

Fluorierung von $C_3H_6Cl_2$ mit Fluor, 1,2-Dichlorpropan (2,4 g/Std.) mit N_2 (11 Liter/Std.) als Trägergas; Fluor (4,85 g/Std.) verdünnt mit N_2 (2 bis 3 Liter/Std.).

Temperatur (°C)	Ges.-Menge $C_3H_6Cl_2$ (g)	Ges.-Menge Chlorperfluoralkane (g)	Anteil an der Gesamtmenge der Chlorperfluoralkane (%)						Rest	
			C_3F_7Cl $K_p = -2^\circ C$	1,2- $C_3F_6Cl_2$ (2) $K_p = 34,7^\circ C$	1,3- $C_3F_6Cl_2$ $K_p = 33,8^\circ C$	$C_3F_5Cl_3$ $K_p = 74-76^\circ C$	$C_3F_4Cl_4$ $K_p = 112-114^\circ C$			
120	103,1	48,69	22,3	33,9	8,2 [a]	9,6	2,3 [a]	3,7	13,5	17,1
135	134,3	49,78	25,0	23,6	4,5	22,1	4,8	1,0	19,9	6,0
150	115,1	46,29	14,79	20,1	4,1	14,2	3,7	1,8	32,3	4,4
175	86,4	49,51	16,48	13,9	4,1	25,2	8,8	2,1	25,2	12,4
200	81,6	49,40	18,05	28,4	8,8	20,4	7,1	0,9	24,7	5,0

[a] Die Zahlen in dieser Spalte sind Ausbeuten (%) bezogen auf eingesetztes 1,2-Dichlorpropan.

jedoch anders als (9), setzt sich (4) nach bisherigen Beobachtungen nicht mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester um.

Eingegangen am 2. Mai 1967 [Z 505]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

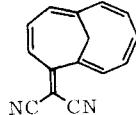
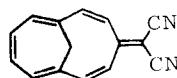
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie Organique 3, Place du Château, Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. L. Knothe
Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] H. Prinzbach u. U. Fischer, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966).

[3] Wir danken Prof. E. Vogel für die Vorschriften und Dr. W. Grimme für Ratschläge.

[4] Analoge Verhältnisse wurden bei der Umsetzung mit Malodinitril festgestellt. Zwei Verbindungen ließen sich bisher isolieren, denen wir die Strukturen



zuschreiben. B. Schnellbacher, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das höhere Lehramt, Universität Freiburg 1967.

[5] Dr. U. Scheidegger, Varian AG., Zürich.

[6] Dr. H. Achenbach, Universität Freiburg.

[7] R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel u. J. Hudec, Tetrahedron, Suppl. 7, 355 (1966).

[8] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher u. C. C. Thompson jr., J. Amer. chem. Soc. 88, 1349 (1966).

Dichlorhexafluorpropan durch Fluorierung von 1,2-Dichlorpropan [1]

Von M. Schmeisser, K. P. Ehlers und P. Sartori [*]

Herrn Professor Friedrich Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Über die Einwirkung von elementarem Fluor auf Chlor-kohlenwasserstoffe ist bisher nur wenig bekannt [2]. Wie bei der elektrochemischen Fluorierung hemmt Chlorsubstitution auch bei der Einwirkung von elementarem Fluor die Substitution von Wasserstoff durch Fluor.

Wir untersuchten 1,2-Dichlorpropan (1) auf seine Eignung für die Gewinnung von 1,2-Dichlorhexafluorpropan (2). Diese Verbindung, $K_p = 34,7^\circ C$, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Hexafluorpropen in Frage kommen kann [3], ist bisher nur schlecht zugänglich [4].

Die Fluorierung von (1) wurde zwischen 100 und 200 °C in der Dampfphase in einem mit Cu-Wolle gefüllten Reaktionsofen (80 mm Durchmesser, 1150 mm Länge) aus Kupfer durchgeführt, der im Prinzip dem von Bigelow, Calfee und Miller [5] beschriebenen Gerät entspricht. Mit N_2 verdünntes Fluor und ein mit dampfförmigem (1) beladener N_2 -Strom wurden im Reaktionsofen zusammengeführt, die Produkte

zur Entfernung von HF über NaF geleitet und in Kühlfallen ausgefroren. F_2 wurde in geringem Überschuß eingesetzt. Neben chlorhaltigen Fluorierungsprodukten entstanden große Mengen CF_4 , C_2F_6 und C_3F_8 . Die chlorhaltigen Fluorierungsprodukte konnten bei $-78^\circ C$ quantitativ ausgefroren werden. Sie wurden durch fraktionierende Destillation in einer Podbieliak-Kolonne oder durch präparative Gaschromatographie getrennt und analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert. Stellungsisomere mit gleichem Chlorierungsgrad konnten nicht getrennt werden. Die Anteile von (2) und 1,3-Dichlorperfluorpropan wurden durch Behandeln des Gemisches mit Zn in Äthanol bestimmt. Dabei entstand aus (2) Hexafluorpropen, aus 1,3-Dichlorperfluorpropan dagegen Hexafluorchlorpropan. Wie die Tabelle zeigt, läuft die Ausbeute an (2) in Abhängigkeit von der Temperatur durch ein Minimum.

Es lassen sich also in einem Schritt aus relativ leicht zugänglichem Ausgangsmaterial Ausbeuten an (2) isolieren, die den Ausbeuten bei der gezielten Synthese von (2) [4] gleichen.

Freies Chlor ließ sich im Reaktionsgemisch nicht nachweisen. Jedoch sprechen die starke Isomerisierung und das Auftreten von chlorfreien neben starker chlorhaltigen Produkten für eine intermediaire Chlorabspaltung. Unter den Reaktionsbedingungen kann Cl_2 mit F_2 rasch zu ClF reagieren, das seinerseits unter Chlorsubstitution und HF-Bildung mit C—H-Verbindungen zu reagieren vermag.

Die analoge Fluorierung von Propan und Butan liefert mit 75 bis 80 % Ausbeuten die entsprechenden Perfluorierungsprodukte C_3F_8 bzw. C_4F_{10} [6].

Eingegangen am 26. Mai 1967 [Z 531]

[*] Prof. Dr. M. Schmeisser, Dr. K. P. Ehlers, Dr. P. Sartori
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule
51 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1

[1] 1. Mitteilung über die Einwirkung von Fluor auf Halogen-kohlenwasserstoffe.

[2] Zusammenfassung: E. Forche in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 36.

[3] A. L. Henne u. T. P. Waalkes, J. Amer. chem. Soc. 68, 496 (1946).

[4] Siehe [2] S. 59, 70, 140.

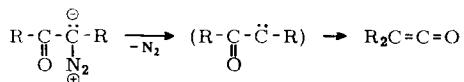
[5] L. A. Bigelow, J. D. Calfee u. W. T. Miller, J. Amer. chem. Soc. 59, 198 (1937).

[6] M. Schmeisser u. P. Sartori, unveröffentlichte Versuche.

Diphenylketen nach einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren

Von W. Ried und P. Junker [*]

Diphenylketen wurde bisher entweder durch Erhitzen einer benzolischen Azibenzil-Lösung auf $70^\circ C$ [1] oder durch Eintropfen der Lösung im N_2 -Strom in einen auf $105-110^\circ C$ geheizten Kolben [2] dargestellt.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$

Beide Methoden haben den Nachteil, daß bereits gebildetes Diphenylketen solange erhitzt werden muß, bis alles Azibenzil zersetzt und umgelagert ist. Dies führt bei größeren Ansätzen ($> 0,5 \text{ mol}$) zu erheblichen Verlusten, da Diphenylketen in der Wärme leicht polymerisiert und außerdem sowohl mit Azibenzil als auch mit dem intermediären Carben reagieren kann. Gute Diphenylketen-Ausbeuten erhält man dagegen bei Verwendung der in Abbildung 1 gezeigten Apparatur, in welcher das gebildete Keten sofort aus der heißen Reaktionszone entfernt wird.

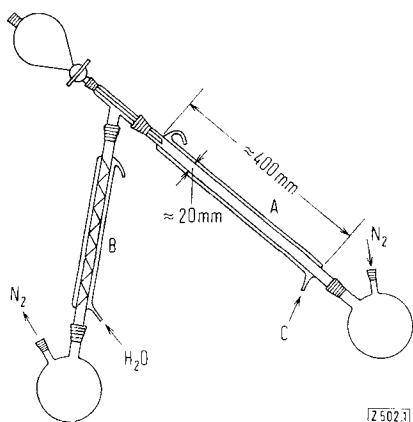


Abb. 1. Apparatur zur Diphenylketen-Darstellung in kontinuierlichem Verfahren.

Durch den Mantel C des schrägstehenden Kühlers A leitet man eine 130°C heiße Heizflüssigkeit (z.B. Paraffinöl) und bläst durch die Apparatur vom unteren Ende des beheizten Rohres her einen schwachen N_2 -Strom. Sobald die Luft verdrängt ist, läßt man aus dem Tropftrichter eine benzinische Azibenzil-Lösung langsam einlaufen. Das Lösungsmittel verdampft sofort, während sich das Azibenzil zersetzt und umlagert; die Benzoldämpfe werden im absteigenden Kühler B kondensiert. Man stellt die Tropfgeschwindigkeit so ein, daß die N_2 -Entwicklung etwa 5 cm vor dem unteren Ende der beheizten Zone beendet ist. Das gebildete Diphenylketen wird durch die nachlaufende Reaktionslösung aus dem heißen Rohr in die kalte Vorlage gespült. Die Ausbeute beträgt nach der Hochvakuumdestillation rund 80 %.

Die Apparatur läßt sich auch zur Darstellung von Dimethylketen aus Azibutanon^[3] verwenden, wenn man das Reaktionsrohr auf $170\text{--}180^\circ\text{C}$ bringt. Da Dimethylketen schon bei 34°C siedet, muß man ein hochsiedendes Lösungsmittel, z.B. Tetralin oder 1-Methylnaphthalin, verwenden. Dieses fließt durch das heiße Reaktionsrohr ab, während das Keten abdestilliert und in einer anstelle des Kühlers B montierten Kühlfalle kondensiert oder direkt gasförmig weiterverarbeitet werden kann. Die Dimethylketen-Ausbeute liegt nach dieser Methode bis jetzt noch unter der durch Zersetzung von Dimethylmalonsäure-dimethylketen-acylal erzielten^[4].

Diphenylketen:

224 g (1 mol) Benzilmonohydrazone werden mit 320 g gelbem Quecksilberoxid und 100 g wasserfreiem Natriumsulfat in 800 ml wasserfreiem Benzol vermischt, nach Zusatz von 1 bis 2 ml methanolischer KOH 1 Std. unter Eiskühlung geführt und filtriert. Das Filtrat läßt man in die beschriebene Apparatur eintropfen (Temp. d. Heizflüssigkeit: $130\text{--}135^\circ\text{C}$); anschließend destilliert man das in der Vorlage angesam-

melte Rohprodukt möglichst schnell. Ausbeute 149 g (77 %); orange Flüssigkeit, $K_p = 109^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$ (^[2]: $K_p = 125^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}$).

Eingegangen am 27. April 1967 [Z 502]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. P. Junker
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

[1] G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2346 (1909).

[2] L. J. Smith u. H. H. Holm, Org. Syntheses 20, 47 (1940).

[3] O. Diels u. K. Pflaumer, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 223 (1915).

[4] H. Bestian u. D. Günther, Angew. Chem. 75, 841 (1963);
Angew. Chem. internat. Edit. 2, 608 (1963).

Tetracarbonyl(hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien)-chrom(0), der erste π -Komplex des Dewarbenzol-Systems

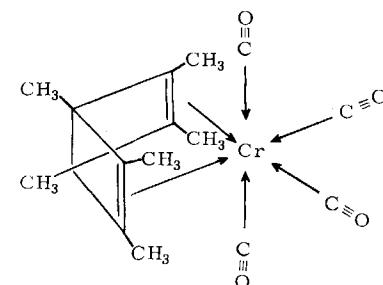
Von E. O. Fischer, C. G. Kreiter und W. Berngruber [*]

Durch 1,5-stündiges Erwärmen von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[1] mit Hexamethyl-Dewarbenzol^[2] in Dioxan auf 40°C , Filtration, Einengen des Filtrats bis zur Trockne und Chromatographieren des Rückstandes an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) mit n-Hexan erhielten wir als ersten π -Komplex des Dewarbenzol-Systems gelbes, gut kristallisierendes $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (*1*) mit ca. 5 % Ausbeute. Die in organischen Solventien wie Benzol, Chloroform, n-Hexan monomer leicht lösliche Verbindung sublimiert unverändert bei 60°C im Hochvakuum und zersetzt sich erst bei 115°C unter Schwarzfärbung.

Daß (*1*) Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien als zweizähligen Liganden enthält, geht aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor. Es zeigt in CDCl_3 nur zwei scharfe Signale bei $\tau = 8,26$ und $9,1$ (Tetramethylsilan als innerer Standard) mit den relativen Intensitäten 2:1. Die chemischen Verschiebungen weichen damit nur wenig von denen des freien Hexamethyl-Dewarbenzols ($\tau = 8,45$ und $8,94$) ab. Das beim Erwärmen von Hexamethyl-Dewarbenzol sonst leicht entstehende Hexamethylbenzol zeigt dagegen in seinem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex lediglich ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\tau = 7,67$.

Die im IR-Spektrum von (*1*) im ν_{CO} -Bereich in n-Hexan auftretenden vier scharfen Bändern bei 2025, 1940, 1920 und 1900 cm^{-1} stehen mit der $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppierung im Einklang und zeigen im Vergleich mit dem ganz ähnlich gebauten Norbornadien- $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ^[3] (ν_{CO} bei 2032, 1960, 1946 und 1915 cm^{-1} in n-Hexan) die etwas schwächere Bindungsfähigkeit von Hexamethyl-Dewarbenzol. ν_{CO} -Bänder des Hexamethylbenzol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[4], die in n-Hexan bei 1960 und 1890 cm^{-1} liegen, waren im IR-Spektrum von (*1*) nicht zu beobachten.

Die Verschiebung der im IR-Spektrum von freiem Hexamethyl-Dewarbenzol (kapillar) bei 1694 cm^{-1} liegenden $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande nach 1543 cm^{-1} im IR-Spektrum von (*1*) (KBr-Preßling) zeigt, daß beide $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen mit dem Metall in Wechselwirkung treten.



Im Massenspektrum^[5] von (*1*) traten neben dem Molekülion $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_4^+$ ($m/e = 326$) die charakteristischen Bruchstücke $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3^+$ (298), $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_2^+$