

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

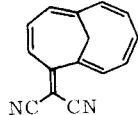
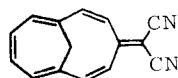
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie Organique 3, Place du Château, Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. L. Knothe
Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

[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 préparative 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.