

高氯酸银催化炔丙醇与酸酐反应制备烯二酮

原晔^{1*}, 段康^{1,2}, 柴多镇^{1,2}, 卜超^{1,2}, 李卫伟^{1,2}, Francis Verpoort^{1*}

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北武汉 430070;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 烯二酮类化合物是一类重要的工业原料和多功能的有机合成中间体, 在制药工程、香料加工和化学合成中有着广泛的应用. 利用高氯酸银 (AgClO_4) 催化炔丙醇与酸酐的反应, 首次合成了几种此前从未报道过的新型烯二酮类化合物. 该反应过程无需溶剂, 且具有操作简单、条件温和、绿色环保、底物普适性广等优点, 这表明了该方法在烯二酮合成领域巨大的应用潜力.

关键词: 烯二酮; 炔丙醇; 高氯酸银; 酸酐; 催化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.002

二酮类化合物是一类广泛存在于自然界的多功能化合物, 具有焦糖与奶香味, 在香料市场等方面有着巨大的应用, 如糖果和人造奶油等的增香剂、药物、除臭剂、食品、牙膏和空气清洁剂等^[1-2]. 此外, 在分析化学领域可用作显色剂, 在化学合成领域可制备高价值的精细化学品, 如许多杂环化合物等^[3-5]. 烯基取代的二酮类化合物 (以下简称烯二酮) 具有碳碳双键和两个羰基, 比一般的二酮类化合物具有更高的反应活性, 因此具有较高的衍生化应用潜质^[6].

然而, 烯二酮的合成报道较为罕见. 1987 年, Saeed Ahmad 和 Javed Iqbal 等^[7] 以醋酸酐和醛为底物, 以乙腈作为溶剂, 在 CoCl_2 的催化下常温反应 24 h, 进行偶联反应制得了烯二酮结构. 尽管这种方法可以顺利得到目标产物, 但反应仅能得到 3 种烯二酮, 反应所需时间较长, 且使用乙腈为反应溶剂, 不符合绿色化学的理念. 在 2000 年, Nenajdenko 等以多聚甲醛、醋酸等为原料, 制得了一系列包含三氟甲基的 2-亚甲基-1,3-二酮结构, 并将制得的烯二酮结构应用于了 Diels-Alder 反应中. 受到以上工作启发, 我们开发了另一种反应路线: 利用高氯酸银 (AgClO_4) 催化炔丙醇和酸酐反应制备烯二酮.

炔丙醇是一种重要的化学中间体, 广泛应用于农药、医学、化学以及建材等领域^[8]. 炔丙醇包含丰

富的官能团, 可以进行多种反应构建一系列高价值的分子骨架, 例如利用炔丙醇脱去羟基产生的碳正离子进行亲核取代反应, 该碳正离子很容易受到甲硅烷基炔^[9]、1,3-二羰基^[10-11]、酰胺^[12]、砜^[13]、烯炔^[14-15]、炔炔^[16]、甲硅烷基烯炔^[12, 17-18]、烯酮二硫缩醛^[19]、香豆素^[20] 和富电子芳烃^[21] 进攻; 或进行亲核醇反应, 目前已被广泛应用于各种杂环化合物的合成^[22-24]; 或进行重排、分解、氧化和扩环等^[25], 与 CO_2 反应制备 α -亚甲基环碳酸酯、不对称碳酸酯、 α -羟基酮、氨基甲酸酯、噁唑啉酮等结构^[26-31].

对于炔丙醇参与的反应, 催化剂的选择是关键. 银是一种过渡金属, 具有较稳定的物理化学性质. 银的最外层电子排布为 $4d^{10}5s^1$, 因此易形成各式各样的银盐, 同时能够起到 σ -或者 π -Lewis 酸的作用^[32]. 此外, 由于其结构上的 d^{10} 电子构型, 很容易对炔基的碳碳三键进行活化, 因此被视为炔基化合物反应的最佳催化剂之一^[33].

我们以 AgClO_4 为催化剂, 以炔丙醇类化合物和酸酐为底物, 在室温下反应制备了几种从未报道过的烯二酮结构. 此项工作相较于其他合成方法, 不仅底物普适性广, 操作简单, 条件温和, 且无需常规的挥发性溶剂, 因此更加符合绿色化学的理念. 这些优点表明了该方法在烯二酮合成领域巨大的应用潜力.

收稿日期: 2024-01-17; 修回日期: 2024-02-06.

基金项目: 国家自然科学基金 (No.22102127)(The National Natural Science Foundation of China(No.22102127)).

作者简介: 原晔 (1988-), 男, 博士, 高级实验师, 从事二氧化碳的捕获与催化转化研究. E-mail: fyyuanye@whut.edu.cn (Yuan Ye (1988-), male, PhD, senior technician, mainly engaged in the research of carbon dioxide capture and catalytic conversion. E-mail: fyyuanye@whut.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: fyyuanye@whut.edu.cn; francis@whut.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

若无特殊说明, 实验中的各种炔丙醇底物、酸酐底物、金属盐等试剂均购买于阿拉丁、阿法埃莎、麦克林、西格玛奥德里奇、安耐吉等公司, 无需进行进一步纯化. 实验中常用 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 CH_3COCH_3 、 CH_2Cl_2 等有机溶剂均从国药集团化学试剂有限公司购买. 柱层析分离使用的硅胶板和柱层析硅胶均购买于青岛海洋化工厂.

实验的核磁谱图及数据由 Bruker AVANCE III HD(500 MHz) 核磁共振波谱仪测试获得, 用于反应前确认反应底物、反应后表征反应产物、计算反应目标产物产率. ^1H NMR 的化学位移以四甲基甲硅烷 (TMS, δ 0) 作为参照标准, 耦合常数 J 的单位为 Hz. 其中, 图谱中单峰、双重峰、三重峰、四重峰、多重峰分别使用 s、d、t、q、m 表示. 本实验中所用的手套箱由美国 Innovation Technology 公司生产, 型号为 PL-HE-3GB.

1.2 银盐催化炔丙醇与酸酐反应生成烯二酮

以 2-甲基-3-丁炔-2-醇 (**1a**) 与丙酸酐 (**2a**) 在 AgClO_4 催化下制备 6-甲基-5-庚烯-3,4-二酮为例. 在无水无氧环境下, 依次称取 AgClO_4 (0.1 mmol, 2%, x)、丙酸酐 (25 mmol)、2-甲基-3-丁炔-2-醇 (5 mmol) 加入 15 mL 密封 Schlenk 管中, 置于 25 °C 的油浴锅中反应 12 h, 期间对 Schlenk 管进行遮光处理. 待反应结束后, 体系中过量的酸酐使用饱和碳酸氢钠的水溶液除去, 随后使用无水乙醚 (15 mL \times 3) 对反应液进行萃取, 合并有机相后使用旋转蒸发仪除去无水乙醚, 得到粗产品. 粗产品通过柱层析分离法, 洗脱液选用正己烷: 石油醚 (1:1) 进行进一步纯化, 最终得到目标产物 6-甲基-5-庚烯-3,4-二酮.

1.3 产物核磁数据

6-甲基-5-庚烯-3,4-二酮 (**3a**): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.22 (m, 1H), 2.43 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.85 (d, $J = 2.1$ Hz, 6H), 1.19 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H).

2-甲基-2-辛烯-4,5-二酮 (**3b**): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.22 (m, 1H), 2.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.84 (d, 6H), 1.68-1.64 (m, 2H), 0.96 (t, 3H).

2,7-二甲基-2-辛烯-4,5-二酮 (**3c**): ^1H NMR (500

MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.22 (m, 1H), 2.26 (d, 2H), 2.12-2.10 (m, 1H), 1.84 (d, 6H), 1.00-0.96 (m, 6H).

2-甲基-2-十二烯-4,5-二酮 (**3d**): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.22 (m, 1H), 2.37 (t, 2H), 1.83 (d, 6H), 1.66-1.62 (m, 2H), 1.35-1.23 (m, 8H), 0.88 (t, 3H).

5-甲基-4-己烯-2,3-二酮 (**3e**): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.28 - 7.15 (m, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.85 (s, 6H).

5-甲基-4-庚烯-2,3-二酮 (**3f**): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.34-7.31 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.04 (m, 2H), 1.86 (s, 3H), 1.04 (t, 3H).

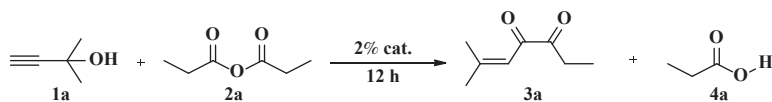
1-环己亚基丁烷-2,3-二酮 (**3g**): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.23-7.19 (m, 1H), 2.26-2.10 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 1.73-1.52 (m, 6H).

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

模板底物为 2-甲基-3-丁炔-2-醇 (**1a**) 和丙酸酐 (**2a**), 反应时间为 12 h, 反应温度为 25 °C, 在密封的 Schlenk 管中, 以 2%(x) 的催化剂对金属盐催化剂种类进行筛选 (表 1). 首先在无催化剂的条件下进行了一组空白实验, 结果表明在没有催化剂的条件下, **1a** 与 **2a** 不能自发进行反应 (表 1, Entry 1). 在相同条件下, 加入 AgClO_4 作为催化剂, 得到 **3a** 的产率为 64%, 酯化产率为 11%(表 1, Entry 2). 随后对其他阳离子 (Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}) 的高氯酸盐也进行了尝试, 实验结果表明, 除 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 能以 30% 的产率得到 **3a** 外, 其他金属盐均得不到目标产物, 并且生成了大量的酯化产物 (表 1, Entry 3-10), 这证实了银离子对目标反应的催化效果最佳. 最后, 以银离子为阳离子, 分别采用 I^- 、 OAc^- 、 OTf^- 作为阴离子, 发现 AgI 、 AgOAc 催化下的反应没有产率, 但 AgOTf 与离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$) 组成的催化体系能够得到 42% 的产率, 说明 OTf^- 离子对该反应也具有一定的催化活性 (表 1, Entry 11-13). 但是, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 对该反应没有表现出催化活性 (表 1, Entry 14), 结合 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 能够独立催化反应的实验结果, 可以推断出 OTf^- 的催化活性低于 ClO_4^- . 综上所述, 该反应的最优催化剂被确定为 AgClO_4 .

在确定反应的最佳催化剂为 AgClO_4 后, 以 **1a** 与 **2a** 为模板底物、反应 12 h 的条件下, 在 Schlenk

表 1 金属盐的筛选^aTable 1 Screening of metal salts^a

Entry	Metal salts	3a Yield /% ^b	Esterification yield /% ^c
1	—	—	—
2	AgClO ₄	64	11
3	Cu(ClO ₄) ₂	30	57
4	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	—	87
5	Fe(ClO ₄) ₃ ·xH ₂ O	—	75
6	Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	—	95
7	Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	—	93
8	Al(ClO ₄) ₃	—	79
9	Ni(ClO ₄) ₂	—	91
10	Pb(ClO ₄) ₂	—	94
11	AgI	—	—
12	AgOAc	—	—
13 ^d	AgOTf	42	23
14	Cu(OTf) ₂	—	22

a. Unless otherwise specified, all reaction conditions are as follows: **1a** (5 mmol), **2a** (5 mmol), catalyst (0.1 mmol, 2%, x), 25 °C, 12 h;

b. The NMR yield was calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard;

c. Esterification yield refers to the yield of 1, 1-dimethylpropargyl propionate yield;

d. 5 mmol [C₂C₁im][OTf] was added.

管中以 2%(x) 的催化剂 AgClO₄ 对实验温度进行筛选, 以探究温度对该反应活性的影响, 结果如表 2 所示. 该反应在 -10 °C 的较低温度下可以进行, **3a** 产率为 20%, 酯化产率为 70%(表 2, Entry 1). 随后从 0 °C 开始, 以 5 °C 为一个梯度逐渐升高至 25 °C, 在该过程中, **3a** 产率由 15% 逐渐增加到 64%, 酯化产率从 75% 逐渐下降到 11%(表 2, Entry 2–7), 说明在 0~25 °C 间, 该反应的活性随着温度的升高而升高. 在反应温度为 30 °C 时, **3a** 产率相对于 25 °C 时有所降低 (表 2, Entry 8). 当反应温度继续升高至 35 °C 时, **3a** 产物完全消失, 且反应体系变得粘稠, 该粘稠物在反应结束后形成了胶状的不透明弹性黑色固体 (表 2, Entry 9), 且该固体并不溶解于常规有机溶剂中. 这可能是由于在较高的温度下, **3a** 中的双键发生了聚合反应生成了部分聚合物. 此后将反应温度继续升高, **3a** 产率均为 0(表 2, Entry 10–12), 并且伴有胶状物质形成. 综上所述, 该反应受温度影响较大, 且在 25 °C 时反应效果最好.

在确定最佳反应温度为 25 °C 之后, 以 **1a** 与 **2a** 为模板底物, 在 25 °C、反应 12 h 的条件对溶剂

表 2 温度 (T) 对产率的影响^aTable 2 The effect of temperature (T) on yields^a

Entry	T/°C	3a Yield /% ^b	Esterification yield /% ^c
1	-10	20	70
2	0	15	75
3	5	27	67
4	10	35	63
5	15	43	56
6	20	57	37
7	25	64	11
8	30	58	23
9	35	—	—
10	45	—	—
11	75	—	—
12	100	—	—

a. Unless otherwise specified, all reaction conditions are as follows: **1a** (5 mmol), **2a** (5 mmol), catalyst (0.1 mmol, 2%, x), AgClO₄ (0.1 mmol, 2%, x), 12 h;

b. The NMR yield was calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard;

c. Esterification yield refers to the yield of 1, 1-dimethylpropargyl propionate yield.

进行筛选, 筛选结果如表3所示. 首先选用 DMSO、DMF、CH₃CN、C₂H₅OH 等大极性溶剂, 在这些溶剂中 **3a** 均无产率(表3, Entry 1-4); 在 THF 中, **3a** 产率为 30%(表3, Entry 5); 在使用极性较小的溶剂甲苯时, **3a** 产率上升至 60%(表3, Entry 6); 在使用 CH₂Cl₂ 为溶剂时, **3a** 产率上升至 72%(表3, Entry 7). 尽管以 CH₂Cl₂ 为溶剂时产率略高于无溶剂反应的产率, 但考虑到 CH₂Cl₂ 具有一定的毒性, 且并未大幅提升产率, 所以最终仍然选择无溶剂的反应条件.

表3 溶剂对产率的影响^a

Entry	Solvent	3a Yield /% ^b	Esterification yield /% ^c
1	DMSO	—	—
2	DMF	—	—
3	CH ₃ CN	—	—
4	C ₂ H ₅ OH	—	—
5	THF	30	61
6	PhCH ₃	60	28
7	CH ₂ Cl ₂	72	—
8	—	64	11

- a. Unless otherwise specified, all reaction conditions are as follows: **1a** (5 mmol), **2a** (5 mmol), catalyst (0.1 mmol, 2%, *x*), solvent (1 mL), 25 °C, 12 h;
- b. The NMR yield was calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard;
- c. Esterification yield refers to the yield of 1, 1-dimethyl-propargyl propionate yield.

在确定无溶剂的条件后, 以 **1a** 与 **2a** 为模板底物, 在 25 °C、反应 12 h 的条件对 AgClO₄ 摩尔分数 (*x*) 进行了筛选, 实验结果如表4所示. 在 AgClO₄ 摩尔含量为 0.5% 时, **3a** 的产率为 31%(表4, Entry 1); 将 AgClO₄ 增大到 1%、2%、5% 时, 所得 **3a** 产率分别为 62%、64%、59%(表4, Entry 2-4), 表明在此摩尔含量范围内, 催化活性首先随催化剂摩尔分数的增加而增强, 但达到峰值后产率有所回落. 因此, 2% 为 AgClO₄ 催化效果最佳的摩尔分数.

确定催化剂的最佳摩尔分数 (*x*) 后, 探究了两种底物比例对产率的影响, 实验结果如表5所示. 将比例从最初的 **1a** : **2a** = 1 : 1 逐渐调整到 **1a** : **2a** = 1 : 6 时, 反应产率分别为 64%、65%、80%、80%、90%、84%. 该结果表明在一定范围里, 随着酸酐摩尔分数的增加, **3a** 产率也不断增加, 当 **1a** : **2a** = 1 : 5 时产率达到最大值, 继续增加酸酐摩尔分数后产率略微下降, 因此确认该反应中底物 **1a** : **2a** 的最佳比例为 1 : 5.

表4 高氯酸银的摩尔分数 (*x*) 对产率的影响^aTable 4 The effects of silver perchlorate fraction (*x*) on yields^a

Entry	AgClO ₄ / %	3a Yield /% ^b	Esterification yield /% ^c
1	0.5	31	67
2	1	62	37
3	2	64	11
4	5	59	6

- a. Unless otherwise specified, all reaction conditions are as follows: **1a** (5 mmol), **2a** (5 mmol), 25 °C, 12 h;
- b. The NMR yield was calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard;
- c. Esterification yield refers to the yield of 1, 1-dimethyl-propargyl propionate yield.

表5 炔丙醇与酸酐的比例对产率的影响^aTable 5 The effects of ratio of propargyl alcohol to acid anhydride on yields^a

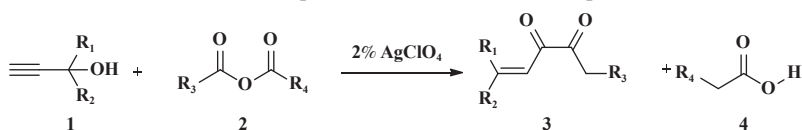
Entry	1a : 2a	3a Yield /% ^b	Esterification yield /% ^c
1	1 : 1	64	11
2	1 : 2	65	—
3	1 : 3	80	—
4	1 : 4	80	—
5	1 : 5	90	—
6	1 : 6	84	—

- a. Unless otherwise specified, all reaction conditions are as follows: **1a** (5 mmol), catalyst (0.1 mmol, 2%, *x*), 25 °C, 12 h;
- b. The NMR yield was calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard;
- c. Esterification yield refers to the yield of 1, 1-dimethyl-propargyl propionate yield.

综上, 当炔丙醇与酸酐的物质的量的比例为 1 : 5 时, 以 2% (*x*) 的高氯酸银为催化剂, 在 25 °C 下反应 12 h 被确定为最佳的反应条件.

2.2 底物的普适性考察

在确定最佳的催化剂及其反应条件后, 对底物的普适性进行考察(表6). 首先固定底物 **1** 为 2-甲基-3-丁炔-2-醇, 筛选不同的酸酐, 其中乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、异戊酸酐、正辛酸酐都能以较高的产率得到对应的产物(表6, Entry 1-5). 随后将底物 **2** 固定为乙酸酐, 对炔丙醇进行筛选, 分别用甲基、乙基、环己基等取代基对炔丙醇上的 **R**₁、**R**₂ 进行取代, 发现反应均能顺利进行且得到对应的烯二酮结构(表6, Entry 5-7), 其中对于分别带有甲基、乙基

表 6 反应底物普适性考察^aTable 6 Exploration of the substrates scope^a

Entry	Substrate 1	Substrate 2	Product 3	Yield/% ^b
1				90
2				52
3				70
4				70
5				90
6				71 82 ^c
7				62

a. Unless otherwise specified, all reaction conditions are as follows: **1a** (5 mmol), **2a** (25 mmol), 25 °C, 12 h;

b. The NMR yield was calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard;

c. 36 h

的底物, 将反应时间延长到 36 h, 能以更高的产率得到相应的产物 (表 6, Entry 6).

2.3 反应机理探究

依据之前的报道^[7], 自由基的参与可能是该反应过程的关键. 为了验证该反应是否有自由基参与, 设计了一组实验: 在 25 °C 下, 无水无氧环境中, 将自由基捕捉剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO, 0.5 mmol, 10%, x)、AgClO₄(0.1 mmol, 2%, x)、2-甲基-3-丁炔-2-醇 (5 mmol)、丙酸酐 (5 mmol) 加入 15

mL 的 Schlenk 管中, 并避光持续反应 12 h, 随后对体系进行分析. 测试结果表明, 底物完全没有发生反应, 说明自由基捕捉剂抑制了该反应的发生, 由此得出结论: 该反应过程中存在自由基的参与.

为了进一步探究反应机理, 对反应体系进行了电子顺磁共振 (EPR) 测试, 测试结果如图 1, 磁感应强度在 320 ~ 360 mT 间有两处明显信号, 这与文献所报道的 Ag⁰ 与 Ag²⁺ 的信号位置范围基本符合^[34], 表明反应过程中 AgClO₄ 的价态发生了变化.

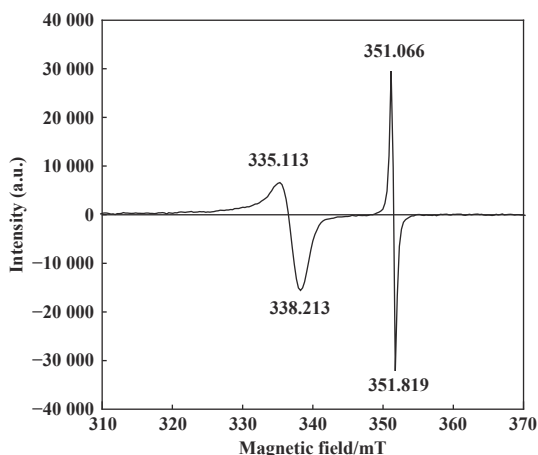


图 1 炔丙醇、酸酐和高氯酸银体系的 EPR 测试
Fig.1 EPR test of propargyl alcohol, anhydride and AgClO₄ system

基于前人^[35]的报道与上述研究结果,推断了可能的反应机理(图 2)。该反应过程分为两步,第一步为 Meyer-Schuster 重排:在酸性环境下,炔丙醇脱去末端的羟基生成 A 结构, A 的正电荷发生转移得到中间体 B,随后重新结合羟基生成烯醇中间体 C,最后通过烯醇互变转化为中间体 D。在第二步反应中,酸酐由于 Ag 离子变价生成了中间体 E,同时 Ag(I) 转化为了 Ag(II),随后中间体 E 分裂为酸根阴离子 F 和酰基自由基 G,另一方面,二价银离子将第一步生成的中间体 D 氧化为中间体 H,同时 Ag(II) 重新变为 Ag(I)。中间体 H 分裂为 H⁺和酰基自由基 J,最后 G 和 J 偶联生成烯二酮产物 K,并伴随 F 与 H⁺结合产生的有机酸作为副产物。

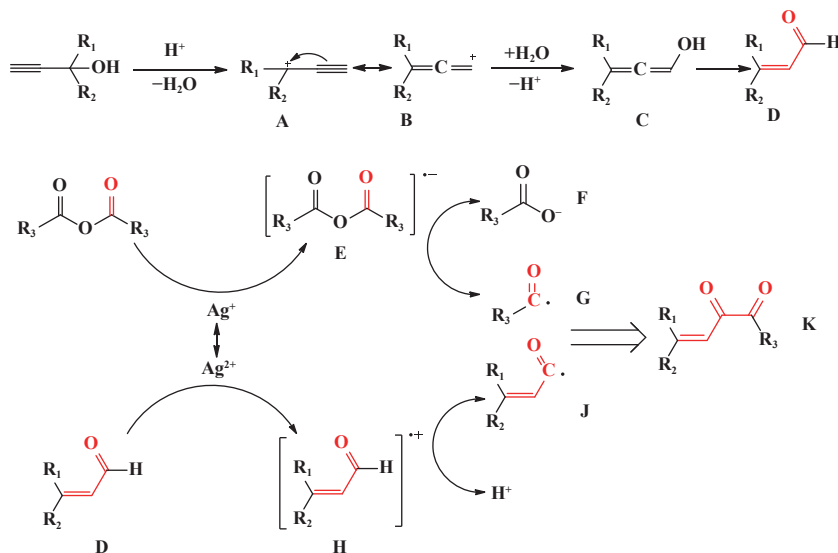


图 2 银催化炔丙醇、酸酐反应的可能反应机理

Fig.2 Possible mechanism for the Ag-catalyzed reaction of propargyl alcohols and anhydrides

3 结论

开发了一种由 AgClO₄ 催化的炔丙醇与酸酐的反应,能够以较高产率制得几种新型的烯二酮结构。该反应遵循无溶剂的绿色反应路线,且具有底物普适性广、操作简单、反应条件温和等优点。在反应机理研究中,通过 TEMPO 的对照实验发现该反应过程可能有自由基参与,通过 EPR 测试发现该反应体系中可能存在银离子的价态变化,并基于此推测了一条 Meyer-Schuster 重排与自由基反应串联的反应机理。

参考文献:

[1] Shi Qi-zeng (石启增), Wang Jian-ge (王建革), Cai Kun

(蔡 昆). Recent advances in the synthesis of α -diketones (α -二酮合成进展)[J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 1999, **19**(6): 559-564.

[2] Song Meng-xin (宋梦新), Pan Miao (潘 苗), Xiao Ru (肖 如), *et al.* Present synthesis and progress of α -diketones fragrance (α -二酮类香料的合成现状与进展)[J]. *Shandong Chem Ind*(山东化工), 2019, **48**(15): 70-71.

[3] Heravi M M, Zadsirjan V, Fattahi B, *et al.* Applications of dimedone in the synthesis of heterocycles: An update[J]. *Curr Org Chem*, 2016, **20**(16): 1676-1735.

[4] Sharma K, Sharma S C, Kapoor M. Synthesis of heterocyclic compounds via 1,3-diketones[J]. *ECS Trans*, 2022, **107**(1): 9747-9761.

[5] Obydenov D L, Chernyshova E V, Sosnovskikh V Y.

- Acyclic enaminediones in the synthesis of heterocyclic compounds[J]. *Chem Heterocycl Compd*, 2020, **56**(10): 1241–1253.
- [6] Bishop R, Hamer N K. 2-Hydroxycyclopentenone derivatives from photocyclisation of $\alpha\beta$ -unsaturated 1,2-diketones: A suggested triplet biradical intermediate[J]. *J Chem Soc C*, 1970, **1970**(9): 1193–1197.
- [7] Ahmad S, Iqbal J. Cobalt(II) chloride catalysed coupling of acetic anhydride with aldehydes — A novel synthesis of asymmetrical 1,2-diones[J]. *J Chem Soc-Chem Commun*, 1987, **1987**(9): 692–693.
- [8] Wang Hong (王红). Propargylic alcohols (炔丙醇)[J]. *Fine Chem Spec Chem* (精细化工与专用化学品), 2002, **40**(9): 21+.
- [9] Yadav J S, Reddy B V S, Thrimurtulu N, *et al.* The first example of alkynylation of propargylic alcohols with alkynylsilanes catalyzed by molecular iodine[J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, **49**(12): 2031–2033.
- [10] Maiti S, Biswas S, Jana U. Inexpensive and efficient synthesis of propargylic substituted active methylene compounds catalyzed by FeCl_3 [J]. *Synth Commun*, 2010, **41**(2): 243–254.
- [11] Chatterjee P N, Roy S. Alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds with benzylic and propargylic alcohols using Ir-Sn bimetallic catalyst: Synthesis of fully decorated furans and pyrroles[J]. *Tetrahedron*, 2011, **67**(25): 4569–4577.
- [12] Gujarathi S, Hendrickson H P, Zheng G. Amberlite IR-120H as an efficient and versatile solid phase catalyst for nucleophilic substitution of propargylic alcohols[J]. *Tetrahedron Lett*, 2013, **54**(27): 3550–3553.
- [13] Liu Y, Xie P, Sun Z, *et al.* Direct substitution of secondary and tertiary alcohols to generate sulfones under catalyst- and additive-free conditions[J]. *Org Lett*, 2018, **20**(17): 5353–5356.
- [14] Huang G B, Wang X, Pan Y M, *et al.* Atom-economical chemoselective synthesis of 1,4-enynes from terminal alkenes and propargylic alcohols catalyzed by $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ [J]. *J Org Chem*, 2013, **78**(6): 2742–2745.
- [15] Peng S, Wang L, Wang J. Iron-catalyzed ene-type propargylation of diarylethylenes with propargyl alcohols[J]. *Org Biomol Chem*, 2012, **10**(2): 225–228.
- [16] Wang T, Chen X L, Chen L, *et al.* Atom-economical chemoselective synthesis of 1,4-diyne and polysubstituted furans/pyrroles from propargyl alcohols and terminal alkynes[J]. *Org Lett*, 2011, **13**(13): 3324–3327.
- [17] Kumar G G K S N, Laali K K. Facile coupling of propargylic, allylic and benzylic alcohols with allylsilane and alkynylsilane, and their deoxygenation with Et_3SiH , catalyzed by $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ in $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ionic liquid (IL), with recycling and reuse of the IL [J]. *Org Biomol Chem*, 2012, **10**(36): 7347–7355.
- [18] Georgy M, Boucard V, Debleds O, *et al.* Gold(III)-catalyzed direct nucleophilic substitution of propargylic alcohols[J]. *Tetrahedron*, 2009, **65**(9): 1758–66.
- [19] Liao P, Song J N, Fang Z, *et al.* Fe(III)-catalyzed intermolecular $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ dehydration coupling reaction of ketene dithioacetals and propargyl alcohols: synthesis of novel *gem*-dialkylthiopenten-4-yne and further conversion into methyl pent-4-ynoates[J]. *Synlett*, 2011, **2011**(17): 2551–2554.
- [20] Bezuidenhout B, Ponra S, Gohain M, *et al.* $\text{Al}(\text{OTf})_3$ -Catalyzed preparation of 4-Hydroxy-3-propargylic coumarins and subsequent regioselective cyclization towards Furo- or Pyrano[3,2-c] coumarins[J]. *Synlett*, 2015, **26**(6): 745–750.
- [21] Aridoss G, Laali K K. Condensation of propargylic alcohols with 1,3-dicarbonyl compounds and 4-hydroxycoumarins in ionic liquids (ILs)[J]. *Tetrahedron Lett*, 2011, **52**(51): 6859–6864.
- [22] Cheng X, Yu Y, Mao Z, *et al.* Facile synthesis of substituted 3-aminofurans through a tandem reaction of *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles with propargyl alcohols[J]. *Org Biomol Chem*, 2016, **14**(16): 3878–3882.
- [23] Miura T, Tanaka T, Matsumoto K, *et al.* One - pot synthesis of 2,5 - dihydropyrroles from terminal alkynes, azides, and propargylic alcohols by relay actions of copper, rhodium, and gold[J]. *Chem Eur J*, 2014, **20**(49): 16078–16082.
- [24] Palisse A, Kirsch S F. Synthesis of furans through silver-catalyzed propargyl-claisen rearrangement followed by cyclocondensation[J]. *Eur J Org Chem*, 2014, **2014**(32): 7095–7098.
- [25] Qian H, Huang D, Bi Y, *et al.* 2 - Propargyl alcohols in organic synthesis[J]. *Adv Synth Catal*, 2019, **361**(14): 3240–3280.
- [26] Zhang Y, Hu J, Xu Y, *et al.* CO_2 -induced dissolution of ZnO into ionic liquids and its catalytic application for the hydration of propargylic alcohols[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, **310**: 121270.
- [27] Du M, Gong Y, Bu C, *et al.* An efficient and recyclable AgNO_3 /ionic liquid system catalyzed atmospheric CO_2 utilization: Simultaneous synthesis of 2-oxazolidinones and α -hydroxyl ketones[J]. *J Catal*,

- 2021, **393**: 70–82.
- [28] Li D, Gong Y, Du M, *et al.* CO₂-promoted hydration of propargylic alcohols: Green synthesis of α -hydroxy ketones by an efficient and recyclable AgOAc/ionic liquid system[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, **8**(22): 8148–8155.
- [29] Yuan Y, Xie Y, Zeng C, *et al.* A recyclable AgI/OAc⁻ catalytic system for the efficient synthesis of α -alkylidene cyclic carbonates: Carbon dioxide conversion at atmospheric pressure[J]. *Green Chem*, 2017, **19**(13): 2936–2940.
- [30] Jiang B, Yan X, Xu Y, *et al.* Tandem reactions based on the cyclization of carbon dioxide and propargylic alcohols: Derivative applications of α -alkylidene carbonates[J]. *Catalysts*, 2022, **12**(1): 73.
- [31] Yuan Y, Hu J, Wang Y, *et al.* A green and recyclable CuSO₄·5H₂O/ionic liquid catalytic system for the CO₂-promoted hydration of propargyl alcohols: An efficient assembly of α -hydroxy ketones[J]. *J Catal*, 2022, **405**: 561–570.
- [32] Munoz M P. Silver and platinum-catalysed addition of O–H and N–H bonds to allenes[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(9): 3164–3183.
- [33] Gorin D J, Toste F D. Relativistic effects in homogeneous gold catalysis[J]. *Nature*, 2007, **446**(7134): 395–403.
- [34] Solntsev V P, Mashkovtsev R I, Davydov A V, *et al.* EPR study of coordination of Ag and Pb cations in BaB₂O₄ crystals and barium borate glasses[J]. *Phys Chem Miner*, 2008, **35**(6): 311–320.
- [35] Lally J M, Spillane W J. The photochemistry of phenylsulphamic acid: Photorearrangement and photodegradation[J]. *J Chem Soc-Chem Commun*, 1987, **1987**(1): 8–9.

Synthesis of Alkenyl Diketones from Propargylic Alcohols and Anhydrides Catalyzed by Silver Perchlorate

YUAN Ye^{1*}, DUAN Kang^{1,2}, CHAI Duo-zhen^{1,2}, BU Chao^{1,2}, LI Wei-wei^{1,2}, Francis Verpoort^{1*}
(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Alkenyl diketones are important industrial materials and multifunctional organic intermediates, which have extensive applications in pharmaceutical engineering, fragrance processing and chemical synthesis. In this study, several unprecedented alkenyl diketones has been successfully synthesized for the first time, through the reaction of propargylic alcohols and anhydrides with silver perchlorate (AgClO₄) as the catalyst. This solvent-free reaction process has the advantages of simple operation, mild conditions, eco-friendliness, and wide substrate scope, implying its great potential for the synthesis of alkenyl diketones.

Key words: alkenyl diketone; propargylic alcohol; silver perchlorate; anhydride; catalysis