

## **Bortrifluorid-katalysierte, ohne Schwermetallzusätze verlaufende Hydratisierung von Alkinen**

### **Kurze Mitteilung**

**Ali-A. Pourzal\*** und **Peter-H. Bonnet**

Universität-GH-Duisburg, Fachgebiet Organische Chemie, D-4100 Duisburg 1,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 7. März 1983. Angenommen 14. März 1983)

*Boron Trifluoride Catalyzed, Heavy Metal Free Hydration of Acetylenes*  
(Short Communication)

Acetylenes are hydrated in benzene-acetonitrile mixtures in the presence of phosphoric acid saturated with boron trifluoride and in the absence of heavy metal ions to the corresponding ketones in high yields.

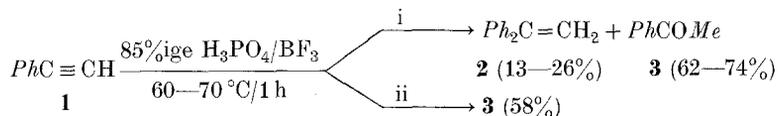
(Keywords: Acetylenes; Bortrifluoride; Ketones)

Die Reaktion von Phenylacetylen (**1**) in Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure/Bortrifluorid führt über eine *Friedel-Crafts*-Reaktion mit dem Lösungsmittel Benzol zu dem intermediären 1,1-Diphenylethylen (**2**), das durch weitere Reaktion mit überschüssigem **1** oder durch Dimerisierung Indenyl- oder Indanylderivate liefert<sup>1</sup>.

Wir haben gefunden, daß diese Reaktion in 85%iger Phosphorsäure/BF<sub>3</sub> zu den gleichen *Friedel-Crafts* Produkten führt.

Um einen besseren Phasenübergang in dieser heterogenen Reaktionsmischung zu erreichen, benutzten wir verschiedene Mengen eines polar-aprotischen Lösungsmittels wie *HMPT*, *DMSO* oder Acetonitril, was zu einem überraschenden Reaktionsablauf führte. Unter diesen neuen Bedingungen erhielten wir keine Indanderivate, sondern neben **2** als Hauptprodukt Acetophenon (**3**).

Die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel erscheint notwendig, denn Reaktionen in sowohl reinem *HMPT* oder *DMSO* als auch in deren Gemischen mit Cyclohexan führten zu keinem Umsatz. Die Reaktion in reinem Acetonitril ergab neben Hydratisierungsprodukten erhebliche Mengen stickstoffhaltiger Substanzen, die noch weiter untersucht werden. Dagegen führt die Reaktion in Benzol—Acetonitril-Gemischen zu ergiebigen Ausbeuten von Ketonen (siehe Tabelle 1).



i: Benzol + (CH<sub>3</sub>CN, *HMPT* oder *DMSO*); ii: CH<sub>3</sub>CN.

Tabelle 1. *Hydratisierung von Alkinen in Benzol/CH<sub>3</sub>CN im Molverhältnis 4:3 bei 60—70°C in 60 min*

Substrate	Produkte <sup>a</sup>	isolierte Ausbeute in %
Phenylacetylen	Acetophenon	69
1-Phenylpropin	Propiophenon	73
1-Phenylbutin-1	Butyrophenon	66
1-Phenylheptin-1	1-Phenylheptan-1-on	64
Diphenylacetylen	Benzylphenylketon	54
1-Hexin	Hexan-2-on	68
1-Heptin	Heptan-2-on	70
Cyclooctin	Cyclooctanon	65

<sup>a</sup> Die durch Destillation rein erhaltenen Produkte sind mit den authentischen Verbindungen identisch ( $n_D^{20}$ , IR- und NMR-Vergleich).

Obwohl die Reaktion in *HMPT* oder *DMSO* als Lösungsmittelkomponente zum Teil zu höherer Ausbeute führte, ist die Trennung der Produkte von dem Lösungsmittel oft problematisch.

Sowohl Bortrifluorid<sup>2</sup> als auch Phosphorsäure<sup>3</sup> sind bereits zusammen mit Quecksilberverbindungen als Katalysatoren zur Hydratisierung von Alkinen verwendet worden<sup>3</sup>. Unsere Katalysatormischung macht die Quecksilber- bzw. sonstigen Schwermetallverbindungen<sup>3,4</sup> überflüssig und ermöglicht schonendere Reaktionsbedingungen und eine einfache Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Alkine zu Ketonen:*

Zu einer Mischung aus Benzol und Acetonitril (40 ml; Benzol/Acetonitril im Molverhältnis 4:3) tropft man unter Eiskühlung und gutem Rühren den Katalysator\* (22 g). Zu dieser Mischung wird bei 60—70 °C in dem Lösungsmittelgemisch (10 ml) gelöstes Alkin (50 mmol) getropft (30 min). Man läßt das Gemisch noch 30 min bei 60—70 °C rühren. Dann wird mit Natriumchloridlösung (70 ml) versetzt, mit Toluol (3 × 50 ml) extrahiert, mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abzug der Lösungsmittel destilliert man das Keton über eine 15 cm-*Vigreux*-Kolonne (Ausbeute siehe Tabelle 1).

### Literatur

- <sup>1</sup> *Ryabov V. D., Korobkov V. Yu.*, Zh. Org. Khim. **16**, 377 (1980).
- <sup>2</sup> *Hamlet J. C., Henbest H. B., Jones E. R. H.*, J. Chem. Soc. (London) **1951**, 2652; *Dobson N. A., Raphael R. A.*, *ibid.* **1955**, 3558.
- <sup>3</sup> *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chem., Band V/2 a, 726 ff. (1977); *ibid.* Band VII/2 a, 816 ff. (1973).
- <sup>4</sup> *Olah G. A., Meidar D.*, Synthesis **1978**, 671.

---

\* Zur Herstellung des Katalysators leitet man in 85%ige Phosphorsäure (100 g) bis zur Sättigung Bortrifluorid (etwa 105 g) ein.