

GÜNTHER SCHIEMANN und KARLHEINZ BROMME mitbearbeitet von BOY CORNILS

Fluorierungen organischer Verbindungen mit Chlortrifluorid, I

Einwirkung von Chlortrifluorid auf Benzol in der Gasphase*)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 26. Februar 1965)

Durch möglichst schnelle und gründliche Durchmischung von mit Stickstoff verdünntem Benzoldampf und Chlortrifluorid wurde in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur die Fluorierung des Benzols in der Gasphase erreicht. Außer Fluorbenzol wurden Chlorierungsprodukte erhalten, im besten Falle 40–50%, berechnet auf eingesetztes Benzol. Nichtaromatische Verbindungen traten nur bis zu etwa 1.5% als flüchtige Substanzen auf; je nach den angewandten Mengenverhältnissen und Temperaturen (60–300°) wurden die Reaktionsprodukte in verschiedenem Verhältnis gefunden. — Die mit Benzol erhaltenen Ergebnisse wurden durch gleichartige Umsetzung von Fluorbenzol ergänzt.

Die Fluorierung von Benzol mit elementarem Fluor oder anderen Fluorierungsmitteln ist ein altes Problem.

Bancroft mit *Jones*¹⁾ und *Whearty*²⁾ stellten 1929/30 fest, daß bei der Reaktion von Benzol mit Fluor auch bei tieferen Temperaturen eine Explosion eintritt, die nur bei Verdünnung mit Stickstoff verhindert werden kann. Es sind aber im günstigsten Falle nur teerige Massen mit organisch gebundenem Fluor erhalten worden und kein Fluorbenzol. Das gleiche Ergebnis erzielten *Dinroth* und *Bockemüller*^{3,4)} sowie *Fredenhagen* und *Cadenbach*⁵⁾. Auch in der Gasphase erzielten *Bigelow* oder *Musgrave* und *Smith* insofern keine Fortschritte, als bei der Umsetzung von Benzol in speziell entwickelten Reaktoren keine aromatischen Verbindungen erhalten wurden^{6–10)}. Erst *Musgrave* und *Ellis*^{11,12)} gelang es, bei der Flüssigphasenfluorierung

*) Vgl. K. Bromme, Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1962. Die Ergebnisse dieser Mitteilung wurden bereits vorgetragen auf dem zweiten internat. Fluorsymposium, Denver (USA) im Juli 1962, auf dem IUPAC-Kongress in London 1963, auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung in Braunschweig, April 1963, und in den GDCh-Ortsverbänden Clausthal (Dez. 1963) und Darmstadt (Feb. 1964).

1) W. D. Bancroft und N. C. Jones, Trans. electrochem. Soc. **55**, 183 (1929).

2) W. D. Bancroft und S. F. Whearty, Proc. nat. Acad. Sci. **17**, 183 (1931).

3) O. Dinroth und W. Bockemüller, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 516 (1931).

4) W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. **506**, 20 (1933).

5) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 928 (1934).

6) N. Fukuhara und L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2792 (1941).

7) A. R. Gilbert und L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2411 (1950).

8) E. A. Tyczkowski und L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3523 (1953).

9) W. K. R. Musgrave und F. Smith, J. chem. Soc. [London] **1949**, 3021.

10) W. K. R. Musgrave und F. Smith, J. chem. Soc. [London] **1949**, 3026.

11) F. Ellis und W. K. R. Musgrave, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3608.

12) F. Ellis und W. K. R. Musgrave, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1063.

rung von Benzol mit ClF_3 in Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Halogenüberträgern aromatische Fluor- und Chlorverbindungen zu erhalten. Auch dabei entstanden Biphenyle und beträchtliche Mengen teeriger Rückstände. Dagegen führte die Gasphasenfluorierung von Benzol mit Chlortrifluorid nach Banks, Musgrave und Sowler¹³⁾ in einem Reaktor, der dem concentric ringburner von Bigelow entsprach, in der Hauptsache wiederum nur zu Additionsverbindungen des Typs $\text{C}_6\text{H}_x\text{F}_y\text{Cl}_z$ (mit $x + y + z = 12$, $x \leq 6$).

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse versuchten wir eine Gasphasenfluorierung von Benzol mit Chlortrifluorid mit Hilfe einer besonderen Reaktorkonstruktion und Reaktionsführung und mit dem Ziele, möglichst bevorzugt Substitution zu erreichen.

REAKTOR UND REAKTIONSFÜHRUNG

Um bei der Fluorierung von Benzol eine möglichst hohe Ausbeute an aromatischen Substitutionsverbindungen zu erhalten, mußten folgende Reaktionsbedingungen geschaffen werden:

1. Die Durchmischung der Reaktionspartner mußte schnell und vollständig sein, da die Reaktion sogleich beim Zusammentreffen des Fluorierungsmittels mit dem Benzol einsetzt.

2. Wesentliche örtliche Temperaturerhöhungen, die zur Ausbildung einer Flamme führen, mußten vermieden werden.

Zu diesem Zweck wurde ein Reaktor entwickelt, der sich an die Konstruktionen von Tyczkowski und Bigelow^{8,14)} anlehnte (vgl. Abbild. 2, S. 3416), und in den durch eine Düse das Fluorierungsmittel mit Geschwindigkeiten bis zu 100 m/sec einströmte. Dadurch wurden beträchtliche Mengen der im Reaktor befindlichen Gase in den Strahl derart hineingesaugt, daß eine schnelle Vermischung aller Reaktionsteilnehmer erfolgte.

Der untersuchte Temperaturbereich umfaßte 60–300°, wobei 60° die tiefste Reaktionstemperatur war, die nach Aufheizen auf 100° allein von der Reaktionswärme aufrechterhalten wurde. Die obere Grenze von etwa 300° war durch das Erweichen der Hostaflondichtungen gegeben. Über verfahrenstechnische Einzelheiten soll in der III. Mitteil. noch Näheres mitgeteilt werden.

VERSUCHSERGEBNISSE

Im Reaktionsgemisch waren die in Tab. 1 zusammengestellten Verbindungen gaschromatographisch zu identifizieren. Daraus geht hervor, daß im wesentlichen aromatische Verbindungen entstanden, d. h. daß die gewünschte Substitution erreicht wurde.

m-Difluorbenzol und *p*-Fluorchlorbenzol wurden nicht unmittelbar gefunden, da sie bei der gaschromatographischen Analyse vom Benzol- bzw. Chlorbenzol überdeckt wurden. Bei der Umsetzung von Fluorbenzol anstelle von Benzol mit Chlortrifluorid wurden sie jedoch nachgewiesen, so daß auch ihre Bildung aus Benzol wahrscheinlich ist.

¹³⁾ R. E. Banks, W. K. R. Musgrave und R. Sowler, unveröffentlichte Ergebnisse nach Musgrave in Stacey-Tatlow-Sharpe, *Advances in Fluorine Chemistry*, S. 23, London 1960.

¹⁴⁾ E. A. Tyczkowski und L. A. Bigelow, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3007 (1955).

Tab. 1. Im Reaktionsgemisch nachgewiesene Verbindungen

Verbindung	%-Gehalt im Reaktionsgemisch
unumgesetztes Benzol	45–55
Fluorbenzol	12–20
Chlorbenzol	15–35
<i>o</i> -Difluorbenzol	~ 1
<i>p</i> -Difluorbenzol	1.5–4.5
<i>o</i> -Fluorchlorbenzol	2–4
<i>m</i> -Fluorchlorbenzol	1.6–2.4
<i>m</i> -Difluorbenzol	—
<i>p</i> -Fluorchlorbenzol	—
Olefine	0.5–1.5
Teer	bis zu 27
CCl ₄ ^{a)}	—

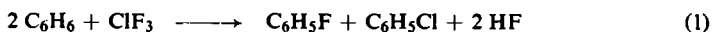
^{a)} Geringe Mengen von Tetrachlorkohlenstoff erwiesen sich als aus der Sperrflüssigkeit des ClF₃-Strömungsmessers stammend.

Etwa entstandene Olefine wurden durch Absorption an eine Säule mit konz. Schwefelsäure, die den stationären Phasen der Gaschromatographie vorgeschaltet wurde, gefunden. Sie konnten nicht im Einzelnen identifiziert werden.

Das Auftreten eines Difluorchlorbenzols wird vermutet, während das Auftreten geringer Mengen von Dichlorbenzolen nachgewiesen werden konnte. Im allgemeinen wurden auf Grund der Aufarbeitung nur Verbindungen berücksichtigt, deren Siedepunkt niedriger lag als 138°. Alles andere wurde als Destillationsrückstand bzw. als Teer zusammengefaßt. Dieser Teer zeichnete sich durch seinen hohen Halogengehalt aus (32–37% Chlor, 21–38% Fluor). Meist lag der Fluorgehalt zwischen 21 und 26%.

In Tab. 2 sind die Ausbeuten an den einzelnen der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen bei Änderung der Reaktionstemperatur zusammengestellt.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß mit dem Ansteigen der Reaktionstemperatur die Ausbeute an Fluorbenzol um etwa 50% zunimmt. Die in Vers. 5 angegebene Ausnahme kann dadurch erklärt werden, daß dieser Versuch wegen Verstopfung der Düse für längere Zeit unterbrochen werden mußte. In ähnlicher Weise stieg auch die Ausbeute an Difluorbenzolen. Das umgekehrte Verhalten zeigte sich bei den Olefinen und chlorhaltigen Verbindungen. Die Abnahme der Olefine kann durch eine nachträgliche Dehalogenierung oder Dehydrohalogenierung als Folgereaktion nach Tatlow^{15,16)} erklärt werden. Die Hauptreaktion kann etwa wie folgt formuliert werden:



¹⁵⁾ B. Gething, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, R. E. Banks, A. K. Barbour und A. E. Tipping, Nature [London] 183, 586 (1959).

¹⁶⁾ B. Gething, C. R. Patrick, M. Stacey und J. C. Tatlow, Nature [London] 183, 588 (1959).

Tab. 2. Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen in g bei Änderung der Temperatur

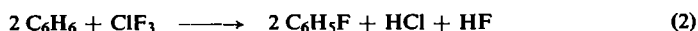
Vers.-Nr. Temperatur	1 60°	2 101°	3 150°	4 200°	5 250°	6 300°
Benzoleinsatz	93	80	93	91.4	92.2	92.2
Benzol zurück	35.4	27.4	34.8	50.1	36.6	47.1
Fluorbenzol	10.9	10.0	17.5	15.1	10.3 ^{a)}	16.5
<i>p</i> -Difluorbenzol	1.1	1.8	2.6	2.1	2.6	4.1
<i>o</i> -Difluorbenzol	0.3	0.58	— ^{b)}	— ^{b)}	1.2	1.2
Chlorbenzol	27.7	26.2	20.6	14.9	19.7	13.3
<i>o</i> -Fluorchlorbenzol	3.7	4.3	3.6	2.5	3.4	2.0
<i>m</i> -Fluorchlorbenzol		1.89			1.5	1.6
fragliche Verbindung ^{c)}	3.7	1.19	2.0	2.1	1.2	0.7
Olefine	— ^{b)}	1.86	— ^{b)}	— ^{b)}	0.29	0.23
Dest.-Rückstand	21.9	27.1	23.9	17.9	26.6	16.7
Gesamtausbeute	116.8	99.1	120.8	102.9	102.6	100.7

^{a)} Vgl. Text über zeitweilige Düsenverstopfung.

^{b)} Wenig.

^{c)} Wahrscheinlich ein Difluorchlorbenzol.

In Übereinstimmung damit steht, daß Fluorwasserstoff immer im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte, Chlorwasserstoff dagegen nur bei höheren Reaktionstemperaturen. Das läßt den Schluß auf eine zweite Reaktionsgleichung zu:



Ellis und Musgrave^{11,12)} sowie *Evans und Tatlow*¹⁷⁾ deuten die Entstehung der Halogenbenzole nach dem üblichen Reaktionsmechanismus, wobei die Bildung eines F^\oplus -Ions angenommen werden müßte. Da infolge der großen Elektronegativität des Fluors dieses F^\oplus -Ion recht unwahrscheinlich ist, diskutierten beide Autoren auch die Möglichkeit der Bildung eines Übergangskomplexes. Die bevorzugte Bildung der *para*-Verbindungen bei der Umsetzung von Benzol mit Chlortrifluorid deutet eine Bestätigung dieser Ansicht an.

Im Widerspruch hierzu fällt aber der Gehalt der Reaktionsgemische an *meta*-Verbindungen — *m*-Difluorbenzol und *m*-Fluorchlorbenzol — auf. Außerdem ist interessant, daß bei Versuch 7, bei dem von Fluorbenzol anstelle von Benzol ausgegangen wurde, wohl *m*-Difluorbenzol entstanden ist, nicht jedoch *m*-Fluorchlorbenzol, wie aus den Ergebnissen der Versuche 2 und 7 hervorgeht. Bereits als Substituent vorhandenes Fluor scheint Chlor also im wesentlichen in die *para*- und daneben auch in die *ortho*-Stellung zu dirigieren; Fluor kann jedoch auch in *meta*-Stellung eintreten. Daß sich die Disubstitutionsprodukte, insbesondere die *m*-Verbindungen, nicht erst durch Zersetzung intermediär gebildeter Olefine im Reaktor, durch Auswaschen oder während der Destillation der Reaktionsgemische bildeten, zeigte sich dadurch, daß die gleichen Ergebnisse (insbesondere *m*-Fluorchlorbenzol) erhalten wurden, wenn bei der Auf-

¹⁷⁾ D. E. M. Evans und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] 1955, 1184.

arbeitung der Reaktionsprodukte Auswaschen und Destillation unterblieben (vgl. Versuche 2 und 8).

Tab. 3. Weitere Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen bei 100° Versuchstemperatur

Versuchs-Nr.	2		7		8		9
Versuchsdauer in Stdn.	4		4				4
Ausbeute in	g	%	g	%	g	%	g
Eingesetzte Menge Benzol	80		109.3 ^{a)}				94.8
Eingesetzte Menge ClF ₃	46		46				46
nichtumgesetzte Menge Benzol	27.4	42.1	35.3 ^{a)}		43.6 ^{b)}		47.8
Fluorbenzol	10.0	13.2	—		16.0		16.0
<i>p</i> -Difluorbenzol	1.81	2.0	8.16		2.3		1.3
<i>o</i> -Difluorbenzol	0.58	0.7	1.97		1.1		0.5
<i>m</i> -Difluorbenzol	— ^{c)}	— ^{c)}	3.7		— ^{c)}		— ^{c)}
Chlorbenzol	26.2	32.0	—		25.4		25.2
<i>o</i> -Fluorchlorbenzol	4.28	4.7	3.78		5.0		4.1
<i>m</i> -Fluorchlorbenzol	1.89	2.1	—		1.8		4.9
<i>p</i> -Fluorchlorbenzol	— ^{c)}	— ^{c)}	30.2		— ^{c)}		— ^{c)}
fragliche Verbindung ^{e)}	1.19	1.3	7.29		1.3		— ^{d)}
Olefine	1.52	1.9	2.68		2.4		0.6
Destillationsrückstand	27.1		33.7				25.6
Gesamtausbeute	99.1	—	136.6		—		126.0

^{a)} Eingesetzt wurde bei diesem Versuch Fluorbenzol.

^{b)} Bei Versuch 8 Ausbeutenangabe in %.

^{c)} Diese Verbindungen wurden von Benzol bzw. Chlorbenzol gaschromatographisch überdeckt.

^{d)} Mit *m*-Fluorchlorbenzol zusammen.

^{e)} Wahrscheinlich ein Difluorchlorbenzol.

Dehalogenierungserscheinungen, wie sie von *Tatlow* und Mitarbb.^{15,16)} beschrieben wurden, traten nur bei Temperaturen oberhalb von 250° in mit Metallgaze gefüllten Reaktoren auf, bei Bedingungen also, wie sie in der vorliegenden Arbeit nicht gegeben waren. Auf Umlagerungen in gewissem Umfang deuten nur die Menge und die Zusammensetzung des Olefingemisches hin.

Die in der Reaktionszone gemessenen Temperaturen lagen im Höchsthalle etwa 10–20° über den Wandtemperaturen. Als Reaktionszone ergab sich dabei der aus der Düse austretende kegelförmige Freistrah, worüber in der III. Mitteil. noch weitere Angaben gemacht werden sollen. Bei der Bestimmung der Länge dieses Freistrahles war der Reaktordurchmesser zu berücksichtigen, da an der Reaktorwand größere Gasmengen so rezirkulierten, daß die Länge des Freistrahles dadurch begrenzt wurde.

Die Reaktion zwischen Chlortrifluorid und Benzol geht im Reaktor zu Ende, so daß ein zweiter Reaktor, wie ihn *Tyczkowski* und *Bigelow*¹⁴⁾ in ihrer Versuchsanordnung benutzten, nicht notwendig war. Auch ein fahles blaues Leuchten, das beide Autoren bei der Reaktion zwischen Äthan und Fluor in der Reaktionszone beobachteten, trat bei der Umsetzung zwischen Benzol und ClF₃ nicht auf. Bei dem ebenfalls in

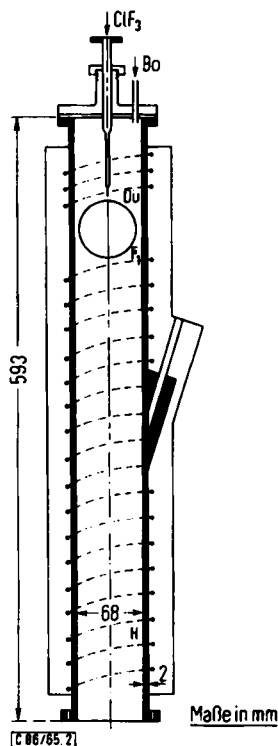


Abb. 2. Konstruktion und Maße des Reaktors

Die Temperaturen im Innern des Reaktors konnten mit dem Thermoelement Th ausgemessen werden. Die Reaktionsprodukte verließen den Reaktor durch den Auslauf am Reaktorboden. Die flüssigen Anteile sammelten sich im Kondensationsgefäß Su, die gasförmigen durchliefen auf dem weiteren Weg den mit NaF gefüllten und mit Hilfe eines Kontaktthermometers und Relais auf 100° gehaltenen kupfernen HF-Absorber A. Dort bildeten sich Anlagerungsverbindungen des Typs $\text{NaF} \cdot x\text{HF}$; die Desorption erfolgte durch Spülen mit Stickstoff bei 300°. Im kupfernen Wasserkühler Kü₃ kondensierte Produkte wurden im Sammelgefäß Sg₁ aufgefangen, die im kupfernen Solekühler Kü₄ bei -25 bis -30° kondensierten Anteile im Gefäß Sg₂.

Der kupferne Reaktor entspr. Abbild. 2 wurde von einem 30 mm starken Isoliermantel umgeben, die elektrische Heizung erfolgte von außen. Deckel B und Boden waren an das Rohr angeflanscht, als Dichtungsmaterial dienten Hostaflon oder Klingerit. Durch den Deckel führten sowohl das Benzoleintrittsrohr Bo von 6 mm innerem Durchmesser als auch die Düse Dü. Diese war im oberen Teil ebenfalls aus Kupfer gefertigt, ragte 81 mm in den Reaktor hinein und hatte einen lichten Durchmesser von 0.3 mm. Das durch den Reaktorboden führende Thermoelement Th war sowohl in der Höhe als auch seitlich verstellbar. Die angegebenen Reaktionstemperaturen wurden im Abstand von 50 mm von der Düse gemessen.

In Höhe des Düsenendes war ein Fenster F₁ aus Hostaflon angebracht, es wurden jedoch während der Versuche keine Licht- oder Flammenerscheinungen wahrgenommen. Der HF-Absorber entsprach in seinen Abmessungen dem Reaktor und wurde ebenfalls von außen beheizt, besaß jedoch kein Fenster.

Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche sind in den Tabbl. 2 und 3 zusammengestellt. Der Benzolstrom wurde in allen Versuchen mit 20 l/Stde. Stickstoff verdünnt (in Versuch 7 Fluorbenzol), der ClF_3 -Strom mit jeweils 10 l/Stde. Die Versuchsdauer betrug 4 Stdn., wobei z. B. bei Versuch 2 insgesamt 22.4 l *Benzoldampf* und 11.2 l ClF_3 einströmten (Versuch 7: 109.3 g Fluorbenzol, Versuch 9: 94.8 g Benzol).

Als Reaktionsprodukt wurde aus den Sammelgefäßen eine stechend riechende, rotbraune Flüssigkeit erhalten, die mit 5-proz. Ammoniumhydrogencarbonatlösung und dann mit Wasser neutral gewaschen wurde. Man trocknete mit CaCl_2 und teilte die Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation in folgende Fraktionen auf:

Vorlauf ($74-80^\circ$); Frakt. I ($80-83^\circ$), im wesentlichen Benzol und Fluorbenzol; Zwischenlauf ($83-130^\circ$), Olefine und Difluorbenzole; sowie eine Frakt. II ($130-141^\circ$), im wesentlichen Chlorbenzol. Der Rückstand enthielt alle Anteile mit Siedepunkten über 140° .

Die Analyse der einzelnen Fraktionen erfolgte gaschromatographisch bei 80° an 4-m-Säulen mit 40% Diisononylphthalat auf 35/80 mesh Chromosorb. Außer Diisononylphthalat haben sich Dibutylphthalat und Trikresylphosphat, beide auf Chromosorb, bewährt. Identifiziert wurden die einzelnen Verbindungen im Reaktionsgemisch durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen der reinen Verbindungen an 3 verschiedenen stationären Phasen. Außerdem wurden die Fluor- und Chlorgehalte der einzelnen Fraktionen bestimmt. Die Fluorbestimmungen wurden nach *Kimball* und *Tufts*^{18,19} durch Titration mit Thoriumnitratlösung vorgenommen, die Bestimmung des Chlors durch Auswägung als AgCl . Der Aufschluß erfolgte in einer Wurzschmitt-Bombe.

¹⁸⁾ R. H. Kimball und L. E. Tufts, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 19, 150 (1947).

¹⁹⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. II. S. 220, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.