

Zur Kenntnis halogener Acetylene, 4. Mitt.¹:

Monofluoracetylen aus Monofluoracetylentetrabromid

Von

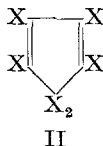
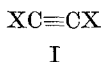
R. Riemschneider, L. Weil und K. Nolde

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²

(Eingegangen am 28. Juni 1962)

Monofluoracetylen läßt sich durch erschöpfende Bromabspaltung aus Monofluoracetylentetrabromid herstellen und durch Ausfrieren von mitgebildetem Acetylen befreien. Ausb. 70%. Reines Monofluoracetylen siedet 21° tiefer als Acetylen.

In unsere Untersuchungen über reaktionsfähige ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe des Typs I und II haben wir auch F-haltige Vertreter einbezogen, z. B. $C_2ClF^{3,6}$, $C_2F_2^{3,6}$, $C_5Cl_4F_2^{4,5}$ und $C_5Cl_2F_4^{4,5}$. Eine vorteilhafte Methode zur Gewinnung ungesättigter F-haltiger (Halogen)-



kohlenwasserstoffe ist die Abspaltung von benachbarten Halogenatomen aus geeigneten partiell fluorierten Vorstufen, hier formuliert für die 1947 synthetisierten⁴ Polyheterohalocyclopentadiene $C_5Cl_4F_2$ und $C_5Cl_2F_4$ [Gl. (1)]:

¹ 1.—3. Mitt.: Ann. Chem. **640**, 1—15 (1961).

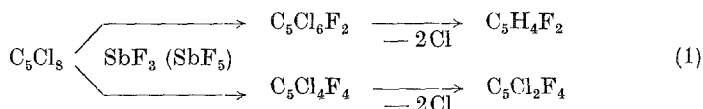
² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ I: X = 1 Cl + 1 F; 2 F.

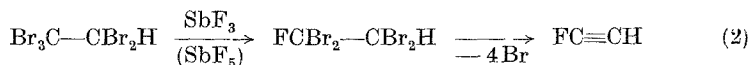
⁴ R. Riemschneider und A. Kühn, Mitt. physiol. chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947; [Chem. Abstr. **49**, 8216 (1955)] und Mh. Chem. **86**, 879 (1955).

⁵ II: X = 4 Cl + 2 F; 2 Cl + 4 F.

⁶ Unveröffentlichte Versuche.



Das erst 1959 bekanntgewordene Monofluoracetylen⁷ stellen wir in unserem Laboratorium durch erschöpfende Bromabspaltung aus Monofluoracetylentetrabromid in einer Ausbeute von 70% her [Gl. (2)], nachdem entsprechende Versuche mit Monofluoracetylentetrachlorid negativ verlaufen waren. Reihenversuche hinsichtlich der Umsetzung von Monofluoracety-



lentetabromid mit Magnesiummetall ergaben: Das beim Eintropfen von Monofluoracetylentetrabromid in ein intensiv gerührtes, fast siedendes Gemisch von aktiviertem Mg in THF entweichende Monofluoracetylen enthält Acetylen, und zwar um so weniger, je reiner das eingesetzte Fluoracetylentetrabromid ist, je aktiver die Mg-Späne sind und je sorgfältiger Überhitzungen bei Durchführung der Dehalogenierung vermieden werden. Bei einiger Geschicklichkeit liegt der Acetylengehalt des so hergestellten Monofluoracetylens unter 5%. Den Siedepunkt *reinen* Monofluoracetylens bestimmten wir zu -105°C . Die Siededifferenz von 21° ermöglicht eine Trennung vom Acetylen durch fraktionierte Destillation bei tiefer Temperatur. Mit der hier beschriebenen Methode erzielten andere Autoren⁸, die unabhängig von uns gearbeitet haben, weniger gute Resultate, sie geben der Abspaltung von Halogen aus Fluordihaloäthylen den Vorrang. Beim Arbeiten mit Monofluoracetylen haben wir — im Gegensatz zu einigen anderen Untersuchern — einige Male heftige Explosionen beobachtet, so daß auf jeden Fall Vorsicht am Platz ist.

Experimenteller Teil

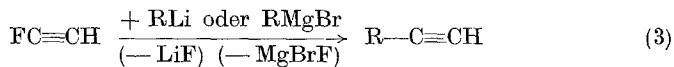
Monofluoracetylen: Die Apparatur besteht aus 3 Rundkolben, jeder versehen mit Tropftrichter, Rührer, Einleitungsrohr für Stickstoff (99,99%) und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr. Die 3 Gasableitungsrohre sind an eine 1000 ccm fassende Gasbürette angeschlossen (CaCl₂-Rohr zwischengeschaltet). Jeder Rundkolben wird unter Reinstickstoff mit je 3 g aktiven Mg-Spänen und je 15 ml reinstem THF beschickt. Nacheinander werden dann in jedem Kolben aus seinem Tropftrichter im Verlauf von 20–35 Min. 5 g Monofluoracetylentetrabromid (Sdp.₁₂: $92-94^\circ$) eingetropft. Insgesamt entweichen bei Anwendung von 15 g Tetrabromid 745 bis 785 ccm in die mit Wasser (vom pH < 6) gefüllte Gasbürette. Aus der Gasbürette wurde das Rohgas nach Trocknen über CaCl₂ in eine Stockapparatur geleitet und durch Ausfrieren von dem 21° höher siedenden Acetylen befreit. Das IR-Spektrum

⁷ W. J. Middleton und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **81**, 803 (1959).

⁸ H. G. Viehe und E. Franchimont, Chem. Ber. **95**, 319 (1962).

des reinen Fluoracetylen zeigt bei $9,29\ \mu$ und $9,5\ \mu$ Banden für CF, aber keine Banden bei $13,6\ \mu$ (Acetylen)⁶.

Beim Einleiten von Monofluoracetylen in die Lösungen Li-organischer oder *Grignard*-verbindungen entstehen 1-Alkine [Gl. (3)]:



R	Alkin	n_{D}^{20}
CH ₃	Propin-(1)	⁹
n-C ₅ H ₁₁	Heptin-(1)	1,411
n-C ₆ H ₁₃	Octin-(1)	1,417
n-C ₇ H ₁₅	Nonin-(1)	1,423
C ₆ H ₅ CH ₂	Benzylacetylen	1,527

Von einer Versuchsbeschreibung sei abgesehen, da *Viehe* und Mitarbeiter⁸ inzwischen eine gute Arbeitsvorschrift veröffentlicht haben. Unsere Untersuchungen über Mono- und Difluoracetylen werden fortgesetzt.

⁹ Identifiziert als Methylhexachlorbicycloheptadien durch Umsetzung mit Hexachlorcyclopentadien⁴.