

HEINZ GÜNTER VIEHE und EDGARD FRANCHIMONT

Heterosubstituierte Acetylene, IV¹⁾

Darstellung und Reaktionen des Monofluor-acetylens

Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 30. Juni 1961)

Das Monofluor-acetylen entsteht in etwa 80-proz. Ausbeute durch Bromabspaltung aus 1-Fluor-1.2-dibrom-äthylen mit Magnesium in Tetrahydrofuran. Das gaschromatographisch reine Monofluor-acetylen stimmt im wesentlichen in seinen Eigenschaften mit den kürzlich auf anderem Wege dargestellten Präparaten^{2,3)} überein, die, dem IR-Spektrum zufolge, noch mit geringen Mengen freien Acetylens verunreinigt sind. Niedriger Siedepunkt, gaschromatographisches Verhalten und qualitative Deuterium-Austauschversuche deuten auf den verhältnismäßig schwach sauren Charakter des Fluoracetylens hin, während seine elektrophilen Eigenschaften deutlich ausgeprägt sind. Seine Kondensationsreaktionen mit metallorganischen Verbindungen sowie mit Triphenylphosphin und tertiären Aminen werden denen anderer Halogenacetylene gegenübergestellt.

In der sonst vollständigen Reihe der Halogenacetylene fehlte bislang das Fluoracetylen, obwohl gerade die Fluor-Substitution an der Dreifachbindung besonders interessante Polarisierungseffekte erwarten ließ. Nach den Untersuchungen in der Chloracetylen-Chemie⁴⁾ bemühten wir uns um die Synthese des Fluoracetylens. Inzwischen wurden zwei weitere unabhängige Fluoracetylen-Synthesen bekannt. Die eine²⁾ liefert das Fluoracetylen durch Pyrolyse des Fluor-maleinsäure-anhydrids im Vakuum bei 600° in ausgezeichneter Ausbeute, während die andere³⁾ durch Abspaltung von Fluor-brom aus 1.1-Difluor-2-brom-äthylen mit ihren Ausbeuten von 6–8% neben hauptsächlich Vinylidenfluorid nur wissenschaftliches Interesse beansprucht. Unsere Fluoracetylen-Synthese zeichnet sich durch gute Ausbeute und Einfachheit in der Ausführung aus. Zutropfen von 1-Fluor-1.2-dibrom-äthylen zu Magnesium in Tetrahydrofuran liefert momentan das als Gas entweichende Fluoracetylen in etwa 80-proz. Ausbeute.



Als Verunreinigung des Rohproduktes (je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials bis zu 10%) wurde Acetylen durch IR-Spektrum und Gaschromatogramm festgestellt. Auch aus 1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan kann das Fluoracetylen durch doppelte Bromabspaltung entsprechend in etwa 50–60-proz. Ausbeute mit stärkerer Acetylen-Verunreinigung erhalten werden. Wie die Erfahrung zeigt, kann man die Halogen-

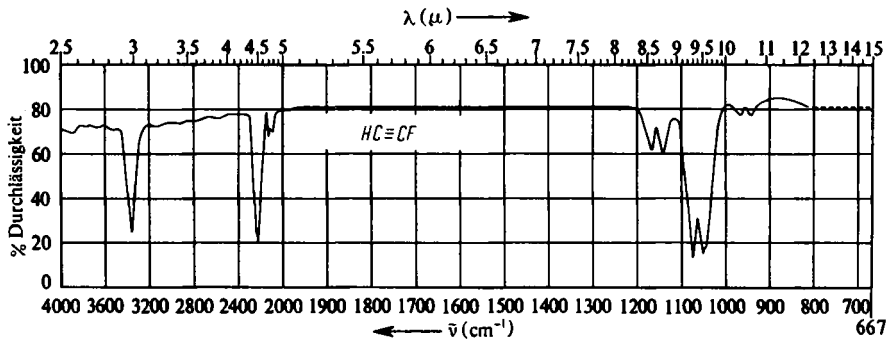
¹⁾ III. Mittel.: H. G. VIEHE, Chem. Ber. 92, 3064 [1959].

²⁾ W. J. MIDDLETON und W. H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. 81, 803 [1959].

³⁾ A. J. JAKUBOWICZ, K. M. SMIRNOW und S. S. DUBOW, Khim. Nauka i Prom. 4, 551 [1959].

⁴⁾ H. G. VIEHE, Chem. Ber. 92, 1270, 1950 [1959].

eliminierung durch Wahl von Lösungsmittel und Metall leicht stufenweise durchführen. Das gaschromatographisch reine Fluoracetylen zeigt nicht mehr die Bande bei etwa 13.6μ ($735/\text{cm}$), die in den beiden veröffentlichten Spektren des als rein angesehenen Fluoracetylen auftritt und dem freien Acetylen zuzuordnen ist (Abbild.).



FC=CH, IR-Spektrum bei 60 mm Gasdruck in einer NaCl-Zelle von 7.5 cm Länge

Der Siedepunkt wurde durch Bestimmung der Dampfdruckkurve bei -104.4° unter Normaldruck gefunden (vgl. l. c.³⁾). Diese Flüchtigkeit deutet darauf hin, daß das Fluoracetylen keine starken Wasserstoffbrücken hat. Zum Vergleich sind die Siedepunkte ähnlicher Verbindungen zusammengestellt (Tab. 1).

Tabelle 1

Acetylene	HC:CF	HC:CH	HC:CCl	HC:C:CH ₃	HC:N
Sdp. °C	-104	-84	-32	-23	+26

Auch die vergleichsweise leichte Desorbierbarkeit im Gaschromatogramm an einer Dimethylformamid/Dinonylphthalat-Kolonnen weit vor dem Acetylen und beigefügtem Chloracetylen deutet auf die geringe CH-Acidität hin, die wahrscheinlich auch für das Verhalten beim Proton/Deuterium-Austausch eine Rolle spielt. Letzterer ist allerdings unter anderem kompliziert durch die Diffusionsvorgänge und Löslichkeitsverhältnisse. Es wurde gefunden, daß unter gleichen Bedingungen das Fluoracetylen bei etwa -60° in alkoholhaltigem Deutero-äthanol merklich langsamer deuteriert wird als Chloracetylen.

Vielleicht ist an dieser Stelle der Hinweis interessant, daß nur Fluoracetylen-Darstellungsverfahren unter neutralen Bedingungen erfolgreich gewesen sind. Unsere Versuche, beispielsweise das gasförmige Fluoracetylen entsprechend der Chloracetylen-Synthese aus Brom-fluoräthylen mit alkoholischem KOH darzustellen, führten regelmäßig zum Mißerfolg, wenn nicht durch Abpumpen die Strömungsgeschwindigkeit des Fluoracetylen so groß gewählt wurde, daß es dem Angriff der Base möglichst schnell entzogen wurde. Selbst dann konnten nur maximal 10% Ausbeute erhalten werden. Somit erscheint auch für die substituierten Fluoracetylenverbindungen die Halogeneliminierung als die aussichtsreichste Methode.

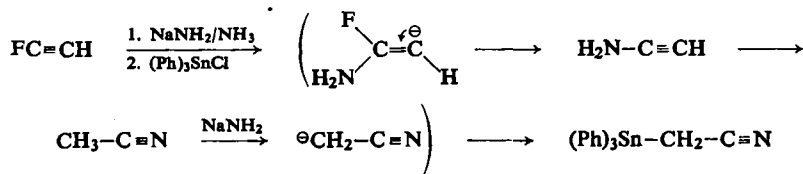
Bemerkenswert erscheinen die vorläufigen Ergebnisse der Mikrowellenspektren⁵⁾, die im Vergleich zum Acetylen selbst keine Besonderheiten für den CH- und

⁵⁾ J. K. TYLER und J. SHERIDAN, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 119.

$C\equiv C$ -Abstand im Fluoracetylen anzeigen, obwohl durch den ungewöhnlich kleinen $C-F$ -Abstand (1.280 Å) ein teilweiser Doppelbindungscharakter die $C-F$ -Bindung auszeichnet. Auch die Berechnung der Bindungs-Kraftkonstanten deutet auf die festere Bindung des Fluors am Kohlenstoff hin, während der Wert für die CH -Bindung dem vom Acetylen selbst sehr ähnlich ist⁶⁾. Im Vergleich zum Chloracetylen ist das Fluoracetylen nicht luftentzündlich, polymerisiert aber zu festen braunen Produkten^{2,3)}. Bei allen unseren Operationen in den drei Aggregatzuständen ist es niemals explodiert.

Anders als das Chloracetylen verhält sich das Fluoracetylen in flüssigem Ammoniak. Selbst bei -80° bildet sich leicht Ammoniumfluorid, das über eine nucleophile Addition von Amidionen an die Dreifachbindung mit nachfolgender Eliminierung des Fluoranions entstanden sein dürfte. Dabei entsteht anscheinend aus dem intermediär auftretenden Aminoacetylen Acetonitril, dessen Nachweis in einer Reaktion erfolgt, die zunächst überraschte.

Durch Kondensation von Fluoracetylen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak hofften wir anfangs, das Fluoracetylenid erhalten zu können. Mit Triphenyl-zinnchlorid entstand tatsächlich ein isolierbares Produkt. Die zunächst als Triphenyl-zinn-fluoracetylen angesprochene Verbindung zeigte eine *Dreifachbindung* bei 4.5μ ($2222/cm$) und ein mit dem früher veröffentlichten⁴⁾ entsprechenden Chloracetylen-Derivat sonst völlig übereinstimmendes Spektrum. Die Elementaranalyse stimmte einigermaßen für den Kohlenstoff, zeigte aber zu wenig Wasserstoff. Der Fluor-Test war dagegen negativ, die Elementaranalyse zeigte indessen Stickstoff und insgesamt analytische Werte, die ausgezeichnet übereinstimmen für das Triphenylzinn-acetonitril, das statt des Fluoracetylen-Derivates entstanden war. Es kann nicht ohne weiteres entschieden werden, ob die Reaktion entsprechend der formulierten Folge entsteht, oder ob tatsächlich erst das Fluoracetylen-zinn-Derivat gebildet wird, das dann die Acetonitrilverbindung liefert:



Das gleiche Acetonitril-Derivat bildet sich auch über intermediäres, nicht nachweisbares Fluoracetylen, wenn *cis*- oder *trans*-1-Fluor-2-brom-äthylen und 1-Fluor-2-chlor-äthylen oder 1-Fluor-1.1-dichlor-äthan mit Lithium-, Natrium- oder Calciumamid in flüssigem Ammoniak umgesetzt werden. Bei -80° bildet sich zunächst ein Derivat, vielleicht das Fluoracetylenid, das bei Ammoniak-Rückfluß unter Zersetzung in Kohlenstoff zuweilen explosionsartig zerfällt. Dabei ist vielleicht bemerkenswert, daß den IR-Spektren der gesamten Triphenyl-zinn-Derivate zufolge aus dem Bromfluoräthylen⁷⁾ praktisch nur HBr abgespalten wird, während aus Chlorfluoräthylen⁷⁾ der durch HF-Abspaltung entstehende Chloracetylen-Anteil zu überwiegen scheint.


⁶⁾ J. K. BROWN und J. K. TYLER, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 13.

⁷⁾ H. G. VIEHE, Chem. Ber. 93, 1696 [1960].

Lithiumorganische Reagenzien substituieren am Fluoracetylen das Fluor durch den organischen Rest. So entstehen aus Butyl- und Phenyllithium Butyl- und Phenylacetylen, die gaschromatographisch nachgewiesen werden konnten. Dabei ist die Lithiumfluorid-Abspaltung niemals vollständig. Wie die IR-Spektren der Umsetzungsprodukte zwischen Fluoracetylen und lithiumorganischen Verbindungen in Ätherlösung zeigen, wird stets ein Teil des Fluoracetylen als Lithiumsalz stabilisiert. Daraus regeneriert noch nach mehrtägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur durch Hydrolyse das Fluoracetylen. Die Acetylen-Schwingungsbande für das Lithiumfluoracetylen liegt bei etwa 4.77μ ($2096/\text{cm}$) und entspricht der Regel der langwelligen Verschiebung bei Acetylenidbildung⁴⁾. Entsprechendes Reaktionsverhalten des Fluoracetylen findet man auch gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen.

Interessant ist das Verhalten des Fluoracetylen gegenüber Triphenylphosphin, mit dem es schon bei Raumtemperatur in Ätherlösung unter Salzbildung reagiert. Nach eintägiger Reaktionszeit beträgt der Umsatz über 73%, während Monochloracetylen unter gleichen Bedingungen nur etwa zu 4% umgesetzt wird. Offenbar zeigt sich auch hier der stärker elektrophile Charakter des Fluoracetylen im Vergleich mit dem Chloracetylen. Die betreffenden Banden der IR-Spektren zeigt Tab. 2.

Tab. 2. IR-Banden der Salze von Halogenacetylenen mit Triphenylphosphin und Triäthylendiamin

Halogenacetylene	Reaktionspartner	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		
		$\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	
$\text{FC}\equiv\text{CH}$		3.05μ ($3279/\text{cm}$)	4.92μ ($2032/\text{cm}$)	
$\text{ClC}\equiv\text{CH}$		3.02μ ($3311/\text{cm}$)	4.90μ ($2041/\text{cm}$)	
$\text{ClC}\equiv\text{CCl}$			4.75μ ($2105/\text{cm}$)	
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{R}$			4.65μ ($2150/\text{cm}$)	
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$			4.45μ ($2247/\text{cm}$)	
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{Pyranil}$			4.46μ ($2242/\text{cm}$)	
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$			4.60μ ($2174/\text{cm}$)	$\sim 4.52 \mu$ ($2212/\text{cm}$)
$\text{BrC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$			4.62μ ($2164/\text{cm}$)	$\sim 4.53 \mu$ ($2207/\text{cm}$)

Die Struktur des Triphenylphosphin-fluoracetylen als $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{C}\equiv\text{CH}]^{\oplus} \text{F}^{\ominus}$ ergibt sich aus der spontanen Hydrolyse zu Triphenylphosphinoxyd, Acetylen und Fluorwasserstoff. Bemerkenswert ist die langwellige Lage für die $\text{C}\equiv\text{C}$ - und Acetylenwasserstoff-Dehnschwingung, die möglicherweise schon einen gewissen Allencharakter anzeigt. Der Mechanismus der Äthynylphosphonium-Salzbildung erhellt aus dem Verhalten der anderen in der Tab. 2 zusammengefaßten Halogenacetylenverbindungen. Dichloracetylen als besonders elektrophile Verbindung⁸⁾ reagiert bei Raumtemperatur in wenigen Stunden unter Salzabscheidung und ist nur mit dem in der Tab. 2 angeführten, noch reaktionsfähigeren α -Chlor-äthynylketon vergleichbar. Während aliphatisch-substituierte Chloracetylene nur äußerst langsam reagieren und nicht weiter untersucht wurden, nehmen Phenylchloracetylen und Phenylbromacetylen eine Mittelstellung ein und reagieren in einigen Tagen praktisch vollständig. Mit den beiden letzten Verbindungen gelingt auch die Umsetzung zu den Phenyläthynylammoniumverbindungen, wenn man das besonders nucleophile Triäthylen-

⁸⁾ E. OTT und W. BOSSALLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 88 [1943].

diamin als tertiäres Amin verwendet. Auch Fluoracetylen reagiert sehr schnell, liefert aber nur verharztes, unlösliches schwarzes Material. Die genannten Phenyläthynylammoniumverbindungen zersetzen sich mit Wasser sofort unter Aufhebung der Dreifachbindung. Leider erfolgt die Umsetzung mit Aminen sehr viel langsamer als mit dem Phosphin⁹⁾, so daß die sonst kaum zugänglichen Äthynylphosphoniumverbindungen weiterhin schwierig zu erhalten sind. Immerhin bietet sich eine interessante Möglichkeit zur Synthese der wenig bekannten *N*-Acetylenverbindungen¹⁰⁾. Informationshalber wurde das Dichloracetylen auch mit den besonders nucleophilen Enaminen am Beispiel des Cyclohexanon-Pyrrolidin-Derivates zu kondensieren versucht. In 5-proz. Ausbeute wurde nach der Hydrolyse ein kristallines Produkt erhalten, dessen Analyse und IR-Spektrum dem Additionsprodukt aus Cyclohexanon und Dichloracetylen entspricht und das demnach das α -[*trans*-Dichloräthylen]-cyclohexanon darstellt¹¹⁾.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. REMLINGER, Herrn Dr. J. DALE und Herrn Prof. H. B. HENBEST danken wir für anregende Diskussionen sowie Herrn Prof. F. BOHLMANN und Herrn Prof. R. B. WOODWARD für die Durchsicht des Manuskriptes.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

(Mitbearbeitet von MICHAEL REINSTEIN und PAUL VALANGE)

Monofluor-acetylen aus 1-Fluor-1.2-dibrom-äthylen: Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 100-ccm-Erlenmeyer-Kolben mit Magnetührung, der auf einem T-Stück einen Tropftrichter und einen mit Anschluß an einen Wassergasometer versehenen Kühler trug, 20 ccm absol. Tetrahydrofuran über 5 g Magnesiumspänen zum Rückfluß erhitzt. Nachdem das Druckgleichgewicht erreicht war, ließ man schnell, zunächst unverdünnt, etwa 1 ccm von insgesamt 6.1 g 1-Fluor-1.2-dibrom-äthylen (s. unten) zufließen und dann während 30 Min. den Rest, gelöst in 20 ccm Tetrahydrofuran. Das Fluoracetylen entwich durch ein Calciumchloridrohr in den Gasometer und wurde über Wasser aufgefangen. Nach der Zugabe kochte man noch weitere 30 Min. und erhielt insgesamt 600 ccm Gas, entsprechend einer Bruttoausbeute bei 20°/760 Torr von 82% d. Th., die sich bei einem durch Gasdichte bestimmten Mol.-Gew. von 43.6 (theor. 44.0) dem IR-Spektrum zufolge nur um einige Prozente verringern dürfte wegen des anwesenden freien Acetylens. Das Acetylen ließ sich durch Gaschromatographie abtrennen:

Bei 0° ließ man das unreine Monofluor-acetylen im Heliumstrom (40 ccm/Min.) durch eine 4 m lange Kolonne (Durchmesser 4 mm) treiben, die mit 25 g Kieselgur („Ambacel“) gefüllt war, beladen mit einem Gemisch aus 14% Di-n-nonylphthalat und 86% Dimethylformamid.

*) Für die Analysen danken wir Fräulein GRAF, Herrn GOES und Herrn HOUQUET, für die Hilfe bei der Gaschromatographie den Herren Dr. RODRIGUEZ und BULTOT. Als Meßapparate wurden benutzt: Das IR-Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, das IR-Meßgerät Beckman D 5 und für Schmelzpunktsbestimmung die Kofler-Bank.

⁹⁾ W. A. HENDERSON JR. und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 5794 [1960].

¹⁰⁾ V. WOLF, Vortrags-Ref. Angew. Chem. 73, 34 [1961]; V. WOLF und F. KOWITZ, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 [1960].

¹¹⁾ Ähnliche Additionen vom Typ der Michael-Addition an Dichloracetylen vgl. E. OTT, W. OTTMEYER und K. PACKENDORFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1941 [1930].

Die Desorption erfolgte in etwa folgenden Zeitabständen: Stickstoff 5 Min., Fluoracetylen 7 Min., Acetylen 21 Min. Zum Vergleich wurde später für beigefügtes Monochlor-acetylen gefunden: 56 Min.

IR: CH 3.0 μ (3333/cm)

C \equiv C 2 Doublets 4.45 μ (2247/cm), 4.50 μ (2222/cm)
4.72 μ (2118/cm), 4.78 μ (2092/cm)

CF 9.29 μ (1077/cm), 9.50 μ (1052/cm)

Dampfdrucke

°C	-150	-146	-128	-119.5	-110.4	-109.8
°K	123	127	145	153.5	152.5	163.2
Torr	26	30.5	165	290	521	543

-104.4°/760 Torr (graphisch ermittelt. Sdp.)

Qualitativer Vergleich des Deuterium-Proton-Austausches zwischen Chloracetylen und Fluoracetylen in deuteriertem Äthanol: Bei -200° wurden je 50 ccm Monofluor-acetylen und Monochlor-acetylen zu je 5 ccm Deutero-äthanol (mit je 1.72 mg Na gelöst) in zwei gleiche 250-ccm-Kolben gegeben. Danach tauchte man gleichzeitig beide Kolben in ein Bad bei etwa -65° und hielt sie dort 10 Min. Durch Kontrolle der IR-Spektren (C-D- und C-H-Bande) wurde geschätzt, daß die Deuterierung beim Chloracetylen etwa doppelt so schnell verlief wie beim Fluoracetylen.

Fluoracetylen aus 1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan (s. unten): In einem Apparat, wie oben angegeben, wurde unter Beibehaltung aller Mengen nur das 1-Fluor-1.2-dibrom-äthylen ersetzt durch 10.5 g 1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan. Im Gasometer wurden bei 20° 472 ccm aufgefangen, entspr. einer Rohausbeute von 66% d. Th. Der Gehalt an freiem Acetylen war dem IR-Spektrum zufolge höchstens 10%.

1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan (über Tribromäthylen und Pentabromäthan): Zu 1700 g symm. *Tetrabromäthan* in einem 2-l-Dreihalskolben ließ man während 2 Stdn. eine Lösung von 280 g Kaliumhydroxyd in 1 l Äthanol tropfen und erwärmte noch 30 Min. unter Rückfluß. Nach Stehenlassen über Nacht filtrierte man vom Salz und destillierte den Alkohol ab. Der Rückstand wurde mit 300 ccm Wasser versetzt. Nach Abtrennung der organischen Phase trocknete man mit Natriumsulfat und destillierte: Sdp.₉ 53°, Ausb. 900 g *Tribromäthylen* (68% d. Th.). Zu der Gesamtmenge gab man ohne Verdünnung unter Wasserkühlung langsam 550 g elementares *Brom* und erhitze noch 15 Min. auf dem Wasserbad. Man erhielt durch Destillation Sdp.₁₅ 140°, 1310 g *Pentabromäthan*, 90% d. Th.

Die Fluorierung erfolgte in zwei Ansätzen (im wesentlichen nach F. SWARTS¹²⁾): 650 g *Pentabromäthan* wurden mit 90 g *Antimontrifluorid* und 30 ccm *Brom* in einem Kupferapparat 15 Stdn. bei 135° Badtemperatur unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen goß man das Reaktionsgemisch zu 500 ccm konz. Salzsäure in einen Scheidetrichter. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit einer konzentrierten Weinsäure-Lösung gewaschen und dann mit einer Hydrogensulfat-Lösung bis zur Bromentfernung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destillierte das *1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan* bei Sdp.₁₃ 90–100°: 525 g, 47% d. Th. Man erhielt einen geringen Vorlauf, Sdp.₁₈ 80°, und als Nachlauf etwas unverändertes Ausgangsmaterial.

*1-Fluor-1.2-dibrom-äthylen*¹³⁾: Unter Rühren ließ man zu 25 g Zinkspänen und einigen Kristallen CuCl₂ in 50 ccm absol. Äther in einem 1500-ccm-Erlenmeyer-Kolben etwa 1 ccm von insgesamt 100 g *1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan* tropfen. Nach dem sichtbaren Reak-

¹²⁾ Bull. Acad. roy. Belgique, 3e Sér. 33, 439 [1897].

¹³⁾ F. SWARTS, Bull. Acad. roy. Belgique 1911, 563; C. 1911 II, 848.

tionsbeginn gab man in den Kolben schnell weitere 150 ccm Äther und gab dann das *1-Fluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan* tropfenweise so zu, daß ein leichter Rückfluß erhalten blieb. Dann ließ man noch weitere 10 Min. kochen, ließ abkühlen und trennte die Reaktionsflüssigkeit vom Festkörper, wusch mit verd. Salzsäure und Wasser. Nach dem Trocknen destillierte das *1-Fluor-1.2-dibrom-äthyl*en bei 89–91°: 33.5 g ~60% d. Th.

Versuche zur Fluoracetylen-Darstellung

1. Aus *cis-Fluor-bromäthyl*en⁷⁾ mit festem KOH

a) Zutropfen von *1-Fluor-2-brom-äthyl*en in 50-proz. Ätherlösung zu überschüss. festem KOH zwischen 130 und 200° gab kein Fluoracetylen.

b) Ein mit festem Kaliumhydroxyd gefülltes Rohr wurde mit beiden Enden an Rundkolben angeschlossen, von denen der eine 12 g *cis-Fluor-bromäthyl*en enthielt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Dann setzte man das System unter Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) und erwärmte langsam den Kolben mit dem Fluor-bromäthylen, während der andere mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Nachdem alles Ausgangsmaterial verbraucht war, ließen sich 230 ccm Gas isolieren. Mol.-Gew.: Gef. 41, theor. 44. Das IR-Spektrum zeigte das Monofluoracetylen stark mit Acetylen verunreinigt.

2. *cis-Fluor-bromäthyl*en und *1-Fluor-1.1-dichlor-äthan* wurden mit 20-proz. alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, 10-proz. Natriumalkoholatlösung unter Rückfluß umgesetzt. Jedes Mal wurden geringe Gasmengen erhalten, die im IR-Spektrum ein Gasgemisch mit Fluoracetylengehalt anzeigten.

3. Mit Lithiumpiperidin wurde die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus *1-Fluor-1.1-dichlor-äthan* versucht. Nach der Hydrolyse wurde sehr wenig Gasgemisch erhalten, in dem nach IR-Spektrum Fluoracetylen und Chloracetylen erhalten waren.

Versuche zur Fluoracetylenid-Darstellung in flüssigem Ammoniak

1. Aus 0.32 g Natrium wurde in 30 ccm flüssigem Ammoniak in einem 250-ccm-Dreihalskolben unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß das Amid dargestellt. Nach Abkühlen auf –80° leitete man 1 l Fluoracetylen ein und ließ 15 Min. unter Rühren reagieren, ehe man 1.92 g *Triphenyl-zinnchlorid* in 50 ccm absol. Äther zutropfen ließ. Danach wurde das Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther (40–50°) ausgekocht. Der Lösungsrückstand gab 750 mg weiße Kristalle, die durch Rekrystallisation gereinigt wurden. Schmp. 112°, IR: C≡N 4.51 μ (2218/cm).

(C₆H₅)₃Sn·CH₂·CN (390.1) Ber. C 61.58 H 4.39 N 3.59 Gef. C 61.53 H 4.34 N 3.53

2. In einem Apparat, wie oben beschrieben, stellte man aus 0.75 g Lithium in 30 ccm flüssigem Ammoniak das Amid dar, kühlte auf –80° und addierte unter Rühren 4.2 g *1-Fluor-1.1-dichlor-äthan* in 20 ccm absol. Äther. Nach 30 Min. setzte man 12 g *Triphenyl-zinnchlorid* in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran während 15 Min. zu. Danach ließ man 2 Stdn. unter Ammoniak-Rückfluß reagieren und versetzte mit 15 g trockenem Ammoniumchlorid und 70 ccm Äther. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks filtrierte man von den Salzen und verdampfte das Lösungsmittel. Der kristalline Rückstand zeigte nur die Bande des *Triphenyl-zinnacetonitrils* bei 4.51 μ . Rekrystallisation ergab nur Kristalle vom Schmp. 112° ohne Depression des Misch-Schmelzpunkts mit dem Material der obigen Präparation.

3. Wie oben angegeben, wurden zu dem aus 0.07 g Lithium dargestellten Amid in 10 ccm flüssigem Ammoniak zuerst 0.6 g *cis-Fluor-bromäthyl*en⁷⁾ und dann 1.92 g *Triphenyl-zinnchlorid* gegeben. Es wurde, wie oben beschrieben, weitergearbeitet. Der Ammoniak-Rückstand gab nur das typische IR-Spektrum des *Triphenyl-zinnacetonitrils* und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

4. *trans-Fluor-bromäthyl*en⁷⁾ gab unter den Bedingungen von 3. das gleiche Resultat wie oben das *cis-Fluor-bromäthyl*en.

5. Ohne Unterschied gaben sowohl *cis*- als auch *trans*-Fluor-chloräthylen unter den Bedingungen von 3. ein Gemisch von *Triphenyl-zinnacetonitril* und dem bekannten *Triphenyl-zinnchloracetylen*⁴⁾. Dabei machte dem IR-Spektrum zufolge letzteres weitaus den Hauptanteil aus.

cis-Fluor-chloräthylen und *Methylithium*: 16 g *cis*-Fluor-chloräthylen in 40 ccm absol. Äther wurden während 25 Min. bei 0° unter Rühren zu 460 ccm 0.87 n *Methylithium* gegeben. Nach 2stdg. Reaktion gab man ohne Kühlung bei Raumtemperatur in 5 Min. 20 g *Cyclohexanon* zu und kochte dann 30 Min. Danach wurde mit Wasser und 4 ccm 6 n HCl bei 0° zersetzt. Nach dem Aufarbeiten wurde der Äther-Rückstand destilliert und ergab als einziges Produkt, das dem IR-Spektrum zufolge eine Dreifachbindung aufwies, eine Gesamtfraction von 8.62 g, Sdp.₁₃ 97–100°, die in allen Eigenschaften dem bekannten *Chloräthiny-cyclohexanol*⁴⁾ entsprach.

Die Umsetzung von Fluoracetylen mit lithiumorganischen Verbindungen

a) Mit *Butyllithium*: In einen 500-ccm-Rundkolben wurden 21 ccm einer äther. Butyllithiumlösung (aus Brombutan, 0.96 n) gegeben. Man tauchte den Kolben in flüssigen Stickstoff und evakuierte ihn auf 10⁻² Torr. Aus einer Gasbürette kondensierte man dazu 220 ccm Fluoracetylen. Man erwärmte auf Raumtemperatur und nahm nach 2 Stdn. Reaktionszeit unter Stickstoff IR-Spektren von Proben der Gasphase und des halbfesten Reaktionsgemisches. Nur letzteres zeigte in Paraffinverreibung Banden für die Dreifachbindung, und zwar bei etwa 4.77 μ (2096/cm) und 4.91 μ (2036/cm). Man evakuierte wie vorher das Reaktionsgefäß und zersetzte mit 5 ccm Wasser. Es entstand ein Gas, dessen IR-Spektrum das Fluoracetylen anzeigte. Das Gaschromatogramm (Dinonylphthalat, 1 m Kolonnenlänge bei 70°/Helium) zeigte das *Hexin*, dessen eigenartiger Geruch sowie IR-Spektrum ebenfalls zur Charakterisierung herangezogen wurden.

b) Mit *Phenyllithium* wurde entsprechend wie oben gearbeitet. Analoge Ergebnisse wurden erhalten. Für die Lithiumderivate wurden Banden bei etwa 4.75 μ (2105/cm) und 4.92 μ (2032/cm) gefunden. Nach der Hydrolyse entstand neben Fluoracetylen das *Phenylacetylen*, dessen Charakterisierung durch IR-Spektrum und Gaschromatogramm erfolgte (Dinonylphthalat, 30 cm Kolonnenlänge bei 90°/Helium).

Fluor- und Chloracetylen mit Triphenylphosphin: Je 2.61 g Triphenylphosphin in 75 ccm absol. Äther wurden mit je 220 ccm Fluoracetylen und Chloracetylen zur Reaktion gebracht, indem das Reaktionsgefäß durch ein kurzes Glasrohr mit dem Gasvolumen verbunden wurde. Nach 30 Stdn. bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wurden im Stickstoffstrom die Reaktionsgase verjagt. Mit Chloroform wurde das Reaktionsgemisch klar gelöst und mit Wasser zersetzt. Die Titration der gebildeten Säure ergab 73% d. Th. für das Fluoracetylen und Spuren für das Chloracetylen. Bei einer Wiederholung wurden nach 100 Stdn. Reaktionszeit für das Chloracetylen 4.3% Umsatz titriert. Ähnliche Versuche ergaben bei der Hydrolyse des Triphenyl-äthinyolphosphoniumfluorids neben Fluorwasserstoff Triphenylphosphinoxid (Schmp. 156°) und freies Acetylen.

Kondensation von Halogenacetylenverbindungen mit Triphenylphosphin und Triäthylendiamin

a) *Dichloracetylen und Triphenylphosphin*: Unter Stickstoff wurden 1 g Triphenylphosphin mit 0.5 g Dichloracetylen in zusammen 20 ccm absol. Äther bei -50° vereinigt. Nach dem Erwärmen auf 0° trat weiße Kristallabscheidung ein. Bei Raumtemperatur war die Reaktion nach etwa 1 Stde. beendet. Unter Stickstoff wurde abfiltriert, mehrfach mit absol. Äther gewaschen. Nach dem Trocknen während 25 Min. bei 35° wurden das IR-Spektrum und die Analyse durchgeführt: C \equiv C 4.75 μ (2105/cm).

C₂₀H₁₅ClP (357.2) Ber. P 8.69 Gef. P 8.40

b) Nach 24 stdg. Kochen von 2.72 g *Phenyl-chloracetylen* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 5.24 g *Triphenylphosphin* wurden 6.6 g weißes Salz abfiltriert und mit Petroläther (Sdp. 40–60°) gewaschen. Ausb. 6.6 g (83% d. Th.). IR (in Paraffin): $C\equiv C$ 4.60 μ (2173/cm). Titration: 0.241 g verbrauchen 6.0 ccm n_{10} NaOH \sim 95% Reinheit.

c) Wie oben wurden 3.62 g *Phenyl-bromacetylen* umgesetzt: Ausb. 6.65 g (75% d. Th.). IR (in Paraffin): $C\equiv C$ 4.62 μ (2164/cm).

Titration: 1.08 g verbrauchen 19.8 ccm n_{10} NaOH \sim 95% Reinheit.

d) In absol. Äther wurden qualitativ äquivalente Mengen *Phenyl-chloracetylen* und *Phenyl-bromacetylen* mit *Triäthylendiamin* umgesetzt. Die IR-Spektren der abgeschiedenen Salze wurden bestimmt:



e) Wie unter a–d angegeben, wurden in Ätherlösung qualitativ *Chlorpropargylol* und dessen *Pyranyläther* sowie *1-Chlor-pentin-(1)-on-(3)* mit *Triphenylphosphin* umgesetzt. Die letztere Reaktion verlief praktisch momentan und lieferte ein äußerst empfindliches Produkt. Die $C\equiv C$ IR-Werte zeigt Tab. 2.

Kondensation von Pyrrolidino-cyclohexen mit Dichloracetylen: 22.5 g Enamin (aus Cyclohexanon und Pyrrolidin) (Sdp.₅ 90°) in 100 ccm Dioxan und 15 g Triäthylamin wurden mit 28 ccm äther. Lösung von 14 g Dichloracetylen während 40 Min. bei 0° unter Rühren langsam vereinigt. Nach Aufbewahren über Nacht wurde mit Eiswasser und verd. Salzsäure versetzt und mit Äther wie üblich aufgearbeitet. Der Ätherrückstand ergab bei der Destillation eine Fraktion von 5.6 g, Sdp._{0.6} 84–87°, aus der weiße Kristalle isoliert wurden. Schmp. aus Petroläther (Sdp. 40–60°) 60°.

