— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (2), p.198~202)

© 1985 The Chemical Society of Japan

銀塩を触媒とするアセチレンアルコール類とカルボン酸 との反応によるエノールエステルならびに α, β -不飽和カルボニル化合物の合成

(1984年7月19日受理)

石野義夫*・平嶋恒亮

アセチレンアルコール類とカルボン酸の銀塩触媒による反応について検討した。炭酸銀がもっとも触媒活性が高いこと、また触媒量で反応は十分進行することを明らかにした。2-ブチン-1,4-ジオール誘導体やプロパルギルアルコールなどの第一級アルコールでは付加反応が起こり、エノールエステルが高収率で得られた。第二、第三級アルコールの場合ではカルボン酸の付加ののち、加水分解が起こり α, β -不飽和カルボニル化合物が収率 94~54% で得られた。これらの反応は銀イオンの三重結合に対する親電子の付加により銀錯体が中間体として生成し、反応が進むと推察した。

1 緒 言

2-ブチン-1,4-ジオール〔1〕はアセチレンとホルムアルデヒドから容易に合成し得る化合物である(式(1))¹⁾。

現在、このものは工業的に合成されており、多量に安価に供給されている。その主たる用途は還元シブテンまたは 1,4-ブタンジオールとし、ポリウレタンなどの原料として用いられているが、直接、有機合成の中間体として利用されている例はほとんどない。しかしながら、その構造からも明らかであるように、〔1〕は種々の試薬に対してきわめて活性であると考えられることから、著者らは〔1〕を出発原料としてより高付加価値を有する中間体を得るため種々検討を進め、今までに興味深い化合物の合成について報告してきた^{2)~4)}。

アセチレン結合に対するカルボン酸の付加は無触媒ではきわめて困難とされている⁵⁾。触媒を用いることにより反応し、今までに多数の報告がなされた⁶⁾。しかしながら、いずれも収率が低い

こと、複雑な操作が必要なこと、そして有毒な試薬、触媒を用いねばならないことなどのため有機合成に有用な中間体を提供する操作であるにもかかわらずそれほど有用な反応とはなっていない。また、第二、第三級のアセチレンアルコールとカルボン酸との反応については Meyer-Schuster 転位ならびに Roupe 転位⁷⁾として知られている反応があるがこの場合でも第一級アルコールとは反応しないとされている。

最近、著者らは第一級アセチレンアルコールである〔1〕ならびにその誘導体に対しカルボン酸が銀塩触媒により付加し、エノールエステルを与えることを報告した⁸⁾。第一級のアセチレンアルコールに対するカルボン酸の付加反応はいままで報告されておらず、この反応は銀塩触媒の特異性を示すものである。

本報告では銀塩を触媒とするアセチレンアルコール類とカルボン酸の反応によるエノールエステルならびに α, β -不飽和カルボニル化合物の一段階合成法に関するこれまでの結果をまとめて報告する。本反応は、第一級アルコールもしくはその誘導体の場合、式(2)のように表わすことができる。第二、第三級アルコールの場合には〔4〕または〔5〕がきわめて不安定であるため、式(8)に示すような経過をたどるものと考えられる。

[2a]: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_2\text{OAc}$, [2b]: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_2\text{OMe}$, [2c]: $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{OH}$,

[2d]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{OH}$, [2e]: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{COOMe}$, [2f]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{H}$,

[2g]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{Et}$, [2h]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$, [2i]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{C}(\text{Me})_2\text{OH}$, [2j]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_5$, [2k]: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{C}(\text{Me})(\text{Et})\text{OH}$

(2)

- 大阪市立工業研究所, 567 大阪市城東区森の宮
- 1) K. Weissmerl, H. J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chem GmbH Weinheim, Germany (1976) Chapter 6.
 - 2) Y. Ishino, I. Nishiguchi, F. Takihira, T. Hirashima, *Tetrahedron Lett.*, 21, 1527(1980).
 - 3) Y. Ishino, I. Nishiguchi, M. Kim, T. Hirashima, *Synthesis*, 1982, 740.
 - 4) Y. Ishino, K. Wakamoto, T. Hirashima, *Chem. Lett.*, 1984, 765.
 - 5) たとえば, K. Fujita, K. Yamamoto, T. Shono, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3865.
 - 6) たとえば, W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, 601, 81 (1956).

- 7) S. Swaminathan, K. V. Narayanam, *Chem. Rev.*, 71, 429(1971).

2 実 験

2.1 試 料

2-ブチン-1,4-ジオール〔1〕は市販品を再結晶して用いた。

〔1〕のアセチル化は無水酢酸により、またジメチルエーテル化は文献の方法によった⁹⁾。フェニルアセチレンアルコール類は文献の方法によりフェニルアセチレンを合成し¹⁰⁾、その後常法¹¹⁾によりフェニルエチニルマグネシウム=プロミドとしたのち、種々のカルボニル化合物と反応させることにより得た。アセチレンジカルボン酸メチルエステル、プロパルギルアルコールなど他の試薬類については市販品をそのまま用いた。

2.2 分析ならびに測定

各反応生成物はシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより単離精製しおののの収率を求めた。シリカゲルにはワコゲル C-200 を、カラムには直径 20 mm 長さ 300 mm のものを用い展開剤としてベンゼン、アセトンなどの混合溶媒を適宜用いた。

反応混合物の分析はガスクロマトグラフ装置（島津製 GC-4 BM 型）を用いた。IR スペクトルは島津製 IR-27 型を用いた。¹H-NMR スペクトルは日本電子製 JEOL-MH 100 型を用い、四塩化炭素中、テトラメチルシランを内部標準として測定した。

2.3 銀塩存在下、アセチレンアルコール類とカルボン酸の反応

以下の3例を代表例に選び、これらについて記述する。

(a) 炭酸銀触媒による 2-ブチン-1,4-ジオール=ジアセタート〔2a〕と酢酸の反応：〔2a〕(1.70 g, 10 mmol)、酢酸 10 ml を四つ口フラスコに入れ窒素気流下かきまぜつつ約 80°C にたもち炭酸銀 (0.05 g, 0.18 mmol) を約 15 分間で数度に分けて投入した。110°C で6時間反応させたのち、水を加え 100 ml のエーテルで3回抽出した。有機層を濃縮しクーゲルロールで蒸留し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより単離精製することで、1,2,4-トリアセトキシ-2-ブテン〔4a〕(R=CH₃) を収率 80% で得た。

(b) 炭酸銀触媒による 2-メチル-4-フェニル-3-ブチン-2-オール〔2i〕と酢酸の反応：〔2i〕(1.60 g, 10.0 mmol) と無水酢酸 5 ml を四つ口フラスコに入れ窒素気流下、約 80°C で30分間かきまぜたのち酢酸 10 ml を加えた。つぎに、炭酸銀 (0.10 g, 0.00036 mol) を約 20 分間で数度に分けて投入した。110°C で約 20 分反応させたのち水を加え、100 ml のエーテルで3回抽出後濃縮し、クーゲルロールで蒸留し、シリカゲルカラムにより単離精製することで 3-メチル-1-フェニル-2-ブテン-1-オン〔6i〕を収率 88% で得た。

(c) 硫酸触媒による〔2i〕と酢酸の反応 (Meyer-Schuster 転位)：〔2i〕(1.60 g, 10.0 mmol) と酢酸 10 ml、さらに濃硫酸 0.20 g を入れ 110°C で1時間かきまぜたのち、水を加えエーテル抽出した後濃縮し、クーゲルロールで蒸留後シリカゲルカラムにより単離精製することで 2-メチル-4-フェニル-1-ブテン-3-

イン〔7〕を収率 28% で、さらに 3-メチル-1-フェニル-2-ブテン-1-オン〔6i〕を収率 11% で得た。

3 結果および考察

〔2a〕と酢酸との反応により〔4a〕(R=CH₃) を与える反応を標準として選び、各種金属塩の触媒効果を比較した結果を表1に示した。表からも明らかであるように無触媒では〔4a〕(R=CH₃) はまったく得られず原料の回収となった。また、アセチレン結合に対する求核的付加反応の触媒としてもっとも一般的に使われる酢酸水銀(II)や銅(I)塩¹²⁾では〔4a〕(R=CH₃) の収率はきわめて低いものであった。銀塩はいずれも触媒活性を示したが炭酸銀がそのうち最高の活性を示している。硫酸銀ではほとんど触媒能はみられなかった。

用いる触媒の量は〔1〕を 0.01 mol に対して炭酸銀 0.05 g (1.8 mol%) で満足しうる収率が得られることが明らかになった。触媒を多量に用いた場合、反応時間の短縮は可能であったがタール状生成物が増加し〔4a〕(R=CH₃) の収率は若干低下した。

炭酸銀を触媒 (アセチレンアルコール基準で 2~3 mol%) として用い、他の一連のアセチレンアルコールとカルボン酸との反応を行なった。その結果を表2に示した。得られた化合物のスペクトルデータは文献に記載のないものだけを文末に一括して示した。

表2からも明らかであるように、2-ブチン-1,4-ジオール誘導体〔2a,b〕については種々のカルボン酸と円滑に反応し、それぞれ対応するエノールエステル〔4〕が好収率で得られた。しかしながら、それらの加水分解生成物と考えられる〔5〕ならびに〔6〕は検出できなかった。

電子求引基をもち親電子的付加反応を受けにくいと考えられるアセチレンジカルボン酸エステル〔2e〕においても、本触媒によりエノールエステル化を受け〔4e〕を与えた。プロパルギルアルコール〔2c〕やフェニルプロパルギルアルコール〔2d〕などの第一級モノアルコールにおいても対応するエノールエステル〔4c〕、

Table 1 Catalytic activity of a variety of metal salts in the reaction of〔2a〕with AcOH

Run	Catalyzer	Amount (g) ^{a)}	Yield of〔4a〕 (R=CH ₃) (%) ^{b)}
1	None	—	0
2	Hg(OAc) ₂	0.50(15.7)	26
3	CuCl	0.50 (5.5)	0
4	AgOAc	0.05 (3.0)	53
5	AgNO ₃	0.05 (2.9)	49
6	Ag ₂ SO ₄	0.50(16.0)	3
7	Ag ₂ CO ₃	0.01 (0.4)	65
8	Ag ₂ CO ₃	0.05 (1.8)	80
9	Ag ₂ CO ₃	0.10 (3.6)	73
10	Ag ₂ CO ₃	0.50(18.1)	72

a) The values in the parentheses show mole percents of each metal salts based on〔1a〕.

b) Isolated yield.

8) Y. Ishino, I. Nishiguchi, S. Nakano, T. Hirashima, *Chem. Lett.*, 1981, 641.

9) G. F. Hennion, F. P. Kupiechi, *J. Org. Chem.*, 18, 1601(1953).

10) 堀 勇治, 西村俊八, 永野義彰, 谷口 宏, 有合化, 31, 777(1973).

11) 日本化学会編, “実験化学講座 20 巻”, 丸善 (1956) p.111.

12) S. Patai, “The Chemistry of the Carbon-carbon Triple Bond”, John Wiley & Sons, London (1978) Chapter 7.

Table 2 The catalytic reaction of acetylenic alcohols with carboxylic acids

Entry NO.	Alkynes [2]	Carboxylic acid [3] RCOOH	Yield (%) ^{a)}			Stereoisomeric ratio (E/Z)
			[4]	[5]	[6]	
1	AcOCH ₂ C≡CCH ₂ OAc	[2 a]	[3] (R=CH ₃)	80		8/2
2	AcOCH ₂ C≡CCH ₂ OAc	[2]	[3] (R=C ₂ H ₅)	83 ^{d)}		8/2
3	AcOOH ₂ C≡CCH ₂ OAc	[2]	[3] (R=C ₃ H ₇)	94 ^{e)}		7/3
4	AcOCH ₂ C≡CCH ₂ OAc	[2]	[3] (R=Ph)	53 ^{f)}		6/4
5	MeOCH ₂ C≡CCH ₂ OMe	[2 b]	[3] (R=CH ₃)	49		9/1
6	MeOCH ₂ C≡CCH ₂ OMe	[2 b]	[3] (R=C ₂ H ₅)	55 ^{d)}		9/1
7	MeOCH ₂ C≡CCH ₂ OMe	[2 b]	[3] (R=Ph)	69 ^{f)}		9/1
8	HC≡CCH ₂ OH	[2 c]	[3] (R=CH ₃)	63 ^{d)}		6/4
9	PhC≡CCH ₂ OH	[2 d]	[3] (R=CH ₃)	68 ^{b)}	13 ^{b)}	9/1
10	MeOOC≡CCOOMe	[2 e]	[3] (R=CH ₃)	60		9/1
11	PhC≡CH	[2 f]	[3] (R=CH ₃)	28	23	
12	PhC≡CEt	[2 g]	[3] (R=CH ₃)		60	
13	PhC≡CCH(Me)OH	[2 h]	[3] (R=CH ₃)		12	80
14	PhC≡CC(Me) ₂ OH	[2 i]	[3] (R=CH ₃)			88
15	PhC≡CC(OH)(CH ₂) ₅	[2 j]	[3] (R=CH ₃)			54
16	PhC≡CC(Me)(Et)OH	[2 k]	[3] (R=CH ₃)			94 ^{d)}

a) The isomeric mixture.

b) Based on the consumed starting acetylene (conversion: 49%).

c) Isolated yield.

d) [4 a] (R=C₂H₅).

e) [4 a] (R=n-C₃H₇).

f) [4 a] (R=Ph).

[4 d] が好収率で得られた。さらに、ヒドロキシル基をもたないアセチレン化合物 [2 f], [2 g] では収率は若干低いものの [4] ならびに [5] が得られた。これらのことは本触媒の特異性ならびに一般性を示すものであろう。

第二、第三級アルコールに関する同様の実験では、[4] はまったくえられず [5] ならびに α, β-不飽和カルボニル化合物 [6] が得られた。[5], [6] は [4] の加水分解生成物と考えることができる。この結果は、第一級アルコールの場合との大きな相違を示している。

[2 c], [2 d], [2 f] が [4] を与える反応ではカルボキシル基の入る位置による異性体があり (式(3)~(5)) その選択性は興味深い問題である。その結果は式に示しているように anti-Markownikov 型と Markownikov 型のものと比がすべての例において 2:1 となっており若干の位置選択性を示している。末端アセチレン結合に対するカルボン酸の付加反応において、水銀(II)塩を触媒として用いる反応では Markownikov 型のみの付加が起こることが知られているが¹³⁾ anti-型の付加が優先した例はいままでに知られていない。

対称アセチレン誘導体 [2 a], [2 b], および [2 e] の反応においては E ならびに Z 体に基づく異性体が生成すると予想される (式(6))。生成物のガスクロマトグラム、および NMR スペクトルはそれぞれ E, Z 異性体の混合物であることを示し、その比¹⁴⁾ は表 2 に示すように偏った値となった。エノールエステルのアセトキシル基に対するビニルプロトンの化学シフトは通常 cis 体が trans 体よりも約 0.2~0.3 ppm 低磁場側に現われると報告されている¹⁵⁾。しかしながら、これらの化合物で観察された化学シフ

[2c]

1:2

[2d]

1:2

[2f]

1:2

トの差はたかだか 0.05~0.10 ppm で、E 体、Z 体の帰属を確定することはできなかった¹⁶⁾。

第三級アルコールにおいては [6] を与える反応として Meyer-Schuster 転位が知られている。本触媒の特色をより鮮明にするため [2] と酢酸の反応における各種触媒の比較を試みた。その結果を表 3 に示した。本反応系で銀塩を用いない場合 [6 i] はほとんど得られず脱水した生成物 [7] が得られた。[7] に銀塩を加えても [6 i] を与えることはなかった。Entry No. 3~5 は転位触媒としてよく使われる系の代表的なものであるが [6 i] の収率はきわめて低いものであった。

13) P. F. Hudrlik, A. M. Hudrlik, *J. Org. Chem.*, **38**, 4254(1973).

14) ガスクロマトグラフィーならびに NMR スペクトルから求めた。

15) H. O. House, V. Kramar, *J. Org. Chem.*, **28**, 3362 (1963)

16) かすかに低磁場側に現われる成分が主生成成分であった。

Table 3 The reaction of [2i] with acetic acid in the presence of catalyst

Entry No.	Reagent	Yield (%)	
		[6i]	[7]
1	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{AcOH} + (\text{AcO})_2\text{O}$	88	0
2	$\text{AcOH} + (\text{AcO})_2\text{O}$	Trace	92
3	$\text{AcOH} + \text{H}_2\text{SO}_4^{\text{a)}$	11	28
4	90% $\text{HCOOH}^{\text{b)}$	12	16
5	90% $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4^{\text{c)}$	7	Trace

a) AcOH 10 ml, conc H_2SO_4 0.2 ml, 110°C for 1h.b) 90% HCOOH 10 ml, refl. temp. for 6 h.c) 90% HCOOH 10 ml, conc H_2SO_4 0.6 ml for 6 h.

以上銀塩を触媒とするアセチレンアルコール類とカルボン酸の反応について述べてきたが、その反応経路について簡単に考察する。すなわち反応は大きく分けて二つの過程から構成されていると考えることができる。第一段階はカルボン酸の銀塩触媒によるアセチレンアルコールへの付加反応である(式(7))。水銀(II)やタリウム(III)塩とアセチレン化合物との反応においてそれらの σ -錯体¹⁷⁾が単離されている。銀塩の場合水銀(II)やタリウム(III)塩ほど安定でなく、すぐにプロトン化され[4]を生成すると同時に銀イオンが再生されるため、触媒能を示すのであろう。第二段階はよく知られた酸触媒による過程である(式(8))¹⁸⁾。第三級アルコールに対する付加反応で、[4]を検出することができず[6]のみを与えている。これは[4]が反応系ではきわめて不安定で、ただちに[6]に変化するためと考えられる。

4 結 論

アセチレンアルコールとカルボン酸が銀塩の触媒により円滑に反応することを見いだした。第一級アルコールではエノールエステルが高収率で得られた。これは第一級アルコールに対する初めての反応例である。第二、第三級アルコールでは α, β -不飽和カルボニル化合物が得られた。これらの反応は銀錯体を中間体とし

て反応が進むと推察した。

5 スペクトルデータ

質量スペクトルによる分子量測定の結果、すべての化合物について計算値と測定値は一致した。また、元素分析の結果、測定値(%)はつぎの範囲内で計算値(%)と一致した。C; ± 0.30 , H; ± 0.20 。各測定値の単位はつぎのとおりである。

NMR: δ (ppm); IR: cm^{-1} ; bp: $^\circ\text{C}/\text{mmHg}$ 。[4a] ($\text{R}=\text{CH}_3$): 5.72 (t, $J=6.4$ Hz, 1 H), 4.70 (m, 4 H), 2.14 (m, 9 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1740, bp 160/27。[4a] ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$): 5.70 (t, $J=6.4$ Hz, 1 H), 4.69 (m, 4 H), 2.43 (m, 2 H), 2.08 (m, 6 H), 1.17 (t, $J=7.6$ Hz, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1740, bp 118/3。[4a] ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$): 5.69 (t, $J=8$ Hz, 1 H), 4.72 (m, 4 H), 2.49 (t, $J=8.4$ Hz, 2 H), 2.13 (m, 6 H), 1.77 (m, 2 H), 1.04 (t, $J=6.4$ Hz, 3 H)。[4a] ($\text{R}=\text{Ph}$): 7.60 (m, 5H), 5.57 (t, $J=7.8$ Hz, 1 H), 4.55 (m, 4 H), 1.96 (m, 6 H)。[4b] ($\text{R}=\text{CH}_3$): 5.48 (t, $J=6.2$ Hz, 1 H), 3.91 (m, 4 H), 3.33 (s, 3 H), 3.25 (s, 3 H), 2.13 (s, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750。[4b] ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$): 5.28 (t, $J=7.2$ Hz, 1 H), 3.82 (m, 4 H), 3.19 (s, 3 H), 3.04 (s, 3 H), 2.36 (q, $J=7.8$ Hz, 2 H), 1.12 (t, $J=7.8$ Hz, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1748, bp 118~120/28。[4b] ($\text{R}=\text{Ph}$): 7.82 (m, 5 H), 5.62 (t, $J=6.5$ Hz, 1 H), 4.06 (m, 4 H), 3.34 (s, 3 H), 3.23 (s, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1740。[4c]*: 7.24 (d, $J=6.4$ Hz), 5.07 (m), 4.74 (m), 4.64 (d, $J=6.4$ Hz), 2.04 (m), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750, 1730。[4d]*: 7.78 (m), 6.28 (s), 5.98 (t, $J=7.6$ Hz), 4.78 (s), 4.68 (d, $J=7.2$ Hz), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1725, 1700。

[4e]: 6.83 (s, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 2.31 (s, 3 H)。

[4f]*: 7.30 (m, 6 H), 5.58 (d, $J=7.2$ Hz, 1 H), 2.16 (s, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1710。[5d]: 7.78 (m, 5 H), 4.40 (t, $J=6.4$ Hz, 2 H), 3.20 (t, $J=6.4$ Hz, 2 H), 1.92 (s, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1690, 1640。[5h]: 7.70 (m, 5 H), 5.33 (q, $J=6.8$ Hz, 1 H), 3.10 (m, 2 H), 1.95 (s, 3 H), 1.30 (d, $J=6.4$ Hz, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1739, 1692。[6h]: 7.64 (m, 5 H), 6.93 (m, 2 H), 1.92 (d, $J=5.2$ Hz, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1665。[6i]: 7.67 (m, 5 H), 6.73 (m, 1 H), 2.18 (s, 3 H), 1.94 (s, 3 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1640。[6j]: 7.72 (m, 5 H), 5.60 (s, 1 H), 1.95 (m, 10 H), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1640。[6k]*: 7.78 (m), 6.79 (s), 3.61 (d, $J=7.2$ Hz), 2.64 (q, $J=7.6$ Hz), 1.99 (m), 1.14 (t, $J=7.6$ Hz), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1650, 1635。

[7]: 7.36 (m, 5 H), 6.20 (s, 1 H), 1.93 (m, 8 H), 8:7.30 (m, 5 H), 5.31 (m, 2 H), 1.99 (s, 3 H)。

*印は異性体の混合物。

- 17) たとえば, S. Uemura, H. Miyoshi, K. Sohma, M. Okano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 548.
 [18) A. J. Kresge, H. J. Chen, Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 802(1977)。

Synthesis of Enol Esters and α, β -Unsaturated Ketones by
the Silver-Catalyzed Reaction of Acetylenic Compounds
with Carboxylic Acids

Yoshio ISHINO* and Tsuneaki HIRASHIMA

*Osaka Municipal Technical Research Institute ; Morinomiya,
Joto-ku, Osaka-shi 530 Japan*

A variety of enol esters were prepared by the silver salt-catalyzed reaction of various acetylenic alcohols with carboxylic acids.

It was found that the reaction was efficiently catalyzed by silver salts (especially silver carbonate: Table 1). Reactions of primary acetylenic diols and phenylpropargylic alcohols with carboxylic acids such as acetic acid and benzoic acid gave the corresponding enol esters in 49~94% yield (Table 2). Reactions of secondary and tertiary acetylenic alcohols with acetic acid gave ketones and α, β -unsaturated ketones in 60~90% yield (Table 2).

We assumed that these reactions would be promoted by the initial electrophilic addition of silver cation to the ethynyl bond and then enol esters are formed by the nucleophilic attack of carboxylate anion.