

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87107325.0

[51]Int.Cl⁶

B01J 31/28

[45]授权公告日 1996年7月24日

[24]颁证日 96.4.13

[21]申请号 87107325.0

[22]申请日 87.12.8

[30]优先权

[32]86.12.10[33]NL[31]8603139

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 伊特·德伦特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 樊卫民

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯羟羧酸衍生物的选择性制备法

[57]摘要

在含羟基的化合物(如水、醇、酚或羧酸)存在下,在液相中进行共轭二烯羟选择羰基化的方法。其特征在于羰基化在特定的无含氮有机碱催化剂体系存在下进行,该催化剂体系可由下列分构成:

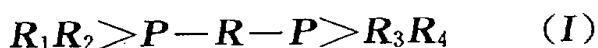
- (a) 钨的化合物和
- (b) 至少一种多齿有机磷配位体。

权 利 要 求 书

1. 一种在诸如水、醇、酚或羧酸的含羟基的化合物存在下,在液相中对共轭二烯烃进行羰基化以选择性地制备烯炔羧酸^{衍生物}的方法,其特征在于羰基化作用在特定的基本上无卤化物和无含氮有机碱的催化剂体系存在下进行,该催化剂体系可由下列组分构成:

(a) 一种钼化合物;

(b) 一种或多种具有下列通式的二齿有机磷配位体:



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是被随意取代的芳基或是随意取代的 1—20 个碳原子的烷基或环烷基, R 是含 2—6 碳原子的亚烷基或环亚烷基或是亚苯基,配位体的用量为每克原子钼不大于 10 摩尔磷;

(c) 一种质子酸,该质子酸的 $pK_a > 3$,该质子酸的用量为每克原子钼 0—10 当量;

(d) 零或多种一齿磷配位体。

2. 根据权利要求 1 的方法其特征在于基团 R_1 和 R_3 是随意取代的芳基,基团 R_2 和 R_4 表示随意取代的 1—20 个碳原子的烷基,环烷基或芳基,基团 R 是含 2—6 个碳原子的亚烷基、亚苯基或环亚烷基团。

3. 根据权利要求 2 的方法其特征在于基团 R_1 和 R_3 是随意取代的芳基或萘基, 基团 R_2 和 R_4 是随意取代的 2—6 个碳原子的烷基。

4. 权利要求要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在于烷基可以用 1—4 个碳原子的烷基或烷氧基和卤素所取代。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于应加入催化剂用量的 $Pka > 3$ 的质子酸。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其特征在于作为质子酸使用的化合物为苯甲酸或用一个或多个电子排斥基团取代的苯甲酸。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于作为质子酸使用的是 2,4,6—三甲基苯甲酸, 对羟基苯甲酸或间羟基苯甲酸。

8. 权利要求 1 的方法, 其特征在下列化合物可用作磷配位体:

1,2—二(二苯磷基)乙烷,

1,3—二(二苯磷基)丙烷,

1,4—二(二苯磷基)丁烷,

1,5—二(二苯磷基)戊烷,

1,6—二(二苯磷基)己烷,

1,2—双(二苯磷基)苯,

1,2—双(二三氟甲基磷基)乙烷,

1,3—双(二三氟甲基磷基)丙烷,

1,3-双(三氟甲基苯基磷基)丙烷,

1,2-双(二苯磷基)六氟环戊烯,

1,2-双(二苯磷基)四氟环丁烯,

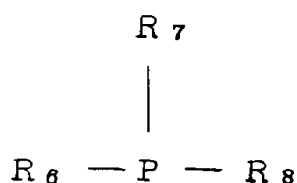
1,2-双(二苯磷基)八氟环己烯,

1,4-二苯基-1,4-二磷杂环己烷或它们的混合物。

9. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于可以使用 1,4-二(二苯磷基)丁烷、1,3-二(二苯磷基)丙烷或 1,5-二(二苯磷基)戊烷或它们的混合物。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于除了有二齿磷配位体外,还应有一个或多个一齿配位体存在。

11. 根据权利要求 10 的方法,其特征在于使用具有下列通式的磷配位体:



式中 R_6 是随意取代的芳基且最好是苯基或萘基, R_7 和 R_8 各为随意取代的烷基、随意取代的环烷基或随意取代的芳基,或式中 R_7 和 R_8 合起来是一个随意取代的亚烷基或磷杂环亚烷基,或它们的混合物。

12. 根据权利要求 11 的方法,其特征在于使用磷配位体,式中 R_6 、 R_7 和 R_8 表示随意取代的苯基。

13. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于使用乙酸钇(II)。
14. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于每摩尔共轭二烯使用 10^{-5} — 10^{-1} 克原子的钇。
15. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于磷与钇的摩尔比在 2 至 5 摩尔之间(每克原子钇)。
16. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于每克原子钇使用 6—10 当量的 *pka* 值 >3 的质子酸。
17. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于使用的附加溶剂选自亚砷类或砷类有机物,芳烃类,酮类以及醚类或它们混合物。
18. 根据权利要求 17 的方法,其特征在于使用二苯醚。
19. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于每摩尔二烯使用醇、酚、水或羧酸的摩尔量在 0.1 : 1 至 10 : 1 之间。
20. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于转化 1,3—丁二烯。

烯炔羧酸衍生物的选择性制备法

本发明涉及通过共轭二烯炔的羰基化来制备烯炔羧酸衍生物的方法，尤其涉及由1,3-丁二烯和高级共轭二烯炔制备3-戊烯酸和高级同系物的方法。

烯属不饱和炔羰基化的方法可以专门从英国专利说明书№1,110,405和美国专利说明书№4,172,087和4,414,409知道。

英国专利说明书№1,110,405描述了二烯炔与一氧化碳和醇或酚在一定的催化剂的存在下制备酯的方法。此催化剂含有铂、钯和/或镍和/或

(a) 溴和/或碘离子或

(b) 能与催化剂中金属组分形成配位键合的配位体，该配位体可含氮、磷、砷或硫。优先被选择的是含三价磷的配位体。最好选择伯膦、仲膦或叔膦或亚磷酸烷基酯、亚磷酸芳基酯或亚磷酸环烷基酯。

虽然丁二烯转化作为一个实施方案提及，但在第2页97~103行清楚表明二烯炔类化合物作为初始化合物是可取的。它们中的双键可被2,3或4个单键所隔开。并且反应最好在酸化的反应介质（如在对甲苯磺酸存在下）中进行。

从有关的实施例中描述的3-戊烯酸酯的产率看，对精通工艺的人来说，很清楚上述的英国专利说明书没有对由1,3-丁二烯和高级共轭二烯炔选择性地制备3-戊烯酸酯和高级的同系物的方法提供任何暗示。

从美国专利说明书№4,172,087可知由含4至8个碳原子的脂族二烯炔原料同时制备不饱和羧酸和它们的酯的两类化合物的方法，其中：

(a) 每2摩尔的参与反应的共轭脂族二烯炔与一个三组分混合物相混合，该三组分混合物的组成是：

(i) 至少为催化剂量的钌催化剂，它的组成是一种或多种卤化钌与一种或多种含叔膦给体的一齿配位体相结合，或者一种或多种不含卤化物的钌盐与一种或多种含叔膦给体的多齿配位体相结合；

(ii) 至少一摩尔当量的含羟基的共反应剂，此类试剂是从水或含1至12个碳原子的脂族醇中选取，以及

(iii) N- 杂环胺碱，

(b) 反应混合物用足够量的一氧化碳加压，一氧化碳用量应满足羰基化反应的化学计量；

(c) 加热加压反应物，直到达到所期望的脂族羧酸衍生物大量生成为止，以及

(d) 分离反应所得到的不饱和羧酸衍生物。

尽管提及1,3-丁二烯和共轭脂族二烯烃的转化问题，但是N-杂环碱的存在是必需考虑的主要先决条件。这些杂环碱可以是吡啶、烷基化吡啶、喹啉、二甲基吡啶、甲基吡啶、异喹啉、烷基化喹啉和烷基化异喹啉、吡啶和N-甲基-2-吡咯烷酮或N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二乙基甲苯胺、N,N-二丁基甲苯胺以及N,N-二甲基甲酰胺等。

尤其是从所描述的实施例涉及的3-戊烯酸酯的产率看，对于本领域熟练技术人员来说，显然上述的美国专利说明书№4,172,087的方法没有对由1,3-丁二烯和高级共轭二烯烃选择性地制备3-戊烯酸酯和高级的同系物的方法提供任何暗示。

由美国专利说明书№4,414,409可知采用羰基化的方法制备酸和酯，即在约50至约150℃温度下，在由有机膦配位体钌络合物和全氟磺酸组成的催化剂存在下，将烯属不饱和化合物、一氧化碳和羟基化合物转化为酸和酯。

另外如文中2栏26~29行和9栏27行中指出的，此法最适用于非共轭

烃类的转化。

很清楚，上文所述的方法既不适用于共轭不饱和化合物的转化，似乎尤其不适用于选择性地制备3-戊烯酸或它的衍生物和高级同系物。而且上文所述的方法已索制了寻求改善选择性制备3-戊烯酸及其衍生物方法的熟练技术人员，而3-戊烯酸及其衍生物日益成为有机合成（如己二酸及其衍生物的重要原料。

更广地说，许多已知的方法存在着一定的缺点，如使用相当高浓度的相应的催化剂体系，使用象氢卤酸及其盐这样有腐蚀性的反应组分以及其它严酷的反应条件。这些条件迫使有关保证安全和设备寿命（腐蚀）所需的费用增加。

为此，本发明的目的是要提出一种改进的选择羰基化方法，将1,3-丁二烯和高级同系物转化成象3-戊烯酸或它的衍生物这样有价值的产品。

令人意外地目前已经发现一种改进的方法可适于象1,3-丁二烯、1,4-己二烯和2,4-庚二烯这样的共轭二烯的选择转化，该反应在液相中进行转化率有一定的提高。反应在特定的催化剂体系中进行不需要加N-杂环胺和/或卤化物。因而允许用价廉的钢材做反应器设备。

因此本发明涉及一个适用于共轭二烯烃选择羰基化的方法，反应在含羟基的化合物（如水、醇、酚或羧酸）存在下的液相中进行。反应使用特定的上无含氮有机碱的催化剂体系，该催化剂体系由下列组分组成：

- (a) 钯的化合物和
- (b) 至少一种多齿有机磷配位体。

具体地说，上述方法是在下列催化剂体系存在下进行，该催化剂体系由下列组分组成：

- (a) 钯的化合物和
- (b) 至少一种二齿磷衍生物配位体，其通式为



式中 R_1, R_2, R_3 和 R_4 是被一个或多个取代随意取代的烃基, R 是至少有2个架桥碳原子的二价有机桥键基团。

更可取的是, 基团 R_1 和 R_3 是随意取代的芳基, 以苯基或萘基为最好, 基团 R_2 和 R_4 是随意取代的1~20个碳原子的烷基、最好是2~6个碳原子的烷基、环烷基或芳基, 基团 R 为含2~6个碳原子的亚烷基、亚苯基或环亚烷基。

上述的烃基本身可以被烷基或1~4个碳原子的烷氧基, 最好是氟或氯这样的卤素所替代。

按照最佳实施方案, 依据所选择的其它催化剂组份情况, 可以加入催化剂量的质子酸 (pK_a 值 >3), 以便在丁二烯转化处于近似恒定的高选择性情况下增加戊烯酸酯产品的产量。例如象3-戊烯酸或它的衍生物的选择性可以百分数表示, 其定义为:

$$\frac{a}{b} \times 100$$

式中“ a ”是1,3-丁二烯转化成3-戊烯酸或它的衍生物的量, “ b ”是已转化的1,3-丁二烯的总量。

很明显实验发现以1,3-丁二烯转化成3-戊烯酸和它的衍生物为例的反应可得到很高的选择性, 这是以在反应时同时有3,8-壬二烯酸或它的衍生物、4-乙烯基-1-环己烯和1,3,7-辛三烯生成为代价的。这在所熟悉的早期方法中也是同时生成的。

特别合适的磷配位体的例子如下:

1,2-二(二苯磷基)乙烷,

1,3-二(二苯磷基)丙烷,

1,4-二(二苯磷基)丁烷,

1,5-二(二苯磷基)戊烷,

1,6-二(二苯膦基)己烷,

1,2-双(二苯膦基)苯

1,2-双(二三氟甲基膦基)乙烷

1,3-双(二三氟甲基膦基)丙烷

1,3-双(三氟甲基苯基膦基)丙烷

1,2-双(二苯膦基)六氟环戊烯

1,2-双(二苯膦基)四氟环丁烯

1,2-双(二苯膦基)八氟环己烯

1,4-二苯基-1,4-二磷杂环己烷或它们的混合物。

使用1,4-二(二苯膦基)丁烷、1,3-二(二苯膦基)丙烷或1,5-二(二苯膦基)戊烷或它们的混合物可以得很好的结果。而且还发现,如果除了在上述的催化剂体系中必须存在的多齿,最好是二齿膦配位体以外,还存在一种或多种一齿膦配位体的话,则可得到一个相当好的转化结果。属于这些最后提到的特别好的一类化合物中含有如下通式所代表的基团:



式中 R_6 是随意取代的芳基,最好是苯基或萘基, R_7 和 R_8 各为随意取代的烷基、随意取代的环烷基或随意取代的芳基,或者式中 R_7 和 R_8 合起来是一个随意取代的亚烷基或磷杂环亚烷基。也可使用这些膦的混合物。最好这里每个烷基最多含20个碳原子,每个环烷基在环内最多含7个碳原子以及每个芳基在环内最多含18个碳原子。芳基可以是蒽基、萘基或苯基。根据式III,若式中 R_6 和 R_7 各为一随意取代的苯基,则这类膦构成最理想的一类化合物。在这类膦中,若 R_8 也是一随意取代的苯基,则可构成更理想的一类化合物。

可以加到催化剂体系的 pK_a 值 >3 的质子酸最好是苯甲酸或被一个或多个电子排斥基所取代的苯甲酸，如2,4,6-三甲基苯甲酸、对羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸。

均相和多相钨催化剂组分都能用于本发明的选择性转化作用。然而均相催化剂体系更为可取。合适的均相催化剂组分的例子为钨的硝酸盐、硫酸盐或碳原子数不大于12的烷链羧酸盐。它们中间以乙酸钨(II)为最好。然而一些钨的络合物，如乙酰丙酮酸钨、乙酸邻-甲苯膦钨或硫酸双三苯膦钨也能作催化剂使用。钨和离子交换剂(如含磺酸基团的离子交换剂)相键合可作为合适的多相催化剂组分的例子。钨的使用量没有一定的标准。若使用两价钨的化合物，对每摩尔共轭二烯烃(尤其是丁二烯)，它的最合适的用量在 10^{-5} 至 10^{-1} 克原子钨的范围内。

已经发现为了得到最好的结果，有机磷化物与钨的摩尔比对每克原子钨而言，膦不应大于10摩尔。如果膦对钨的摩尔比在2至5摩尔膦/每克原子钨之间，则可得到很高的选择性和很高的转化率(例如反应在5小时内 150°C 温度下丁二烯可100%转化)。已发现若加入 pK_a 值 >3 的质子酸，则它的用量应在6至10酸当量/每克原子钨范围内为最好。

专门的溶剂对于本发明的方法不是必不可少的，通常反应物或生成物中的某一组分过量都会形成一合适的液相。但是在某些情况下，也要求使用专门的溶剂。原则上讲，凡惰性溶剂都可在此法中使用。例如它们可以从下列化合物中选取：亚砷类和砷类化合物，如二甲基亚砷、二异丙基砷或四氢噻砷1,1-二氧化物(也叫环丁砷)、2-甲基-4-丁基环丁砷、3-甲基环丁砷；芳烃类，如苯、甲苯、二甲苯；酯类，如乙酸甲酯和丁内酯；酮类，如丙酮或甲基异丁基酮；醚类，如苯甲醚、二甘醇二甲醚、二苯醚和二异丙醚或它们的混合物。以使用二苯醚为最好。

本发明的方法能采用较温和的反应条件。已经发现反应温度在50至 150°C ，较特殊的在20至 200°C 范围内是十分合适的。

一氧化碳的初始压力可在一个宽的范围内变化，但一般低于至今所知的方法。压力值在25至65巴范围内为最宜。

在本发明的方法中，一氧化碳可以纯态使用，也可用惰性气体（如氮气、惰性气体或二氧化碳）稀释后使用。一般地说，不希望存在高于5%的氢气，因为在反应条件下这能引起在共轭二烯烃的氢化作用。

醇、酚、水或羧酸对共轭二烯烃（尤其是丁二烯）的摩尔比可在宽的限度内变化，一般它们的比值在0.1 : 1 至10 : 1 的范围内。

按照本发明方法的择优实施方案，可用醇作为含羟基的反应物。这种醇可以是脂肪醇、环脂族醇或芳香醇，如果需要，也可带一个或多个惰性取代基。最多为20个碳原子的醇都是合适的醇。一个或多个羟基可以存在，在这种情况下可能生成不同的产物。例如，多元醇，尤其是低糖类能与适当量的丁二烯反应生成单酯或多元酯。这些低糖类的例子有葡萄糖、果糖、甘露糖、半乳糖、蔗糖、阿洛糖、阿卓糖、塔罗糖、果洛糖、艾杜糖、核糖、阿拉伯糖、木糖、来苏糖、赤鲜糖或苏糖。因此醇的选择将仅由所希望得到的产物来定。链烷醇类（如甲醇、乙醇、丙醇或2,2-二羟甲基-1-丁醇）和含醚键的醇类（如三甘醇），它们都能给出有价值的产品。

按照本发明方法的其它实施方案，各种不同的羧酸可用作反应物。举例来说，这些羧酸可以是脂肪酸、环脂酸或芳香酸，它们也能带有惰性取代基。最多为25个碳原子的羧酸都是合适的酸。用作反应物的羧酸最好是链烷酸或链烯酸。作为合适的烷链羧酸的典型例子是甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、新戊酸、正戊酸、正己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸、苯二甲酸和对苯二酸。链烯酸的例子有丙烯酸、丙炔酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸、油酸、顺式丁烯二酸、反式丁烯二酸、甲基顺式丁烯二酸和甲基反式丁烯二酸。

原则上讲本发明的方法中也可使用多元羧酸来进行。据此，依据所选择的反应条件，包括所用反应的摩尔比，可以得到所希望的各种不同的产

物。如果依据本发明的方法，利用1,3-丁二烯转化成链烷酸，则能得到对称酐或混合酐。

本发明的方法最好使用弱酸，这种酸在18°C的水性介质中测得的pka值>3。

使用不能酯化或难以酯化的酸更为理想，否则它在反应过程中会发生损耗。

已经发现本发明的方法特别适用于连续过程，即可重复使用相应的催化剂体系，这就为本发明方法在工业规模上使用提供了很大的方便。

本发明也涉及在含羟基的化合物（如醇、酚、羧酸和水）存在下，进行共轭二烯烃选择性羧基化所用的实际上无含氮有机碱的催化剂体系，该催化剂体系的构成为：

(a) 钨的化合物和

(b) 至少一种二齿磷衍生物配位体，其通式为：



式中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 是被一个或多个取代基随意取代的烃基，R是含有至少2个架桥碳原子的二价有机桥键基团。

(c) 一齿磷衍生物配位体。

在本发明的催化剂体系中最好含有pka值>3的质子酸。

更可取的是，基团 R_1 和 R_3 为随意取代的芳基，最好是苯基或萘基，基团 R_2 和 R_4 是随意取代的1~20个碳原子的烷基，最好是含2~6个碳原子的烷基，环烷基或芳基。基团R表示含2~6个碳原子的亚烷基、亚苯基或环亚烷基。

本发明的催化剂体系中的特别合适的磷配位体的例子已在上文描述。

本发明的催化剂体系中存在的合适的一齿磷配位体可从下式中选择合适基团而得到：

R₇

|



式中 R₆ 是可任意取代的芳基并以苯基和萘基为最好，R₇ 和 R₈ 各为随意取代的烷基、随意取代的环烷基或随意取代的芳基，或者这里 R₇ 和 R₈ 合在一起是一个随意取代的亚烷基或磷杂环亚烷基，或它们的混合物。

依据式 II，若 R₆、R₇、R₈ 各为随意取代的苯基的磷可形成一理想的催化剂配位体。

可以加到本发明的催化剂体系中的 pka 值 >3 的质子酸最好为苯甲酸或带有一个或多个电子排斥基的苯甲酸（如 2,4,6-三甲基苯甲酸、对羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸）。

本发明的最理想的催化剂体系由作为均相催化剂组分的乙酸钡构成。并且如果在这些催化剂体系中磷对钡的摩尔比在 2 至 5 摩尔/每克原子钡之间，则可得到很高的选择性和很高的转化率。

在本发明的催化剂体系中能加入的 pka 值 >3 的质子酸的比例最好在 6 ~ 10 酸当量/每克原子钡范围内。

最理想催化剂体系包括附加溶剂。这种附加溶剂可从已在上文所述的亚砷和砷类化合物例子中选取。

本发明通过下述实施例进行说明。

实施例 I

将 15ml 乙醇、40ml 二苯醚、1 毫摩尔醋酸钡和 5 毫摩尔 1,4-二（二苯磷基）丁烷加入体积为 300ml 带磁搅拌的 Hastelloy[®] 高压釜（Hastelloy 一词是注册商标）。抽空反应釜，然后加入 8ml 丁二烯和一氧化碳使初始

一氧化碳压力为60bar.加热高压釜至155 °C。反应5 小时后，用气-液色谱分析高压釜中成份。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为95% ，戊烯酸酯的产率为30% （以丁二烯的初始量为基准计算）。

实施例2

使用实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验中所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钨和1.5 毫摩尔的1,3-二（二苯膦基）丙烷。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为92% ，戊烯酸酯的产率为50% （以丁二烯的初始量为基准计算）。

实施例3

使用和实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验中所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钨、2 毫摩尔的1,4-二（二苯膦基）丁烷和5 毫摩尔三苯膦。得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为93% ，戊烯酸酯产率为50% （以丁二烯的初始量为基准计算）。

实施例4

使用和实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钨、4 毫摩尔1,4-二（二苯膦基）丁烷和7.5 毫摩尔2,4,6-三甲基苯甲酸。反应温度为150 °C，反应时间为2.5 小时。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为96% ，戊烯酸酯的产率为90% （以丁二烯的初始量为基准计算）。

实施例5

使用和实施例1 中所述的基本相类似的方法进行实验。实验所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钬、4 毫摩尔1,4-二(二苯膦基)丁烷、4 毫摩尔三苯膦和7.5 毫摩尔2,4,6-三甲基苯甲酸。反应温度为150 °C，反应时间为2.5 小时。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为91%，戊烯酸酯的产率为88% (以丁二烯的初始量为基准计算)。

实施例6

使用和实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钬、4 毫摩尔的1,4-二(二苯膦基)丁烷和7.5 毫摩尔的2,4,6-三甲基苯甲酸。一氧化碳的初始压力为30巴。反应温度为150 °C，反应时间为2.5 小时。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为90%，戊烯酸酯的产率为89% (以丁二烯初始量为基准计算)。

实施例7

使用和实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钬、10毫摩尔三苯膦和7.5 毫摩尔2,4,6-三甲基苯甲酸。反应温度为150 °C，反应时间为2.5 小时。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为75% (还发现有15% 的丁二烯已转化为壬二烯酸酯)，戊烯酸酯的产率为55% (以丁二烯的初始量为基准计算)。

实施例8

使用和实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钨和1.5 毫摩尔1,2-二(二苯膦基)乙烷。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为88% ，戊烯酸酯的产率为40% (以丁二烯的初始量为基准计算)。

实施例9

使用和实施例1 所述的基本相类似的方法进行实验。实验所用的催化剂体系是1 毫摩尔乙酸钨和4 毫摩尔1,2,4-二(二苯膦)丁烷和7.5 毫摩尔2,4,6-三甲基苯甲酸。在10小时的反应过程中，以25毫摩尔乙醇和25毫摩尔丁二烯/小时的投料速度加入补充的乙醇和丁二烯。实验得到丁二烯转化为戊烯酸酯的选择性为90% ，戊烯酸酯的产率为81% (以丁二烯的初始量为基准计算)。