

(E)-フェニル 2-ピリジルケトン O-アシル
オキシム(PPAO)を活用するカルボン酸
エステルの金属触媒合成

宮坂 忠与, 石津 秀博, 澤田 知弥,
藤本 明子, 野口 俊作

Chemistry Letters, 871-874(1986).

**Metal-catalyzed Synthesis of Carboxylic Esters Utilizing
(E)-Phenyl 2-Pyridyl Ketone O-Acyloximes (PPAO)**

Tadayo MIYASAKA, Hidehiro ISHIZU, Akihiro SAWADA,
Akiko FUJIMOTO, and Shunsaku NOGUCHI

ABSTRACT: (E)-phenyl 2-pyridyl ketone O-acyloximes (PPAO) could be highly activated by metal ions such as Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , and the most effective catalyst for the synthesis of carboxylic esters was found to be Zn^{2+} . Furthermore, sterically hindered carboxylic esters were easily obtained utilizing PPAOs and alcoholates in high yields.

抄録 metallo enzyme の合成モデル反応として PPAO を用いる金属を触媒とするカルボン酸エステルの合成 (Path A) について検討した。その結果, PPAO は Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} 等により活性化され容易にエステルを与えることが分った。さらに, 各種アルコラートとの反応 (Path B) について検討したところ, その反応性は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順であり, これはこれらのカチオンの水和エネルギーに比例していることが分った。従ってこれらのカチオンは PPAO に取り込まれ, アルコラートアニオンはイオン対よりもむしろフリーイオンとして反応していると考えられる。