



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 27/10, 37/58, 37/60 C07C 39/04, 45/34, 49/08 B01J 23/40	AI	(11) 国際公開番号 WO 92/12114 (43) 国際公開日 1992年7月23日 (23. 07. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01754 (22) 国際出願日 1991年12月25日 (25. 12. 91) (30) 優先権データ 特願平 2/406712 1990年12月26日 (26. 12. 90) JP 特願平 3/46558 1991年3月12日 (12. 03. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松田藤夫 (MATSUDA, Fujio) [JP/JP] 〒248 神奈川県鎌倉市苗田1965-12 Kanagawa, (JP) 宮田勝治 (MIYATA, Katsuharu) [JP/JP] 〒247 神奈川県横浜市栄区鍛冶ヶ谷町264-3 Kanagawa, (JP) 加藤高蔵 (KATO, Takazo) [JP/JP] 〒258 神奈川県足柄上郡大井町上大井544 Kanagawa, (JP) 杉山栄一 (SUGIYAMA, Eiiti) [JP/JP] 〒256 神奈川県小田原市前川524-1 Kanagawa, (JP) 井上 薫 (INOUE, Kaoru) [JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541 三井東圧アパート1-12 Kanagawa, (JP)		(74) 代理人 弁理士 山下穰平 (YAMASHITA, Johei) 〒105 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号 虎ノ門40森ビル 山下国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING SIMULTANEOUSLY AROMATIC HYDROXY AND CARBONYL COMPOUNDS (54) 発明の名称 芳香族ヒドロキシ化合物とカルボニル化合物の併産法 (57) Abstract A process for producing an aromatic hydroxy compound by oxidizing directly an aromatic compound with an oxidizing agent, wherein the reaction is conducted in the presence of a catalyst comprising at least one platinum-group metal or its compound and at least one metal which can form a compound having at least two valences or its compound and also in the presence of an olefin.		

(57) 要約

芳香族化合物を酸化剤により直接酸化して芳香族ヒドロキシ化合物を製造するさいに、少なくとも1種の白金族金属又は白金族金属化合物と2種以上の原子価を有する化合物を形成しうる少くとも1種の金属又はこれら金属化合物よりなる触媒の存在下で酸化反応を行う方法であり、かつこの反応を実施するに当り芳香族化合物の外にオレフィン類を存在させる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SN	セネガル
CI	コート・ジボワール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルク	TG	トーゴ
DE	ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

明 細 書

芳香族ヒドロキシ化合物とカルボニル化合物の併産法

〔技術分野〕

- 5 本発明は工業原料として極めて重要なカルボニル化合物とフェノール類の如き芳香族ヒドロキシ化合物を同時に生成する方法、とくに温和な反応条件下でベンゼンなどの芳香族化合物と酸素から直接フェノール類を高い収率で生成する新規な方法に関する。

10 〔背景技術〕

- 従来、ベンゼン等の芳香族化合物と酸素から直接一工程でフェノール等の芳香族ヒドロキシ化合物を製造する方法は、触媒の存在下に、ベンゼン類と酸素を気相もしくは液相で反応させる方法が知られている。例えば、ベンゼンと酸素の気相反応の場合、日本国公開特許、特開
15 昭56-87527号に記載されているように、ベンゼンの完全酸化がおこり、極めてフェノールの選択率は低い。又、液相反応の場合では、有機合成化学誌、第41巻、839頁（1983年）にみられるように、銅塩と酸素を用いてベンゼンを酸化する方法があるが、ベンゼン
20 の転化率が極端に低く、フェノールの収率も低い。

- 更に、パラジウム系触媒を用い、1,10-フェナントロリン及び一酸化炭素の存在下にベンゼンを酸素で酸化する方法が日本国公開特許、特開平2-19809号
25 に開示されているが、この方法もまたフェノールの収率

は極めて低い。その為、ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法が従来から望まれているが、未だに工業化はされていない。

又、日本国特許、特開平 2 - 2 3 6 3 3 8 号には金属リン酸塩触媒を用いて、ベンゼンと水からフェノールを製造する方法が開示されている。この方法によれば、フェノール収率が 6 % 前後と従来にない高い収率で得られるが、反応温度が 5 0 0 °C 前後と高く、未だ充分経済的な製造方法には到っていない。

一方、オレフィン類からのケトン、アルデヒド等のカルボニル化合物の製造法は従来、所謂ワッカー法が最も工業的な方法として知られている。即ち、パラジウムイオン及び銅イオンの存在下に、オレフィン類と水と酸素を反応させてアルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物を液相で製造する方法である。

この方法では、例えば、オレフィン類としてエチレンを原料とすればアセトアルデヒドが生成し、プロピレンを原料とすればアセトンが生成する。その他のオレフィン類から生成するカルボニル化合物に関しては、Angew. Chem. Vol-71, pp176(1959) に詳しく説明してある。

然しながら、カルボニル化合物とフェノール類等の芳香族ヒドロキシ化合物を同時に併産する方法は未だかつて知られていない。加えて、ベンゼンから直接酸素によりフェノールを製造する方法として、3 0 0 °C 以下の温和な条件でフェノール収率が 1 0 % 程度と極めて高収率

で生成した例は未だかつて知られていない。

〔発明の開示〕

本発明の目的は、ベンゼン及びベンゼン誘導体等に代表される芳香族化合物からフェノール等の芳香族ヒドロキシ化合物を温和な条件で高収率で製造する方法を提供することにある。本発明の別の目的は芳香族化合物とともにオレフィン類を存在させて芳香族ヒドロキシ化合物の収率を一層向上させ乍らカルボニル化合物を芳香族ヒドロキシ化合物とともに併産する方法を提供することにある。

本発明者らは、上記課題に関して鋭意検討を行った結果、ベンゼン及びベンゼン誘導体に代表される芳香族化合物から酸素等の酸化剤からフェノール等に代表される芳香族ヒドロキシ化合物を温和な条件で高収率に製造する方法を見出した。本発明方法は、芳香族化合物を酸化剤により直接酸化して芳香族ヒドロキシ化合物を製造するに際して少なくとも1種の白金族金属もしくは白金族金属化合物と金属化合物として2種以上の原子価を持ちうる少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属化合物とからなる触媒の存在下に酸化反応を行う方法であり、且つ、この反応を実施するにあたり、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブタジエン、アクリロニトリル、アクリル酸、スチレン等で代表されるオレフィン類を共存させて行う方法である。

本発明方法においては、反応系内にオレフィン類を共

存させることが必須であり、これにより、芳香族ヒドロキシ化合物の収率は格段に向上する。加えて、オレフィン類から誘導されるアセトアルデヒド、酢酸、アセトン、アクロレイン、メチルエチルケトン、 α -ケトエステル、
5 α -ケトカルボニル化合物等に代表されるカルボニル化合物も併産される。

この結果、本発明方法を実施することで、極めて効率の高い且つ、経済性の観点から極めて有利な芳香族ヒドロキシ化合物とカルボニル化合物の併産方法が提供される。
10

〔発明を実施するための最良の形態〕

本発明方法に用いられる芳香族化合物はベンゼン、置換ベンゼン類、ナフタレン、置換ナフタレン類、アンスラセン、置換アンスラセン類、ジュレン、置換ジュレン
15 類等の炭素6員環縮合化合物、チオフェン、置換チオフェン類、フラン、置換フラン類、ピリジン、置換ピリジン類、キノリン、置換キノリン類等のヘテロ芳香族化合物等である。これら芳香族化合物が有する置換基としては、メチル、エチルプロピル、ブチル基等のアルキル基、
20 カルボキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アセチル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、ハロゲン元素、メルカプト基、チオアルコキシ基等である。これらは単独で又は2種以上を使用する。

本発明方法において用いられるオレフィン類とは少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する、脂肪族、脂
25

環式炭化水素であり、好ましくは炭素数 30 以下のオレフィン類である。これらのオレフィン類は、含酸素、含窒素、含硫黄等の含ヘテロ原子化合物であっても構わない。又、部分的に芳香族基が置換しているものも含まれる。

5 炭素-炭素二重結合が 2 個以上存在する場合には、これら二重結合が共役していても差し支えないが、少なくとも 1 個の二重結合が非共役であることが好ましい。具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン類、ブタジエン類、ペンテン類、ペンタジエン類、ペンタトリエン類、

10 ヘキセン類、ヘキサジエン類、ヘキサトリエン類等の脂肪族炭化水素類、ビニルアルコール、アリルアルコール、アクリル酸、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリルエーテル等の含酸素オレフィン類、アリルアミン類等の含窒素オレフィン類、アリルメルカプタン、ビニル

15 チオエーテル類等の含硫黄オレフィン類、シクロペンテン及び置換基を有するシクロペンテン類、シクロペンタジエン及び置換基を有するシクロペンタジエン類、シクロヘキセン及び置換基を有するシクロヘキセン類、シクロヘキサジエン及び置換基を有するシクロヘキサジエン

20 類、シクロオクテン及び置換基を有するシクロオクテン類、シクロオクタジエン類及び置換基を有するシクロオクタジエン類、シクロオクタトリエン類及び置換基を有するシクロオクタトリエン類等の脂環式オレフィン類、

25 スチレン、置換スチレン類、ジビニルベンゼン、置換ジビニルベンゼン類、プロペニルベンゼン、置換プロペニ

ルベンゼン類、ブテニルベンゼン、置換ブテニルベンゼン類、シクロヘキセニルベンゼン、置換シクロヘキセニルベンゼン類、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン等の芳香族オレフィン類等である。ここにおいてこれら脂環式オレフィン類及び芳香族オレフィン類が有する置換基は、メチル、エチル、及びプロピル基等のアルキル基、カルボキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アセチル基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、アルコキシ基、クロル元素、臭素、フッ素等のハロゲン元素、メルカプト基及びチオアルコキシ基等である。これらオレフィンは単独で又は2種以上を用いる。

又、本発明方法において定義される芳香族ヒドロキシ化合物とは、上記した芳香族化合物の芳香族環を形成する炭素に直接ヒドロキシ基本が少なくとも1個以上結合した化合物であり、更に詳しくは、上記芳香族化合物の芳香環を形成する炭素における炭素-水素結合が少なくとも1個以上炭素-ヒドロキシ結合に変換されたものである。例えば、ベンゼンからは、フェノール、カテコール、ヒドロキノン、レゾルシン等が生成し、ナフタレンからは、ナフトール類、ジヒドロキシナフタレン類等が生成し、トルエンからはモノ及びポリヒドロキシトルエン類、アニソールからはメトキシフェノール、メトキシレゾルシン等が生成する。同様にして上記芳香族化合物からは、直接芳香族炭素に結合したヒドロキシ基を1以上有する化合物が生成する。反応条件によっては、ベン

ゾキノン、ナフトキノン又はアンスラキノンといった、キノン類も同時に芳香族ヒドロキシ化合物とともに生成する。

本発明方法において定義されるカルボニル化合物とは、
5 炭素－酸素二重結合を有する化合物であり、さらに詳しくは上記オレフィン化合物が有する少なくとも1個の炭素－炭素二重結合から変換された炭素－酸素二重結合を有する化合物である。例えば、エチレンから生成するカルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、酢酸等であり、
10 り、プロピレンから生成するカルボニル化合物としては、アセトン、アクロレイン、プロピオン酸等であり、ブテン類から生成するカルボニル化合物としては、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、ブタン酸等である。上記オレフィン類は同様に、アルデヒド、カルボン酸、ケ
15 トン等が生成する。

本発明方法に触媒として使用される、白金族金属は元素記号で、Ru, Rh, Pd, Os, Ir及びPtで表される金属であり、これを粉末もしくは粒状等で使用することが好ましい。又、シリカ、アルミナ、活性炭及びゼオライト等に担持
20 させて使用することもできる。

更に白金族金属化合物は、Ru, Rh, Pd, Os, Ir及びPtの無機及び有機金属化合物であり、これらの金属塩、金属錯体等である。具体的には、分子式もしくは示性式で例示すれば、

25 Ru化合物としては、 RuF_5 , RuF_6 , RuCl_3 , RuCl_4 ,

RuBr_3 , RuI_3 , RuO_2 , RuO_4 , Ru(OH)_3 , RuS_2 ,
 $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, $[\text{Ru(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru(NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$,
 $[\text{Ru(C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru(NH}_3)_6]\text{Br}_3$,
 $[\text{RuCl(NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $\text{K}_4[\text{Ru(CN)}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_2(\text{CO})_3$,
 5 $\text{RuCl}_2 \{ \text{P(C}_6\text{H}_5)_3 \}_3$, $\text{RuCl(CO)}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$,
 $\text{Ru(CO)}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $\text{Ru(CH}_3)(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,
 $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$,
 $\text{Ru(C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)$ 等の化合物である。

Rh化合物としては、 RhF_3 , RhF_5 , RhF_6 , RhCl_3 ,
 10 RhBr_3 , Rh_2O_3 , RhO_2 , Rh_2S_3 , $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$,
 $\text{Rh(NO}_3)_3$, $\text{KRh(SO}_4)_2$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$,
 $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, $[\text{Rh(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$,
 $\text{Na}_3[\text{Rh(NO}_2)_6]$, $\text{Rh(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{RhCl(NH}_3)_5]\text{Cl}_2$,
 $[\text{Rh(C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Rh(CN)}_6]$,
 15 $\text{RhCl} \{ \text{P(C}_6\text{H}_5)_3 \}_3$, $\text{RhCl(CO)} \{ \text{P(C}_6\text{H}_5)_3 \}_2$,
 $\text{RhH(CO)} \{ \text{P(C}_6\text{H}_5)_3 \}_3$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$,
 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh(C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Rh} \{ \text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \} (\text{C}_5\text{H}_5)$,
 $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$, $[\text{Rh(C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$, $[\text{Rh(C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_3]$, Rh_2C
 $\text{l}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ 等の化合物である。

20 Pd化合物としては PdF_2 , PdCl_2 , PdBr_2 , PdI_2 ,
 PdO , PdO_2 , PdS , PdSO_4 , $\text{Pd(NO}_3)_2$, Pd(CN)_2 ,
 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$,
 $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$, $\text{Pd(CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$,
 $[\text{Pd(NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd(C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{CN})_2]$,
 25 $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$, $\text{K}_2[\text{Pd(CN)}_4]$, $\text{Pd} \{ \text{P(C}_6\text{H}_5)_3 \}_4$,

$\text{PdCl}_2 \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_2$, $\text{Pd}(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_2$,
 $\text{Pd}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O})_3$, $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$, $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2 \{ \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \}_2$,
 $\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4) \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$,
 $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{PdCl}_2 \{ \text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \}$
 5 $\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$, $\{ \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_8\text{H}_{12}) \} \text{BF}_4$ 等の化合物
 である。

Os化合物としては、 OsF_4 , OsF_5 , OsF_6 , OsCl_3 ,
 OsCl_4 , OsBr_4 , OsF_2O_3 , OsO_2 , OsO_4 , OsS_2 ,
 $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{OsCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{O}_2\text{ClO}_2]$,
 10 $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$, $\text{O}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)$
 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)$ 等の化合物である。

Ir化合物としては、 IrF_3 , IrF_5 , IrF_6 , IrCl_2 ,
 IrCl_3 , IrCl_4 , IrBr_3 , IrBr_4 , IrI_3 , IrI_4 , Ir_2O_3 ,
 IrO_2 , Ir_2S_3 , IrS_2 , IrSe_2 , $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$,
 15 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$,
 $\text{trans-IrCl}(\text{CO}) \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \}$, $\text{IrH}(\text{CO}) \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}$,
 $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{IrCl} \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}_3$, $\text{trans-IrCl}(\text{N}_2)$
 $\{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}_2$, $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4) : \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}$,
 20 $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$, $\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ 等の化合物である。

Pt化合物としては、 PtF_2 , PtF_4 , PtF_6 , PtCl_2 ,
 PtCl_4 , PtBr_2 , PtBr_4 , PtI_2 , PtI_4 , PtO , Pt_3O_4 ,
 PtO_2 , PtS , PtS_2 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$,
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$,
 25 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$,

- $K_2[PtBr_6]$, $(NH_4)_2[PtBr_6]$, $Na_2[PtI_6]$, $K_2[PtI_6]$,
 $(NH_4)_2[PtI_6]$, $H_2[Pt(OH)_6]$, $Na_2[Pt(OH)_6]$,
 $K_2[Pt(OH)_6]$, $[Pt(C_5H_7O_2)_2]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$,
 $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$, $trans-[PtCl_2(NH_3)_2]$,
5 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $PtCl_2(C_6H_5CN)_2$, $[Pt(C_2H_5N_2)_2]Cl_2$,
 $K_2[Pt(SCN)_4]$, $K_2[Pt(CN)_4]$, $Ba[Pt(CN)_4]$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$,
 $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$, $cis-[PtCl_4(NH_3)_2]$, $trans-[PtCl_4(NH_3)_2]$,
 $[Pt(C_2H_5N_2)_3]Cl_4$, $cis-PtCl_2\{P(C_6H_5)_3\}_2$,
 $Pt\{P(C_6H_5)_3\}_4$, $Pt(O_2)\{P(C_6H_5)_3\}_2$, $Pt(CO)_2\{P(C_6H_5)_3\}_2$,
10 $trans-[PtI(CH_3)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$, $cis-[Pt(C_6H_5)_2$
 $\{P(C_2H_5)_3\}_2]$, $trans-[Pt(C_6H_5)_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$,
 $cis-[PtCl_2(C_6H_5NC)\{P(C_2H_5)_3\}]$, $Pt\{C_2C_6H_5\}_2$
 $\{P(C_6H_5)_3\}_2]$, $Pt(C_2H_4)_3$, $Pt(C_2H_4)\{P(C_6H_5)_3\}_2]$,
 $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, $Pt(C_3H_5)_2$, $Pt(C_8H_{12})_2$,
15 $PtCl_2(C_8H_{12})$, $[PtI(CH_3)_3]_4$ 等の化合物である。

これら白金族金属の化合物はその分子に結晶水を有していても使用するには何ら差し支えない。又、これらの白金族金属化合物をシリカ、アルミナ、活性炭、ゼオライト等の担体に担持して使用することも無論可能である。

20 これら白金族金属及び白金族金属化合物の一種以上を反応に供する。

これら白金族金属、又は白金族金属化合物の使用量は特に限定はされないが、実施し易い量として例示すれば、例えばバッチ式反応で行なう場合には好ましくはベンゼン

25 ン 100g 当り、金属重量換算で 0.0005 ~ 10g、

更に好ましくは 0.01 g から 1 g の範囲で使用する。

本発明方法で触媒として使用する、金属化合物として
2 種類以上の原子価状態を存在させる金属とは、金属
化合物として複数の価数、例えば 1 価と 2 価の化合物が
5 存在しうる金属（但し白金族金属を除く）のことである。
具体的には、例えば金属ハロゲン化物では MX , MX_2
（ここにおいて M は金属原子、X はハロゲン原子を表す）
といった同一金属においてこの場合 1 価と 2 価のハロゲ
ン化物が存在している。このように同一金属が複数の価
10 数で各々金属化合物を存在させる金属のことである。

更に、具体的には、例えば銅では、 $CuCl$, $CuBr$, CuI ,
 Cu_2O , Cu_2CO_3 といった銅の原子価が 1 の化合物と $CuCl_2$,
 CuF_2 , $Cu(ClO_3)_2$, $CuSO_4$, CuO といった銅の原子価 2
価の化合物が存在する。このような複数の原子価で各々
15 その金属の化合物が存在しうる金属のことをいう。

このように定義される金属としては、具体的には、元
素記号、Ag, Au, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Ge, Hg, In, Mn, Mo,
Nb, Ni, Np, Pa, Pb, Po, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Sm, Sn, Ta, Te, Th, Tl,
U, V, W, Yb 及び Zr で示される金属であり、これら金属また
20 はこれら金属の化合物の 1 種以上を反応に供する。

これら金属の化合物を具体的に例示すれば、

Ag 化合物としては Ag_2F_2 , AgF , AgF_2 , $AgCl$, $AgClO_3$,
 $AgClO_4$, $AgBr$, $AgBrO_3$, AgI , $AgIO_3$, $AgIO_4$, Ag_2O ,
 AgO , Ag_2S , Ag_2SO_3 , Ag_2SO_4 , $Ag_2S_2O_3$, Ag_2Se ,
25 Ag_2Te , AgN_3 , $AgNO_2$, $AgNO_3$, $AgCNO$, $Ag[PF_6]$,

Ag_2HPO_4 , Ag_2PO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, AgPO_3 , Ag_3AsO_3 , Ag_3AsO_4 ,
 $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$, Ag_2C_2 , Ag_2CO_3 , AgCN , AgNCO , AgSCN , $\text{Ag}[\text{BF}_4]$,
 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, Ag_2CrO_4 , Ag_2CrO_7 ,
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$, $\text{Ag}(\text{CH}_3)$,
 5 $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 等の無機及び有機銀化合物である。

Au化合物としては AuCl , AuCl_3 , AuBr , AuBr_3 , AuI ,
 AuI_3 , Au_2O_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$, , Au_2S , Au_2S_3 , Au_2P_3 ,
 AuCN , $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$,
 $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}[\text{AuBr}_4]$, $\text{K}[\text{AuI}_4]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$,
 10 $\text{H}[\text{Au}(\text{NO})_4]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, $\text{Au}(\text{CH})_3 \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}$,
 $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$, $\text{AuBr}(\text{CH}_3)_2$ 等の無機及び有機金化合物であ
 る。

Ce化合物としては CeF_3 , CeF_4 , CeCl_3 , CeBr_3 ,
 CeI_3 , $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$, Ce_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$,
 15 Ce_2S_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_2$, Ce_2Se_3 ,
 Ce_2Te_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, CePO_4 , CeC_2 ,
 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, CeB_6 , CeH_3 , $\text{Ce}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$,
 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_5$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$,
 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$ 等の無機及
 20 び有機セリウム化合物である。

Co化合物としては CoF_2 , CoF_3 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$,
 CoBr_2 , CoI_2 , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoS , Co_2S_3 ,
 CoS_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{SO})_4$, CoSe , CoSeO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,
 Co_2P , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, CoAsS , $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, CoCO_3 , $\text{Co}(\text{CN})_2$,
 25 $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CoSi_2 , Co_2SiO_4 , CoCrO_4 , Al_2CoO_4 ,

CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{CH}_2\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)$,
 $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,
 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Cs}[\text{CoCl}_4]$, $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,
 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)$
5 $(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $\text{cis}-[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $\text{trans}-\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$,
 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$,
 $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $\text{mer}-[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, $\text{trans}-$
 $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,
 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3$, $[\text{CoCl}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2)_2]\text{Cl}$,
10 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$,
 $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)]$,
 $\text{CoCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$, $\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$, $\text{CoH}(\text{CO})_4$,
 $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$, $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$,
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$, $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CH})$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$,
15 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] + \text{Br}_3$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H})(\text{C}_4\text{H}_4)$,
 $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Co}(\text{CH}_3)_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 等の
無機及び有機コバルト化合物である。

Cr化合物としては CrF_2 , CrF_3 , CrCl_2 , CrCl_3 ,
 $\text{Cr}(\text{Cl}_4)_3$, CrBr_3 , CrI_2 , CrI_3 , CrI_2O_2 , CrO , Cr_2O_3 ,
20 CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrS , Cr_2S_3 , CrSO_4 ,
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrN , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrP , CrPO_4 , Cr_3C_2 ,
 Cr_3Si_2 , CrB , CrB_2 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$,
 $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$, $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$,
25 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$,

- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3$, $\text{CrCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{Cl}$,
 $\text{CrCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$,
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$,
 $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)$, $\text{CrH}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,
 5 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, $\text{Cr}(\text{CH}_3)_4$
 等の無機及び有機クロム化合物である。

- Cs化合物としては CsF , CsCl , CsClO_3 , CsClO_4 ,
 CsBr , CsBr_3 , CsI , CsI_3 , Cs_2O , Cs_2O , Cs_2O_2 ,
 CsO_2 , Cs_2O_3 , CsOH , Cs_2S , Cs_2S_2 , Cs_2S_3 , Cs_2SO_4 ,
 10 CsHSO_4 , CsN_3 , CsNO_3 , Cs_2CO_3 , CsHCO_3 , CsCN , CsSCN ,
 CsBF_4 , CsH , $\text{Cs}[\text{BH}_4]$, $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Cs}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$,
 $\text{Cs}[\text{ICl}_2]$, $\text{Cs}[\text{IBr}_2]$, $\text{Cr}[\text{BrCl}_2]$, $\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2$,
 $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_4$, $\text{CrCs}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cs}_2[\text{CoCl}_4]$ 等の無機及び有機
 セシウム化合物である。

- 15 Cu化合物としては CuF_2 , CuCl , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$,
 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, CuBr , CuBr_2 , CuI , Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
 Cu_2S , CuS , CuSO_4 , Cu_2Se , CuSe , CuSeO_4 , Cu_3N , CuN_3 ,
 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Cu_3P , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, Cu_3As ,
 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, Cu_2C_2 , CuCO_3 , $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, CuCN ,
 20 $\text{Cu}(\text{CN}_2)_2$, CuSCN , CuFe_2O_4 , CuSiF_6 , $\text{Cu}[\text{BF}_4]_2$,
 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)]\text{SO}_4$,
 $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$,
 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}$ 等の無機及び有機銅化合物である。

- 25 Eu化合物としては EuF_2 , EuF_3 , EuCl_2 , EuCl_3 ,

$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, EuBr_2 , EuBr_3 , EuI_2 , EuI_3 , EuO , Eu_2O_3 ,
 EuSO_4 , $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$,
 $[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $[\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3]$ 等の無機及び有機ユウ
 ロピウム化合物である。

- 5 Fe 化合物としては FeF_2 , FeF_3 , FeCl_2 , FeCl_3 ,
 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeBr_2 , FeBr_3 , FeI_2 ,
 FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, FeS ,
 Fe_2S_3 , FeS_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSe , Fe_2N , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$,
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Fe_2P , Fe_3P , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , FeAs ,
 10 FeAs_2 , FeAsO_4 , Fe_3C , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$,
 FeSi , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, FeMgO_4 ,
 FeMnO_4 , CoFe_2O_4 , Fe_2NiO_4 , Fe_2ZnO_4 , ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 ,
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{FeK}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)$,
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO})$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CHC}_5\text{H}_4)$ 等の無機及び有
 15 機鉄化合物である。

- Ge 化合物としては GeF_2 , GeF_4 , GeCl_2 , GeCl_4 ,
 GeBr_3 , GeBr_4 , GeI_2 , GeI_4 , GeCl_2O , GeO , GeO_2 ,
 GeS , GeS_2 , GeSe_2 , GeH_4 , $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$, $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$,
 $[\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]\text{ClO}_4$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
 20 等の無機及び有機ゲルマニウム化合物である。

- Hg 化合物としては Hg_2F_2 , HgF_2 , Hg_2Cl_2 , HgCl_3 ,
 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, Hg_2Br_2 , HgBr_2 , Hg_2I_2 , HgI_2 , Hg_4ClO_3 ,
 HgO , Hg_2S , HgS , Hg_2SO_4 , HgSO_4 , HgSe , HgTe , Hg_3N_2 ,
 $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgClNH_2 , Hg_3PO_4 ,
 25 $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$,

HgCO_3 , $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgCrO_4 , $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$,
 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, KHgI_3 , $[\text{HgCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$,
 $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{Br})_2$,
 $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{CCl}_2\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)$,
 5 $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_5)]_2$, $\text{HgCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{HgBr}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{HgI}(\text{CH}_3)$,
 $\text{HgI}(\text{CH}_2\text{I})$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$
 等の無機及び有機水銀化合物である。

In化合物としては InF_3 , InCl , InCl_3 , $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$,
 InBr , InBr_3 , InI , InI_3 , In_2O , InO , In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, InS_3 ,
 10 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, In_2Se_3 , In_2Te_3 , $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InP , InAs , InSb ,
 In_2MgO_4 , $\text{In}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3[\text{InF}_6]$, $(\text{NH}_4)_2$
 $[\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$,
 $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 等の無機及び有機インジウム化合物である。

Mn化合物としては MnF_2 , MnF_3 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$,
 15 MnBr_2 , MnI_2 , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_7 ,
 $\text{MnO}(\text{OH})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnS , MnS_2 , MnSO_3 , MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$,
 MnSe , MnTe , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnP , $\text{Mn}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
 MnHPO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnPO_4 , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, MnAs , Mn_3C ,
 MnCO_3 , MnSi , MnSiO_3 , Fe_2MnO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)$,
 20 $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$, $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$,
 $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)]$, $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$,
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{MnBr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_5$,
 $\text{MnH}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_5)$, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Mn}(\text{N}_2)$
 $(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等の無機及び有機マンガン化合
 25 物である。

Mo化合物としては MoF_3 , MoF_5 , MoF_6 , MoCl_2 , MoCl_3 ,
 MoCl_4 , MoCl_5 , MoBr_2 , MoBr_3 , MoBr_4 , MoI_2 , MoCl_3O ,
 $\text{Mo}_2\text{Cl}_5\text{O}_3$, MoCl_4O , MoCl_2O_2 , MoO_2 , MoO_3 , $\text{MoO}(\text{OH})_3$,
 MoS_2 , MoS_3 , MoS_4 , MoSe_2 , MoTe_2 , Mo_2C , MoC , MoSi_2 ,
 5 Mo_2B , MoB , MoB_2 , $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 等の無機及び有機モリ
 ブデン化合物である。

Nb化合物としては NbF_5 , NbCl_5 , NbCl_3O , NbBr_5 , NbI_5 ,
 NbO , NbO_2 , NbO_5 , NbN , NbC , NbB_2 , NbH , $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$,
 $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{NbF}_5\text{O}]$, $\text{Na}[\text{Nb}(\text{CO})_6]$,
 10 $\text{Nb}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{NbCl}_2(\text{CH}_3)_3$, $\text{NbCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等の無機及
 び有機ニオブ化合物である。

Ni化合物としては NiF_2 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, NiBr_2 ,
 NiI_2 , NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiS , NiS_4 , NiSO_4 , NiSe , NiSeO_4 ,
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Ni_2P , $\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_2$, NiAs , NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$,
 15 $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, NiB , $\text{Ni}[\text{BF}_4]_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,
 NiC_2O_4 , NH_4NiCl_3 , $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$,
 NiFe_2O_4 , $\text{K}_2[\text{NiF}_4]$, $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,
 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2]$,
 $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$,
 20 $\text{Ni}\{(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\}_4$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)\{(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\}_2]$,
 $\text{NiCl}_2\{(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\}$, $\text{NiCl}_2\{(\text{PC}_6\text{H}_5)_3\}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$,
 $\text{Ni}(\text{CO})_2\{(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\}_2$, $\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\{(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\}_2$,
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_2$,
 $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_4$, $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $[\text{NiBr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,
 25 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{NiCl}(\text{C}_5\text{H}_5)$

{ $(P(C_6H_5)_3)$ } 等の無機及び有機ニッケル化合物である。

Np化合物としては NpF_3 , NpF_4 , $NpCl_3$, $NpCl_4$, $NpBr_3$, NpI_3 , NpO_2 , Np_2O_3 , NpH_2 , NpH_3 等のネプテニウム化合物である。

- 5 Pa化合物としては PaF_4 , PaF_5 , $PaCl_4$, $PaCl_5$, $PaBr_5$, PaI_4 , PaI_5 , PaO_2 , Pa_2O_5 等のプロトアクチニウム化合物である。

- Pb化合物としては PbF_2 , PbF_4 , $PbCl_2$, $PbCl_4$, $Pb(ClO_4)_2$, $PbBr_2$, PbI_2 , PbO , Pb_2O_3 , PbO_2 ,
10 $Pb_3O_2(OH)_2$, $PbCl_2 \cdot PbO$, PbS , $PbSO_3$, $PbSO_4$, $Pb(HSO_4)_2$, $Pb(SO_4)_2$, $Pb_2O(SO_4)$, $PbSe$, $PbSeO_4$, $PbTe$, $Pb(N_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(PH_2O_2)_2$, $PbPHO_3$, $PbHPO_4$ 等の無機及び有機鉛化合物である。

- Po化合物としては $PoCl_2$, $PoCl_4$, $PoBr_2$, PoI_4 , PoO_2 ,
15 $Po(SO_4)_2$, 等のポロニウム化合物である。

Pr化合物としては PrF_3 , $PrCl_3$, $PrBr_3$, PrI_3 , Pr_2O_3 , PrO_2 , Pr_2S_3 , $Pr_2(SO_4)_3$, $Pr(NO_3)_3$, PrC_2 , $Pr_2(CO_3)_3$, $Pr(CH_3COO)_3$, $Pr_2(C_2O_4)_3$, $[Pr(C_5H_7O_2)_3]$, $NHPr(SO_4)_2$ 等のプラセオジウムの無機及び有機化合物である。

- 20 Rb化合物としては RbF , $RbCl$, $RbClO_3$, $RbClO_4$, $RbBr$, $RbBr_3$, RbI , RbI_3 , $RbIO_3$, Rb_2O , Rb_2O_2 , RbO_2 , Rb_2O_3 , Rb_2O_3 , $RbOH$, Rb_2S , $RbSO_4$, $RbNO_3$, Rb_2CO_3 , $Rb[BF_4]$, RbH , $RbCH_3COO$, $Rb[ICl_2]$, $AlRb(SO_4)_2$ 等の無機及び有機ルビジウム化合物である。

- 25 Re化合物としては ReF_4 , ReF_6 , ReF_7 , $ReCl_3$, $ReCl_4$,

ReCl_5 , ReBr_3 , ReCl_4O , ReClO_3 , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_7 ,
 ReS_2 , Re_2S_7 , $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{ReCl}_5\text{O}]$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$,
 $\text{ReCl}(\text{CO})_5$, $\text{Re}_2(\text{CH})(\text{CO})_5$, $\text{ReH}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$,
 $\text{Re}(\text{N}_2)(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{ReH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Na}[\text{ReH}_9]$ 等の無機及び
5 有機レニウム化合物である。

Sb 化合物としては SbF_3 , SbF_5 , SbCl_3 , SbCl_5 , SbBr_3 ,
 SbI_3 , SbI_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , $\text{SbO}_2(\text{Sb}_2\text{O}_4)$, $\text{Sb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$,
 Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , SbH_3 ,
 $(\text{NH}_4)_2[\text{SbF}_5]$, $\text{H}[\text{SbF}_6]$, $\text{K}[\text{SbF}_6]$, $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$,
10 $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, GaSb , $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 等のアンチモン化合物である。

Se 化合物としては SeF_4 , SeF_6 , Se_2Cl_2 , SeCl_4 , Se_2Br_2 ,
 SeBr_4 , SeI_4 , SeOF_2 , SeOCl_2 , SeOBr_2 , SeO_2 , SeO_3 , SeS ,
 SeS_2 , SeSO_3 , Se_4N_4 , H_2Se , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 等のセレン
15 化合物である。

Sm 化合物としては SmF_2 , SmF_3 , SmCl_2 , SmCl_3 ,
 SmBr_2 , SmBr_3 , SmI_2 , SmI_3 , SmO_3 , Sm_2S_3 , $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$,
 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_7\text{C}_2)_3]_7$, $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$
等のサマリウム化合物である。

Sn 化合物としては SnF_2 , SnF_4 , SnCl_2 , SnCl_4 , SnBr_2 ,
 SnBr_4 , SnI_2 , SnI_4 , SnO , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnO_2 , SnS , SnS_2 ,
 SnSO_4 , $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, SnSe , SnTe , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
 SnHPO_4 , SnH_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{F}_5]$,
 $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$, $\text{K}_2[\text{SnF}_6]$, $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$,
25 $\text{K}_2[\text{SnBr}_6]$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SnCl}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$,

$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2\text{O}$,
 $[\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{SnH}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 等の無機
及び有機スズ化合物である。

Ta化合物としては TaF_5 , TaCl_2 , TaCl_5 , TaBr_4 , TaBr_5 ,
5 TaI_4 , TaO_2 , Ta_2O_5 , TaS_2 , TaN , Ta_3N_5 , TaC , TaB_2 ,
 $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{Na}_3[\text{TaF}_8]$, $\text{Na}(\text{Ta}(\text{CO})_6)$, $\text{Ta}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)$,
 $\text{TaCl}_2(\text{CH}_3)_3$, $\text{TaCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{TaH}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等のタンタル
化合物である。

Te化合物としては TeF_4 , TeF_6 , TeCl_2 , TeCl_4 , TeBr_2 ,
10 TeBr_4 , TeI_4 , TeO_2 , TeO_3 , H_2Te , H_2TeO_3 , H_6TeO_6 等の
テルル化合物である。

Th化合物としては ThF_4 , ThCl_4 , $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$, ThBr_4 ,
 ThI_4 , ThO_2 , ThS_2 , $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, Th_3N_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$,
 $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$, ThC_2 , ThB_4 , ThB_6 , $\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,
15 $\text{K}_2[\text{ThF}_6]$, $\text{K}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, $[\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$, $\text{Th}(\text{C}_5\text{H})_4$ 等の
トリウム化合物である。

Ti化合物としては TiF_3 , TiF_4 , TiCl_2 , TiCl_3 , TiBr_2 ,
 TiBr_3 , TiBr_4 , TiI_2 , TiI_4 , TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , H_2TiO_3 , H_4TiO_4 ,
 TiCl_2O , TiS_2 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiOSO_4 , TiSe_2 ,
20 TiN , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, TiC , TiSi_2 , TiB , TiB_2 , TiH_2 , $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$,
 $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$,
 $[\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, $\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,
 $\text{TiCl}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$,
 $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$, $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等のチタン化合物である。

25 Tl化合物としては TiF , TiF_3 , TiCl , TiCl_3 , TiCl_4 ,

TlBr , TlBr_3 , TlI , TlI_3 , Tl_2O , Tl_2O_3 , TlOH , Tl_2S , Tl_2S_3 ,
 Tl_2SO_4 , $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, Tl_2Se , TlN_3 , TlNO_3 , $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$,
 Tl_3PO_4 , Tl_2CO_3 , TlCN , TlSCN , $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$,
 $\text{AlTl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3[\text{TlCl}_6]$, $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$
 5 等のタリウム化合物である。

U 化合物としては、 UF_3 , UF_4 , UF_6 , UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 ,
 UCl_6 , UBr_3 , UBr_4 , UI_4 , UO_2 , U_3O_8 , UO_3 , UO_4 , UO_2Cl_2 ,
 UO_2Br_2 , UO_2I_2 , $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
 $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4$, U_2S_3 , US_2 , UO_2S , $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, UC , UC_2 , UB_2 ,
 10 UH_3 , $\text{UO}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{K}_2[\text{UF}_6]$, $\text{K}[\text{UF}_6]$,
 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$, $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$,
 $\text{U}(\text{C}_5\text{O}_5)_4$, $\text{U}(\text{C}_8\text{O}_8)_4$ 等のウラン化合物である。

V 化合物としては VF_3 , VF_4 , VF_5 , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 ,
 VBr_2 , VBr_3 , VI_2 , VI_3 , VO , V_2O_3 , VO_2 , O_2O_5 , VF_2O , VF_3O ,
 15 VClO , VCl_2O , VCl_3O , VClO_2 , VBrO , VBr_2O , VBr_3O , VS ,
 V_2S_3 , V_2S_5 , VSO_4 , $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, VOSO_4 , VN , VC , V_2Si ,
 VSi_2 , $\text{V}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{KV}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $(\text{NH}_4)_2$
 $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$,
 $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$, $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{V}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{O}_5)$, $\text{V}(\text{C}_5\text{O}_5)_2$,
 20 $\text{VCl}(\text{C}_5\text{O}_5)_2$, $\text{V}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{O}_5)_2$, $\text{VCl}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2$, $\text{V}(\text{C}_6\text{O}_6)_2$ 等の
 バナジウム化合物である。

W 化合物としては WF_6 , WCl_2 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 , WBr_5 ,
 WBr_6 , Wl_2 , Wl_4 , WO_2 , WO_3 , WF_4O , WCl_4O ,
 WBr_4O , WCl_2O_2 , WS_2 , WS_3 , W_2C , WC , WSi_2 ,
 25 W_2B , WB , WB_2 , W_2B_5 , $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$, $\text{K}_3[\text{W}_2(\text{CN})_8]$,

$K_4[W(CN)_8]$, $W(CO)_6$, $W_2(CO)_6(C_5O_5)_2$,
 $W(CH_3)(CO)_3(C_5O_5)$, $WCl_2(C_5H_5)_2$, $WH_2(C_5H_5)_2$,
 $W(CH_3)_6$, $Na_{10}W_{12}O_{41}$, $K_{10}[W_{12}O_{42}H_2]$, $(NH_4)_{10}[W_{12}O_{42}H_2]$,
 $K_6[H_2W_{12}O_{40}]$, $Na_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_3[PW_{12}O_{40}]$,
 5 $H_4[SiW_{12}O_{40}]$, $K_4[SiW_{12}O_{40}]$, 等のタングステン化合物
 である。

Yb化合物としては YbF_2 , YbF_3 , $YbCl_2$, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$,
 $YbBr_2$, $YbBr_3$, YbI_2 , YbI_3 , YbO_3 , $Yb_2(SO_4)_3$, $Yb(NO_3)_3$,
 $Yb(CH_3COO)_3$, $Yb_2(C_2O_4)_3$ 等のイッテルビウム化合物で
 10 ある。

Zr化合物としては ZrF_3 , ZrF_4 , $ZrCl_3$, $ZrCl_3$, $ZrCl_4$,
 $ZrBr_3$, $ZrBr_4$, ZrI_3 , ZrI_4 , ZrO_2 , $ZrCl_2O$, ZrS_2 ,
 $Zr(SO_4)_2$, ZrN , $Zr(NO_3)_4$, $ZrO(NO_3)_2$, ZrC , $ZrSi_2$,
 $ZrSiO_4$, ZrB_2 , ZrH_2 , $K_2[ZrF_6]$, $Na_2[ZrF_6]$, $(NH_4)_3[ZrF_7]$,
 15 $Zr(CH_3COO)_4$, $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$, $ZrCl_2(C_5H_5)_2$, (C_5ZrHCl)
 $(C_5H_5)_2$, $Zr(CH_3)_2(C_5H_5)_2$, $ZrBr_3(C_5H_5)_2$, $Zr(CH_2C_6H_5)_4$
 等のジルコニウム化合物である。

これら金属の化合物は結晶水を含有していても、又、
 無結晶水物であっても差し支えない。

20 金属化合物として2種類以上の原子価状態を存在させ
 うる金属又はこれら金属化合物の使用量は、特に限定さ
 れることはないが、実施し易い使用量としては例えばバ
 ッチ反応では金属重量換算でベンゼン100g当り好ま
 しくは0.001～20g, 更に好ましくは0.01g～2
 25 gの範囲である。

更に、触媒成分として反応系に鉄族金属、鉄族金属化合物、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物の群から選択される、少なくとも1種を添加することが好ましい。これによりフェノールの収率、選択率が向上する。

- 5 ここでアルカリ金属とは、元素記号でLi, Na, K, Rb, Csで表される金属であり、アルカリ金属化合物とは、これらアルカリ金属の化合物のことを示す。アルカリ金属化合物を具体的に例示すれば次のとおりである。

Li化合物としてはLiF, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₃, LiClO₄,
 10 LiBrO₃, LiIO₃, Li₂O, Li₂O₂, LiOH, Li₂S, LiSH, Li₂SO₄,
 LiHSO₄, Li₃N, LiN₃, LiNO₂, LiNO₃, LiNH₂, Li₃PO₄,
 LiH₂PO₄, Li₃AsO₄, Li₂C₂, Li₂CO₃, LiHCO₃, LiSCN,
 Li(CH₃), Li(CH=CH₂), Li(i-C₃H₇), Li(n-C₄H₉),
 Li(s-C₄H₉), Li(t-C₄H₉), Li(C₆H₅), Li(BF₄), Li₂B₄O₇,
 15 Li[BH₄], Li[AlH₄], LiH, LiCH₃COO, Li₂(C₂O₄),
 Li[Cu(CH₃)₂]等のリチウム化合物、

Na化合物としてはNaF, NaHF₂, NaCl, NaClO, NaClO₂,
 NaClO₃, NaClO₄, NaBr, NaBrO₃, NaI, NaIO₃, NaIO₄,
 Na₃H₂IO₆, Na₂O, Na₂O, Na₂O₂, Na₂O₂ · 8H₂O, NaO₂,
 20 NaOH, Na₂S, NaHS, Na₂S₄, Na₂SO₃, NaHSO₃, Na₂SO₄,
 NaHSO₄, Na₂S₂O₃, Na₂S₂O₄, Na₂S₃O₅, Na₂S₃O₆, Na₂S₃O₇,
 Na₂S₃O₈, NaSO₃F, Na₂Se, Na₂SeO₃, Na₂SeO₄, Na₂Te,
 Na₂TeO₃, Na₂TeO₄, Na₂H₄TeO₆, NaN₃, Na₂N₂O₂, NaNO₂,
 NaNO₃, NaNH₂, NaPH₂O₂, NaPHO₃, NaHPO₃, Na₃PO₄,
 25 Na₂HPO₄, Na₄P₂O₆, Na₂H₂P₂O₆, Na₄P₂O₇, Na₂H₂P₂O₇,

cyclo- $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, NaAsO_2 , Na_2HASO_3 , Na_3AsO_4 ,
 NaHASO_4 , NaH_2AsO_4 , NaSbO_2 , $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, BiNaO_3 ,
 Na_2C_2 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2CS_3 , NaCN , NaOCN , NaSCN ,
 NaC_5H_5 , $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, $\text{NaC}_{10}\text{H}_{18}$, Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 ,
 5 Na_2GeO_3 , Na_2GeO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 , NaBO_2 ,
 NaBO_3 , NaAlO_2 , NaH , $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$, KNaCO_3 ,
 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2$, NaVO_3 , Na_3VO_4 , Na_3VO_4 , $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 ,
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_8 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , NaMnO_4 , NaReO_4 ,
 NaFeO_2 , NaRuO_4 , Na_2UO_4 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$,
 10 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}[\text{XeO}_6]$, $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$,
 $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{F}_5]$, $\text{Na}[\text{SnF}_6]$,
 NaPF_6 , $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{ZrF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{TaF}_8]$, $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$,
 $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$,
 $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PtI}_6]$,
 15 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$, $\text{Na}[\text{Nb}(\text{CO})_6]$, $\text{Na}[\text{Ta}(\text{CO})_6]$,
 $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$,
 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,
 $\text{Na}_3[\text{Ph}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 $\text{NH}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$, $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$,
 20 $\text{Na}_2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$, $\text{Na}_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$, $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$,
 $\text{Na}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]$, NaCH_3COO , NaC_2O_4 ,
 NaHC_2O_4 , $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$, $\text{Na}_2[\text{ReH}_9]$ 等のナトリウ
 ム化合物、

K 化合物としては KF , KHF_2 , KCl , KClO_3 , KClO_4 , KBr ,
 25 KBrO_3 , KI , KI_3 , KIO_3 , $\text{KH}(\text{IO}_3)$, KIO_4 , $\text{K}[\text{BrF}_4]$, $\text{K}[\text{BrF}_6]$,

$K[ICl_2]$, $K[ICl_4]$, $K[IBr_2]$, K_2O , K_2O_2 , K_2O_3 , KO_2 , KOH ,
 K_2S , K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , KHS , K_2SO_3 , $KHSO_3$,
 K_2SO_4 , $KHSO_4$, $3K_2S_2O_3$, $K_2S_2O_5$, $K_2S_2O_6$, $K_2S_2O_7$,
 $K_2S_2O_8$, $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6$, KSO_3F , K_2Se , K_2SeO_3 ,
5 K_2SeO_4 , K_2Te , K_2TeO_3 , K_2TeO_4 , KN_3 , KNO_2 , KNO_3 , KNH_2 ,
 KPH_2O_2 , K_2PHO_3 , $KHPHO_3$, K_3PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 ,
 $K_4P_2O_7$, $K_6(PO_3)_6$, K_2PO_3F , $KAsO_2$, K_3AsO_3 , K_3AsO_4 , K_2HASO_4 ,
 KH_2AsO_4 , K_3AsS_3 , K_3AsS_4 , $KSbO_3$, $K[Sb(OH)_6]$,
 K_3SbS_4 , K_2C_2 , K_2CO_3 , $KHCO_3$, $K_2C_2O_6$, K_2CS_3 , KCN , $KOCN$,
10 $KSCN$, $KSeCN$, $KC(C_6H_5)_3$, $KC_2(C_6H_5)$, K_2SiO_3 , $K_2Si_4O_9$,
 $K_2[Sn(OH)_6]$, K_2SnS_3 , $K_2B_4O_7$, $K_2B_5O_8$, KBO_2 , $K[BH_4]$,
 $KAlO_2$, KH , KVO_3 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, K_3CrO_8 , K_2MoO_4 ,
 K_2WO_4 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$, $KTcO_4$, $KReO_4$, K_2RuO_4 , $KRuO_4$,
 K_2OsO_4 , $K[Os(N)O_3]$, K_2UO_4 , KCH_3COO , $K_2C_2O_4$, KHC_2O_4 ,
15 $KMgCl_3$, $KMgCl(SO_4)$, $K_2Mg(SO_4)_2$, $K_2Mg_2(SO_4)_3$, $KNaCO_3$,
 $KMgH(SO_3)_2$, $K_2Co(SO_4)_2$, $K_2Ni(SO_4)_4$, $K_2Zn(SO_4)_2$,
 $KAl(SO_4)_2$, $KAl(SO_4)_2$, $KGa(SO_4)_2$, $KV(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$,
 $KMn(SO_4)_2$, $KFe(SO_4)_2$, $KRh(SO_4)_2$, $K_2[BeF_4]$, $K[BF_4]$,
 $K_2[SiF_6]$, $K_2[GeF_6]$, $K_2[SnF_6]$, $K[PF_6]$, $K[AsF_6]$, $K[SbF_6]$,
20 $K_2[TiF_6]$, $K_2[ZrF_6]$, $K_2[NbF_7]$, $K_2[NbF_5O]$, $K_2[TaF_7]$,
 $K_3[MoF_8]$, $K_2[MoF_8]$, $K_2[MnF_6]$, $K_3[FeF_6]$, $K_3[CoF_6]$,
 $K_2[NiF_4]$, $K_2[NiF_6]$, $K_2[ThF_6]$, $K_2[UF_6]$, $K[UF_6]$,
 $K_3[TlCl_6]$, $K_2[SnCl_6]$, $K_2[PbCl_6]$, $K_2[SeCl_6]$, $K_2[TeCl_6]$,
 $K_3[MoCl_6]$, $K_3[W_2Cl_9]$, $K_3[ReCl_6]$, $K_2[ReCl_5O]$, $K_2[RuCl_6]$,
25 $K_2[OsCl_6]$, $K_3[OsCl_6]$, $K_2[OsCl_4O_2]$, $K_2[RhCl_6]$,

- $K_3[IrCl_6]$, $K_2[IrCl_6]$, $K_2[PdCl_4]$, $K_2[PdCl_6]$, $K_2[PtCl_4]$,
 $K_2[PtCl_6]$, $K[AuCl_4]$, $K_2[SnBr_6]$, $K_2[PdBr_4]$, $K_2[PtBr_4]$,
 $K_2[PtBr_6]$, $K[AuBr_4]$, $K_2[PtI_6]$, $K[AuI_4]$, $K_2[CdI_4]$,
 $KHgI_3$, $K_3[Cr(CN)_6]$, $K_4[Mo(CN)_8]$, $K_4[W(CN)_8]$,
5 $K_3[W(CN)_8]$, $K_4[Mn(CN)_6]$, $K_3[Mn(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$,
 $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2[Fe(CN)_5(NO)]$, $KFe[Fe(CN)_6]$,
 $K_4[Ru(CN)_6]$, $K_4[Os(CN)_6]$, $K_3[Co(CN)_6]$, $K_3[Rh(CN)_6]$,
 $K_3[Ir(CN)_6]$, $K_2[Ni(CN)_4]$, $K_2[Pd(CN)_4]$, $K_2[Pt(CN)_4]$,
 $K_2[Ag(CN)_4]$, $K[Au(CN)_2]$, $K[Au(CN)_4]$, $K[Zn(CN)_4]$,
10 $K_2[Cd(CN)_4]$, $K[Hg(CN)_4]$, $K_3[Cr(NCS)_6]$, $K_4[Fe(NCS)_6]$,
 $K_3[Fe(NCS)_6]$, $K_2[Pt(SCN)_4]$, $K[Ag(SCN)_2]$, $K[Hg(SCN)_4]$,
 $K_3[Co(NO_2)_6]$, $K_2[Pt(OH)_6]$, $K[Au(OH)_4]$, $K_3[Al(CO)_3]$,
 $K_2[Ge(C_2O_4)_3]$, $K_2[TiO(C_2O_4)_2]$, $K_3[V(C_2O_4)_3]$,
 $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $K_3[Co(C_2O_3)]$,
15 $K_3[Ir(C_2O_4)_3]$, $K_4[Th(C_2O_4)_4]$, $K_4[Th(C_2O_4)_4]$,
 $K_4[U(C_2O_4)_4]$, $K_2[ReH_9]$, $K[Co(C_{10}H_{12}N_2O_8)]$,
 $K_2[Sb_2(L \cdot C_4H_2O_6)_2]$, $K_6[W_{12}O_{40}H_2]$, $K_{10}[W_{12}O_{42}H_2]$,
 $K_4[SiW_{12}O_{40}]$ 等のカリウム化合物

Rb化合物としては、前述のルビジウム化合物。

Cs化合物としては、前述のセシウム化合物。

上記鉄族金属化合物又はアルカリ金属化合物を使用する際に、これら化合物が結晶水を含有していても、無結晶水物であっても何れでも使用することが出来る。

又、これらの金属または金属化合物を使用する際に、これら金属もしくは金属化合物をシリカ、アルミナ、活性炭、ゼオライト等に担持させて使用しても何ら差し支えない。

10 鉄族金属、鉄族金属化合物、アルカリ金属又はアルカリ金属化合物の使用量はとくに限定されないが、例えばバッチ式反応では金属重量換算で好ましくはベンゼン 100 g 当り 0.001 ~ 20 g、更に好ましくは 0.01 ~ 2 g の範囲である。

15 本発明方法において使用される酸化剤とは、酸素分子、酸素原子、酸素イオン等を反応状態において反応系内に供給することの出来る物質である。

具体的には酸素分子、空気、希釈空気、過酸化水素、更に通常使用される有機過酸化物及び無機過酸化物が例示され、これらの1種以上を使用する。

本発明方法においては、反応系内は酸性状態であることが好ましい。この酸性状態は、一般的には反応系内に酸性物質、たとえばブレンステッド酸、ルイス酸等を添加することにより達成される。ブレンステッド酸としては例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸類、

酢酸、蟻酸、安息香酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸等のカルボン酸類、スルホン酸類、ヘテロポリ酸類、ゼオライト類、混合酸化物類等が挙げられる。又ルイス酸としては、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ゼオライト類、
5 混合金属酸化物類等が例示される。これら酸性物質のみに限定されるものではない。

本発明方法を実施するにあたり、反応系内に触媒及び反応試剤に対して不活性な、溶媒もしくは気体等を添加して、希釈した状態で行うことも可能である。具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族飽和炭化水素類、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性気体等が例示される。
10

反応温度は、特に限定されないが、好ましくは 0 ~ 400 °C、更に好ましくは 10 ~ 300 °C の範囲である。
15 反応温度が極端に低すぎると、オレフィン類及び／又は芳香族化合物（反応試剤）の転化率が低い、言い換えれば極端に反応速度が低下し、反応生成物の生産性が低下する。一方、反応温度が 400 °C 以上で実施すれば、好ましからざる副反応等が進行し副生成物の増大や、原料
20 であるオレフィン類及び／又は芳香族化合物、更に生成物であるカルボニル化合物及び／又は芳香族ヒドロキシ化合物の安定性にも好ましくなく、反応選択率の低下をもたらす経済的ではない。

反応は減圧、加圧および常圧のいずれの状態でも実施する
25 ことも可能である。反応効率（単位体積あたりの反応

効率)の観点から余りに低い圧力で実施することは好ましくない。又、反応装置等の設備的な経済性の観点から余りに高い圧力で実施することも好ましくない。通常好ましい実施圧力範囲は0.05～300気圧であり、さら
5 に好ましくは0.5～200気圧である。

又、反応は液相、気-液相または気相反応の何れの状態で実施することが可能である。更に、触媒は均一、不均一のいずれの形態でも使用することが可能である。これらの触媒は、溶液状態、二層分離状態、二液混層状態、
10 スラリー状態、固定床、移動床、流動床等の何れの方式で用いることも可能である。

本発明は通常のパッチ反応、一部の原料もしくは触媒等を連続的に供給するようなセミバッチ反応又は流通連続反応等の何れの反応方法においても実施可能である。
15 又、反応原料、酸化性物質、触媒等の各成分の添加順序及び添加方式等、特に制限されることはない。

更に、オレフィン類を逐次、その消費等に応じて数段階にわたって添加する等のセミバッチ反応形式を行うことも可能であり、これにより、フェノール等の芳香族ヒ
20 ドロキシ化合物の収率の向上がもたらされることもある。

反応時間(流通反応においては滞留時間もしくは触媒接触時間)は特に限定されないが、通常0.1秒～30時間、好ましくは0.5秒～15時間である。

反応後、反応生成物を必要であるならば、前記触媒等
25 から濾別、抽出、留去等の方法によって分離回収するこ

とができる。

目的生成物である芳香族ヒドロキシ化合物およびカルボニル化合物は上記分離回収物から溶媒抽出、蒸留、アルカリ処理、酸処理等の逐次的な処理方法等、あるいは、
5 これらを適宜に組み合わせた操作等の通常分離、精製法によって分離、精製し取得することができる。又、未反応原料（芳香族化合物、オレフィン化合物および酸化性物質）は回収して、再び反応系へリサイクルして使用することもできる。

10 バッチ式反応の場合、反応後に反応生成物を分離して回収された触媒はそのまま、またはその一部もしくは全部を再生した後、繰り返して触媒として反応に再度、使用することができる。

固定床または流動床流通連続反応法で実施する場合には、反応に供することによって、一部または総てが失活
15 もしくは活性低下した触媒は、反応を中断後再生して反応に再度使用することもできるし、又、連続的もしくは断続的に触媒の一部を拔出し、再生後、再び反応器へリサイクルして、再使用することもできる。さらに、新たな触媒を連続的または断続的に反応器へ供給することも
20 できる。移動床式流通連続反応、もしくは均一触媒流通連続反応方式で実施する際には、バッチ式反応と同様に触媒を分離、再生して再使用することができる。

〔実施例〕

25 以下、本発明方法を実施例によりさらに具体的に説明

する。

なお、各実施例及び表中に記載した生成物のヒドロキシ化合物の収率は仕込みの芳香族化合物を基準とし、カルボニル化合物の収率は仕込みオレフィンを基準として

5 算出した。

実施例 1

50 ml のハステロイ C 製オートクレーブ中にベンゼン 4.0 g, 0.1 N 塩酸 15 g, 塩化パラジウム 0.05 g、銅粉末 0.05 g を仕込んだ後、このオートクレーブ内を
10 酸素ガスで置換し、更に酸素 15 kg / cm² およびエチレン 15 kg / cm² をそれぞれ圧入した。反応温度を 50 °C とし攪拌しながら 3.0 時間反応を行った後、冷却し反応液をベンゼンにより抽出した。抽出物をガスクロマトグラフ法により分析した結果、抽出物中にフェノール、
15 p-ベンゾキノン及びアセトアルデヒドの収率が、5.6%, 1.2% 及び 9.4% で生成した。

比較例 1

エチレンを仕込まない以外は総て実施例 1 と全く同一の条件で反応を行い、同一の方法で反応液を分析した。
20 この結果、フェノールの収率は 0.2%、p-ベンゾキノンの収率は 0.1% であった。

これにより、反応系にオレフィンを添加することで、フェノールの収率が格段に向上することが分かる。

実施例 2

25 銅粉末を塩化第二銅二水和物 0.05 g に代えた以外は

総て実施例 1 と同一の条件で反応及び分析を行った。この結果、フェノールの収率は 1.1 % 及びアセトアルデヒドの収率は 18.3 % であった。さらに少量の p-ベンゾキノンが確認された。

5 実施例 3

塩化第一銅 0.05 g を更に添加した以外は総て実施例 2 と全く同一の条件、方法で反応及び分析を行った。この結果フェノールの収率は 2.3 %、アセトアルデヒドの収率は 13.6 % であった。さらに少量の p-ベンゾキノ
10 ンの生成も確認された。

実施例 4

実施例 2 における塩化第二銅二水和物を塩化第一銅 0.05 % に代えた以外は総て実施例 2 と全く同一の条件及び方法で、反応及び分析を行った。結果はフェノール
15 収率 1.8 %、アセトアルデヒド収率 10.8 % であり、さらに少量の p-ベンゾキノンの生成が確認された。

実施例 5

実施例 1 において実施した方法で、反応液の組成をベンゼン 4.0 g, 0.1 N 硫酸 20 g、硫酸パラジウム 0.25
20 g、硫酸銅（五水和物）0.26 g 及び銅粉末 0.07 g とし、さらに酸素圧 5 kg/cm² を及びエチレン 5 kg/cm² 仕込み、その他は総て実施例 1 と同様に反応を行った結果、フェノール収率 2.0 % 及びアセトアルデヒド収率 9.2 % を得た。p-ベンゾキノンの生成は殆ど確
25 認されなかった。

実施例 6

実施例 1 において実施した方法で、反応液の組成をベンゼン 4.0 g、酢酸 6 g、酢酸パラジウム 0.05 g、酢酸銅 0.04 g 及び水 0.9 g とし、さらに酸素圧 15 kg / cm²、エチレン圧 15 kg / cm² 仕込み、反応温度 180 °C、反応時間 1 時間とし、その他は実施例 1 と同一の条件で反応及び分析を行った結果、フェノール収率 6.4 % およびアセトアルデヒド収率 13.3 % を得た。さらに酢酸フェニル収率は 0.7 % であった。

10 実施例 7

実施例 1 において、触媒を硝酸パラジウム 0.05 g、硝酸第二銅（三水和物）0.05 g とし、0.1 N 塩酸を 0.1 N 硝酸に代えた以外は総て実施例 1 と同一の条件および方法で反応および分析を行った。結果はフェノール収率 5.3 %、アセトアルデヒド収率 7.1 % であり、さらに p-ベンゾキノンの収率は 2.1 % であった。

実施例 8 ~ 10

反応温度をそれぞれ 80、100 及び 150 °C とした以外は総て実施例 1 と同一の条件および方法で反応および分析を行った。結果は表 1 に示したように反応温度の上昇とともに、それぞれの生成物の収率は向上した。

〔表 1〕

		反 応 温 度		収 率 (%)		
		(°C)	フ ェ ノ ー ル	ア セ ト ア ル デ ヒ ド	p-ベ ン ゾ キ ノ ン	
5	実施例 8	80	7.4	18.5	2.8	
	実施例 9	100	9.1	21.3	3.2	
	実施例 10	150	11.9	22.6	4.9	

実施例 11 ~ 15

10 実施例 1 におけるエチレンのかわりにそれぞれ、プロ
ピレン 4.3 g、ブテン-1 4.2 g、シクロペンテン 4.
0 g、シクロヘキセン 4.0 g およびスチレン 4.0 g とし
て仕込んだ以外は総て実施例 1 と全く同一の条件および
15 方法で反応および分析を行った。結果は表 2 に掲げたよ
うにそれぞれ、良い収率でフェノールおよびカルボニル
化合物が生成した。

〔表 2〕

		収 率 (%)			
		オレフィン	フ ェ ノ ー ル	カルボニル 化合物	p-ベ ン ゾ キ ノ ン
20	実施例 11	プロピレン	5.5	10.3	1.1
	実施例 12	ブテン-1	5.3	8.8	0.9
	実施例 13	シクロペンテン	4.9	7.7	1.0
	実施例 14	シクロヘキセン	4.8	7.2	0.8
25	実施例 15	スチレン	4.6	5.3	0.7

但し、生成したカルボニル化合物はアセトン（実施例 1 1）、メチルエチルケトン（実施例 1 2）、シクロペンタノン（実施例 1 3）、シクロヘキサノン（実施例 1 4）、アセトフェノン（実施例 1 5）である。

5 実施例 1 6 ～ 2 0

実施例 1 においてベンゼンの代わりにそれぞれ、トルエン、フェノール、ナフタレン、 β -ナフトール、アニソール、及び p-キシレン各々 4 g とした以外は総て実施例 1 と全く同一の条件および方法で反応および分析を行なった。結果は表 3 に示したようにそれぞれ良い収率で生成物が得られた。

〔表 3〕

15	芳香族化合物	収 率 （ % ）		
		ヒドロキシ化合物	ジヒドロキシ化合物	CH ₃ CHO
実施例 16	トルエン	6.5	1.6	9.8
実施例 17	フェノール	（原料）	7.1	10.9
実施例 18	ナフタレン	5.0	0.7	8.6
20 実施例 19	ナフトール	（原料）	6.0	7.1
実施例 20	アニソール	5.2	1.4	9.1
実施例 21	p-キシレン	7.0	trance	9.5

実施例 2 2

実施例 1 において仕込みの酸素を酸素 9 %、窒素 9 1
25 % の混合ガス 1 0 0 k g / c m² とした以外は総て実施

例 1 と同一条件で実施した結果、フェノール、p-ベンゾキノン及びアセトアルデヒドの収率はそれぞれ、3.9%、0.7%及び5.6%であった。

実施例 2 3

5 実施例 2 2 において、反応時間を 1 時間とした以外は総て、実施例 2 2 と同一の条件で反応を実施した。この結果、フェノール、p-ベンゾキノン及びアセトアルデヒドの収率はそれぞれ、2.4%、0.3%及び4.1%であった。

10 実施例 2 4 ~ 2 5

実施例 2 3 において塩化パラジウムの代わりに、それぞれ塩化ルテニウム、塩化ロジウムを各々 0.28 mmol 仕込んだ以外は総て実施例 2 3 と同一の条件で反応を実施した。結果を表 4 に示した。

15 [表 4]

	金 属 化合物	フェノール	p-ベンゾ キノン	アセト アルデヒド
		%	%	%
実施例 24	RhCl ₃	1.9	0.2	3.2
20 実施例 25	RhCl ₃	1.3	0.1	2.2

実施例 2 6 ~ 2 9

25 実施例 2 3 において使用した銅粉末の代わりに CoCl₂, CrCl₃, SnCl₂ 及び MnCl₂ をそれぞれ 0.787 mmol 使用した以外は総て実施例 2 3 と同一の条件で反応を実施した。結果は表 5 に示したように銅以外の金属にも触媒作用が

確認された。

〔表 5〕

5	金 属 フェノール p-ベンゾ アセト			
	化合物		キノン	アルデヒド
実施例 26	CoCl ₂	0.9	0	1.2
実施例 27	CrCl ₃	0.3	0	0.2
実施例 28	SnCl ₂	0.6	0	0.8
実施例 29	MnCl ₂	1.2	0.1	2.2

10 実施例 30 ～ 33

触媒として H Y 型ゼオライトに通常の含浸法により塩化パラジウム 1 重量 % および塩化第二銅 4 重量 % 担持させ 150℃、12 時間加熱処理したものを 7 m l パイレックス製の反応管に充填し、各々 150, 175, 200, 250℃に加熱し、これにベンゼン 3.0 g / H r、プロピレン 2.5 m l / m i n.、N₂ / O₂ = 91 / 9 v o l 比ガス 50 m l / m i n. の仕込み速度で連続的に反応管に導入し、反応を 2 時間行った。反応ガスはドライアイス—メタノール冷媒で冷却、液化し分析した。

20 反応回収液中の生成物収率を表 6 に示した。

〔表 6〕

		反応温度	収 率 (%)	
		(°C)	フ ェ ノ ール	ア セ ト ン
5	実施例 30	150	0.7	4.9
	実施例 31	175	1.2	5.3
	実施例 32	200	2.0	7.8
	実施例 33	250	3.9	2.2

実施例 3 4 ~ 3 7

10 触媒を Na Y 型ゼオライトに実施例 2 2 ~ 2 5 と同一量の塩化パラジウム及び塩化第二銅を同様な方法で担持させたものを触媒として用いた以外は総て実施例 2 2 ~ 2 5 と同一の条件および方法で反応を行った。結果は表 7 に掲げた。

15 〔表 7〕

		反応温度	収 率 (%)	
		(°C)	フ ェ ノ ール	ア セ ト ン
20	実施例 34	150	0.5	3.2
	実施例 35	175	0.9	4.7
	実施例 36	200	1.3	5.6
	実施例 37	250	2.1	1.5

実施例 3 8

25 実施例 1 において更に塩化第一鉄 4 水和物 0.01 g、塩化第二鉄 0.01 g 及び塩化リチウム 0.05 g を加え、

反応温度を 1 0 0 °C とした以外は総て実施例 1 と同一条件で反応を実施した。この結果フェノール及びアセトアルデヒドの収率が、7.8 % 及び 25.8 % で生成した。p-ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

5 実施例 3 9

実施例 3 8 において実施した方法で、塩化第二鉄六水和物のみ仕込まなかった以外は総て実施例 1 と同一の条件及び方法で反応及び分析を行った。この結果、フェノール収率 7.4 %、アセトアルデヒド収率 19.4 % であつた。p-ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

10 実施例 4 0

塩化第一鉄四水和物を仕込まなかった以外は総て実施例 3 8 と全く同一の条件、方法で反応及び分析を行った。この結果フェノールの収率は 7.5 %、アセトアルデヒドの収率は 19.5 % であった。p-ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

実施例 4 1

塩化リチウムを仕込まなかった以外はすべて実施例 3 8 と全く同一の条件、方法で反応及び分析を行った。この結果フェノールの収率は 7.0 %、アセトアルデヒドの収率 16.6 % であり、p-ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

実施例 4 2

実施例 3 8 において実施した方法で、エチレンの代わりにプロピレン 8 k g / c m ² を仕込んだ以外は総て実

施例 1 と同一の条件及び方法で反応及び分析を行った結果、フェノール収率 6.6 %、アセトン収率は 22.4 % であった。p-ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

実施例 4 3

- 5 実施例 4 2 を実施した後、更にプロピレン 8 kg /
cm² を再度仕込み、反応温度を 100 °C とし、実施例
4 2 と同様にして更に、3 時間反応を続けた。この結果、
フェノール収率 10.1 % 及びアセトン収率 30.4 % を得
た。p-ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

10 実施例 4 4

- 実施例 4 3 を実施した後、更にプロピレン 8 kg /
cm² を再度仕込み、その後、実施例 4 3 と同様に反応
及び分析を実施した。この結果、フェノール収率 13.6
%、アセトン収率 37.9 % であった。p-ベンゾキノ
15 の生成は確認されなかった。

実施例 4 5

- 実施例 4 2 において実施した方法で、塩化リチウムの
み仕込まなかった以外は総て実施例 4 2 と同一の条件、
方法で反応及び分析を行った。結果はフェノール収率
20 6.2 %、アセトン収率 20.3 % であり、p-ベンゾキノ
ンの生成しなかった。

実施例 4 6

- 実施例 3 8 におけるエチレンの代わりに、ブテン-1
を 4.2 g 仕込み、その他は総て実施例 3 8 と同一の条件、
25 方法で実施した。この結果、フェノール 6.0 %、メチル

エチルケトン 20.2%の収率であった。p-ベンゾキノ
ンの生成は確認されなかった。

実施例 47

5 実施例 38 において実施した方法で、エチレンの代わ
りにシクロヘキセン 4.0 g を仕込み、その他は総て実施
例 38 と同一の条件で実施した。この結果、フェノール
収率は 5.8% であり、シクロヘキサノン収率は 8.7% で
あった。p-ベンゾキノンの生成は認められなかった。

実施例 48 ~ 52

10 実施例 38 においてベンゼンの代わりにそれぞれ、ト
ルエン、ナフタレン、アニソール、p-キシレン、及び
 α -メチルナフタレン、各々 4 g とした以外は総て実施
例 38 と全く同一の条件および方法で反応および分析を
行なった。結果は表 8 に示したようにそれぞれ良い収率で
15 生成物が得られた。

〔表 8〕

			収 率 (%)
	芳香族化合物	ヒドロキシ化物	CH ₃ CHO
20 実施例 48	トルエン	8.2	24.9
実施例 49	ナフタレン	6.1	22.7
実施例 50	アニソール	7.2	24.2
実施例 51	p-キシレン	9.2	25.6
実施例 52	α -メチルナフタレン	8.9	26.3

25 実施例 53

実施例 3 8 において酸素の代わりに、酸素 9 %、窒素 9 1 % の混合ガス $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ を仕込んだ以外は総て実施例 3 8 と同一の条件で反応を実施した。この結果、フェノール 7. 2 %、アセトアルデヒド 2 0. 2 % の収率であった。また p - ベンゾキノンの生成は確認されな

5 かった。

実施例 5 4

実施例 5 3 において、反応時間を 1 時間とした以外は総て実施例 5 3 と同一の条件で反応を実施した。この結果、フェノール及びアセトアルデヒドの収率はそれぞれ

10 5. 4 % 及び 1 7. 7 % であった。p - ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

実施例 5 5

実施例 5 4 において 0. 1 N 塩酸を 0. 1 N 硫酸に代えた

15 以外は総て実施例 5 4 と同一の条件で反応を実施した。この結果フェノール及びアセトアルデヒドの収率はそれぞれ 4. 8 % 及び 1 8. 3 % であった。p - ベンゾキノンの生成は確認されなかった。

実施例 5 6 ~ 5 7

20 実施例 5 4 において、塩化リチウムの代わりにそれぞれ塩化ナトリウム、塩化セシウム 0. 0 5 g を添加した以外は総て実施例 5 4 と同一の条件で実施した。結果を表 9 に掲げた。各反応において p - ベンゾキノンは生成しなかった。

〔表 9〕

	金属化合物	フェノール	アセトアルデヒド
		%	%
実施例 56	NaCl	5.9	20.8
5 実施例 57	CsCl	4.7	16.5

実施例 5 8

10 実施例 5 5 において更に硫酸銅を 0.05 g 添加した以外は総て実施例 5 5 と同一の条件で反応を実施した。この結果フェノール及びアセトアルデヒドの収率はそれぞれ 5.1 % 及び 18.5 % であった。p-ベンゾキノンの生成はなかった。

実施例 5 9

15 反応温度を 150 °C とした以外は総て実施例 5 8 と同一の条件で反応を実施した。この結果フェノール、アセトアルデヒド及び p-ベンゾキノンの収率はそれぞれ 7.3 %、21.8 % 及び 0.2 % であった。

実施例 6 0

20 実施例 5 9 において、反応温度を 180 °C、硫酸を 0.1 N 酢酸に代えた以外は総て実施例 5 9 と同一の条件で実施した。この結果、フェノール及びアセトアルデヒドの収率はそれぞれ 7.0 % 及び 19.1 % であった。p-ベンゾキノンは生成しなかった。

実施例 6 1 ~ 6 4

25 触媒として H Y 型ゼオライトに通常の含浸法により塩化パラジウム 1 重量 %、塩化第二銅 4 重量 %、塩化第一

- 鉄四水和物 0.5 重量%、塩化第二鉄六水和物 0.5 重量%
 及び塩化リチウム 1 重量%を担持させ 150℃、12 時
 間加熱処理をしたものを 7 ml パイレックス製の反応管
 に充填し、各々 150、175、200、250℃に加
 5 熱し、これにベンゼン 3.0 g/Hr、水 3.9 g/Hr、
 プロピレン 2.5 ml/min、 $N_2/O_2 = 91/9$
 vol 比ガス 50 ml/min の仕込み速度で連続的に
 反応管に導入し、反応を 2 時間行った。反応ガスはドラ
 イアイス-メタノール冷媒で冷却、液化して分析した。
 10 反応回収液中の生成物収率を表 10 に示した。

〔表 10〕

		反 応 温 度 収 率 (%)		
		(℃)	フェノール	アセトン
15	実施例 61	150	1.3	8.6
	実施例 62	175	1.9	9.2
	実施例 63	200	2.7	11.9
	実施例 64	250	4.6	6.1

実施例 65～68

- 20 触媒を NaY 型ゼオライトに実施例 61～64 と同一
 量の塩化パラジウム、塩化第二銅、塩化第一鉄四水和物、
 塩化第二鉄四水和物及び塩化リチウムを同様な方法で担
 持させたものを触媒として用いた以外は総て実施例 22
 ～25 と同一の条件および方法で反応を行った。結果は
 25 表 11 に掲げた。

〔表 1 1 〕

		反 応 温 度 (℃)	収 率 (%)	
			フ ェ ノ ール	ア セ ト ン
	実施例 65	150	1.1	6.7
5	実施例 66	175	1.6	8.4
	実施例 67	200	2.3	9.8
	実施例 68	250	3.1	4.2

〔 発 明 の 効 果 〕

10 (1) 芳香族ヒドロキシ化合物およびカルボニル化合物が併産できる。

(2) 芳香族化合物を直接酸化して、芳香族ヒドロキシ化合物を効率良く製造し、オレフィン類の添加によって、これら芳香族ヒドロキシ化合物の収率を増大させることができる。

15 (3) アルデヒド、ケトン等のカルボニル化合物を高選択率かつ効率良く製造することができる。

(4) 従来の方法に比較して、フェノールを低温、低圧の温和な条件で直接酸化により製造できる。

20 (5) 工業的に重要なフェノール、アセトアルデヒドもしくはアセトンを安全上、プロセス上、経済上著しく有利に生産することができる。

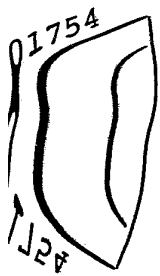
かくて本発明方法によって、工業的に著しく優れたフェノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物およびアセトン、アセトアルデヒド等のカルボニル化合物の新規な併産方法を提供することができる。

25

〔産業上の利用可能性〕

- 本発明方法によれば、芳香族ヒドロキシ化合物およびカルボニル化合物を併産でき、芳香族化合物の直接酸化により芳香族ヒドロ化合物を温和な条件下で製造でき、
- 5 また、オレフィン類を添加することにより芳香族ヒドロキシ化合物の収率を増大させることができる。従って本発明により工業的に重要な材料であるフェノール、アセトヒルデヒド、アセトンなどを安全上、プロセス上又経済上著しく有利に同時に生産することができる。

10



25

〔 請 求 の 範 囲 〕

1. 少なくとも1種の白金族金属又は白金族金属化合物及び金属化合物として2種類以上の原子価状態を存在させ
5 せうる少なくとも1種の金属又はこれらの金属の化合物からなる触媒の存在下に、オレフィン類及び芳香族化合物を酸化剤と反応させることを特徴とする、カルボニル化合物と芳香族ヒドロキシ化合物の併産法。
2. 反応系に鉄族金属、鉄族金属化合物、アルカリ金属
10 及びアルカリ金属化合物の群から選ばれる少なくとも1種を存在させる請求項1の方法。
3. 反応系内に水を存在させることを請求項1に記載の方法。
4. 反応を水を含む液相状態で行うことを請求項1に記
15 載の方法。
5. 上記芳香族化合物が6員環炭化水素化合物、炭素6員環縮合化合物又はヘテロ芳香族化合物である請求項1の方法。
6. 上記オレフィンが少くとも1個の炭素-炭素二重結
20 合を有する脂肪族、脂環式又は芳香族オレフィン類である請求項1の方法。
7. 白金族金属がパラジウム又はテルニウムである請求項1に記載の方法。
8. 金属化合物として2種類以上の原子価を有すること
25 の出来る金属が鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀又は金

である請求項 1 に記載の方法。

9. オレフィン類及びベンゼンを触媒としての銅イオン及びパラジウムの存在下に、酸化剤を用いて液相反応させて、アルデヒドとケトンを少なくとも 1 種及びフェノールを併産することを特徴とする製造方法。
10. オレフィン類及びベンゼンを触媒としての銅イオン及びパラジウムの存在下に、酸化剤を用いる液相反応であって、反応中に鉄イオン及びリチウムイオンからなる群の少なくとも 1 種を存在させることを特徴とするアルデヒドとケトンを少なくとも 1 種及びフェノールを併産する方法。
11. 酸化剤が反応系内で酸素分子、酸素原子、酸素イオンもしくは酸素ラジカルを供給できる物質である請求項 1 に記載の方法。
12. 酸化剤が酸素分子もしくは不活性物質で希釈された酸素分子である請求項 11 に記載の方法。
13. 反応系内を酸性状態とする請求項 1 に記載の方法。
14. 断続的にオレフィン類を追加挿入する請求項 1 に記載の方法。

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01754

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C07C27/10, 37/58, 37/60, 39/04, 45/34, 49/08, B01J23/40		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07C27/00-27/34, 37/00-37/88, 39/00-39/44, 45/00-45/90, 49/00-49/92, B01J23/40-23/46	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 62-292738 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), December 19, 1987 (19. 12. 87), (Family: none)	1-14
A	JP, A, 62-67038 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), March 26, 1987 (26. 03. 87), (Family: none)	1-14
A	JP, A, 61-236738 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), October 22, 1986 (22. 10. 86), (Family: none)	1-14
A	JP, A, 56-87527 (Ube Industries, Ltd.), July 16, 1981 (16. 07. 81), & US, A, 4,338,471 & GB, A, 2,066,815 & DE, A1, 3,047,102	1-14
A	JP, A, 50-142518 (Ube Industries, Ltd.), November 17, 1975 (17. 11. 75), & US, A, 4,078,006 & GB, A, 1,448,358	1-14
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
March 23, 1992 (23. 03. 92)		April 14, 1992 (14. 04. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	& DE, A1, 2,514,742 & FR, A1, 2,266,683	
A	JP, B1, 45-38044 (Imperial Chemical Industries Ltd.), December 2, 1970 (02. 12. 70), & US, A, 3,804,906 & GB, A, 1,167,732	1-14
A	JP, B1, 45-36495 (Imperial Chemical Industries Ltd.), November 20, 1970 (20. 11. 70), & US, A, 3,488,395 & DE, A1, 1,543,703 & FR, A1, 1,501,092	1-14

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE 1

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PC1/JP91/01754

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ C07C27/10, 37/58, 37/60, 39/04, 45/34, 49/08, B01J23/40		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C07C27/00-27/34, 37/00-37/88, 39/00-39/44, 45/00-45/90, 49/00-49/92, B01J23/40-23/46	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 62-292738 (出光石油化学株式会社), 19. 12月. 1987 (19. 12. 87), (ファミリーなし)	1-14
A	JP, A, 62-67038 (三井東圧化学株式会社), 26. 3月. 1987 (26. 03. 87), (ファミリーなし)	1-14
A	JP, A, 61-236738 (三井東圧化学株式会社), 22. 10月. 1986 (22. 10. 86), (ファミリーなし)	1-14
A	JP, A, 56-87527 (宇部興産株式会社), 16. 7月. 1981 (16. 07. 81), &US, A, 4,338,471 & GB, A, 2,066,815 &DE, A1, 3,047,102	1-14
A	JP, A, 50-142518 (宇部興産株式会社), 17. 11月. 1975 (17. 11. 75),	1-14
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
23. 03. 92	14.04.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 8 8 2 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	田 中 倫 子

第2ページから続く情報

(Ⅲ欄の続き)

&US, A. 4,078,006 &GB, A. 1,448,358
&DE, A1, 2,514,742 &FR, A1, 2,266,683

- | | | |
|---|---|------|
| A | JP, B1, 45-38044 (イムペリアル・ケミカル・インダストリス・リミテッド),
2.12月.1970(02.12.70),
&US, A. 3,804,906 &GB, A. 1,167,732 | 1-14 |
| A | JP, B1, 45-36495 (イムペリアル・ケミカル・インダストリス・リミテッド), | 1-14 |

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲_____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲_____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	20. 11月. 1970 (20. 11. 70), &US. A. 3,488,395 &DE. A1, 1,543,703 &FR. A1, 1,501,092	