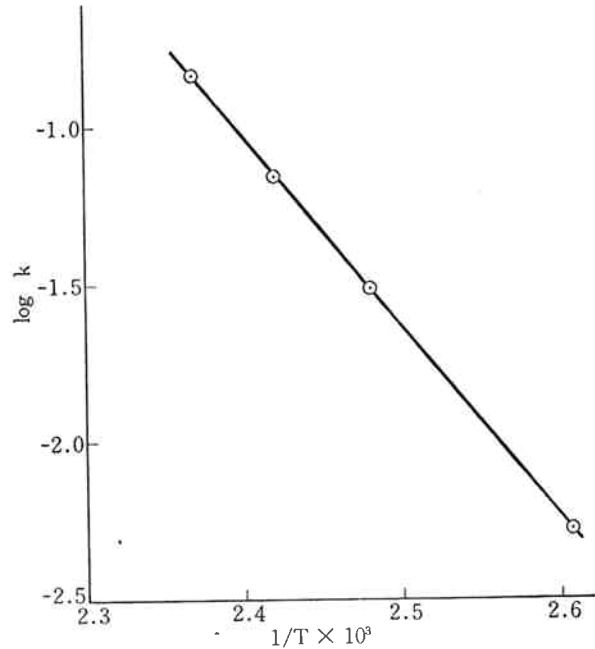


Fig. 6 Arrhenius Plot

体すなわち4-ABC、3-ABCおよび2-ABCが生成した。

- 2) 比較的温和な反応条件下、反応時間30分で酢酸アリル転化率96%に達し、3種のABCの合計選択率は95%と非常に良好であったが、目的物4-ABCは70%には至らなかった。
- 3) 本反応で生成するABC類は比較的軽質化や水素化分解を起し易く、副生物としてBC類が生成した。
- 4) 反応温度は低温になるほど直鎖状/分岐状生成比は単純オレフィンのヒドロホルミル化と同様に大きくなるが、酢酸アリルの異性化速度がヒドロホルミル化速度より大きくなる為4-ABC/2-ABC生成比は小さくなる。
- 5) 合成ガス比の水素分圧の増加と共にヒドロホルミル化速度は速くなるが、4-ABC選択率は著しく減少する。
- 6) 圧力、触媒濃度の影響では生成物分布には大きな差異が認められなかった。

文 献

- 1) H. Adkins, and G. Kresek; *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3051 (1949).
- 2) V. L. Hughes, and I. Kirshenbaum; *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1999 (1957).
- 3) G. Natta, and E. Betai; *Chim. e Industr.*, **34**, 503(1952).
- 4) A. R. Martin; *Chem. & Ind.*, 1536 (1954).
- 5) P. Pino, and F. Piacent; *Chem & Ind.*, 1400 (1961).
- 6) 丹羽, 山口; “触媒”, **3**, 267 (1961).
- 7) J. Bertly, and E. o'fay; *Chem. Tech.*, **9**, 283 (1957).