

GÜNTHER SCHIEMANN und BOY CORNILS

Fluorierungen organischer Verbindungen mit Chlortrifluorid, II *)

Einwirkung von Chlortrifluorid auf Äthylen in der Gasphase **)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 26. Februar 1965)

In einen Reaktor mit definierter Reaktionszone wurden mit Stickstoff verdünntes Äthylen und Chlortrifluorid mit Geschwindigkeiten bis zu 100 m/sec eingedüst. Von den durch Additions- und Substitutionsreaktionen entstandenen 30 Verbindungen konnten 21, entsprechend 95 – 98 % der Gesamtausbeute, mit Sicherheit, 2 weitere mit großer Wahrscheinlichkeit identifiziert werden. — Der Addition von ClF, F₂ und Cl₂ an CH₂=CH₂ folgten Substitutionsreaktionen von Wasserstoff durch Fluor oder Chlor und Chlor durch Fluor, nicht jedoch von Fluor durch Chlor. -- Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische konnte im wesentlichen durch gaschromatographische Untersuchungen geklärt werden. Die Additionsschritte ließen sich durch die Umsetzung anderer halogenierter Äthylen, die Substitutionen durch die Umsetzung von halogenierten Äthanen mit ClF₃ sichern. Als Ergebnis konnte ein Schema für die einzelnen Stufen der Reaktion aufgestellt werden; für die präparative Gewinnung einzelner Reaktionsprodukte ließen sich optimale Bedingungen finden und experimentell bestätigen.

Voraussetzungen der Umsetzung von ClF₃ mit Äthylen

Die technische Herstellung sowohl der Frigene der Äthanreihe als auch der Kunststoff-Monomeren der Äthylenreihe erfolgt im allgemeinen nach zum Teil recht umständlichen Mehrstufenprozessen, die durch unmittelbare Halogenierung von Äthylen vereinfacht werden könnten. Es liegt nahe, die Darstellung von Fluor- und Fluorchloräthanen durch unmittelbare Fluorierung von Äthan oder Chloräthanen oder durch Addition der Halogene an die Doppelbindung des Äthylens zu versuchen. Bei Fluorierungsreaktionen hat man mit Erfolg Fluor durch das besser zu handhabende Chlortrifluorid ersetzt, so zum Beispiel bei der Gasphasenfluorierung aromatischer Verbindungen 1,2).

Chlortrifluorid, bereits 1930 von *O. Ruff* entdeckt, wird u. a. verwendet zur Gastitration nach *Katz* und *Barr*³⁾ und zur Herstellung thermisch und chemisch hochresistenter Öle

*) I. Mitteil.: *G. Schiemann und K. Bromme*, Chem. Ber. 98, 3410 (1965), vorstehend.

**) vgl. *B. Cornils*, Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1964. Die Ergebnisse wurden bereits teilweise vorgetragen 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 (Febr. 1964).

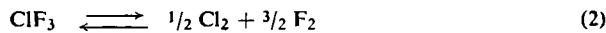
¹⁾ *D. Fritze*, Diplomarb. Techn. Hochschule Hannover 1961, vgl. III. Mitteil.

²⁾ *K. Bromme*, Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1962, vgl. I. Mitteil.

³⁾ *S. Katz und J. T. Barr*, Analyt. Chem. 25, 619 (1953).

und Schmiermittel durch Einwirkung auf organische Verbindungen⁴⁻⁸⁾ oder auch Kohle⁹⁾.

Die Dissoziation des Chlortrifluorids nach (1) und (2)



ist ein Nachteil bei der Verwendung als Fluorierungsmittel, da im Reaktionsgemisch neben ClF_3 und ClF auch Chlor und Fluor vorhanden sind. Außerdem geht aus vielen Beobachtungen hervor, daß Chlortrifluorid in höherem Maße chlorierend wirkt, als es seinem formelmäßigen Gehalt an abspaltbarem molekularem Chlor entspricht^{2,10,11)}. Die Olefine und halogenierten Olefine sind bis jetzt nur mit Fluor in der Gasphase umgesetzt worden, so z. B. Trichloräthylen¹²⁾, Difluordichlorpropylen¹³⁾, Perchloräthylen^{14,15)}, C_8F_{12} ¹⁶⁾ und Octen¹⁷⁾.

Wegen der außerordentlich großen Wärmetönungen ist bei Fluorierungen organischer Verbindungen die Wärmezu- und -abführung ein Hauptproblem. Obwohl bei der Verwendung von Chlortrifluorid als Fluorierungsmittel die Reaktion durch teilweise Chlorierungen weniger exotherm wird, ist auch ClF_3 eine äußerst aggressive Verbindung, die häufig explosionsartig mit organischen Verbindungen reagiert^{18,19)}.

Die maximale Wärmetönung wird bei der Perfluorierung erreicht. Bei hohen Reaktionstemperaturen kann es zur Umsetzung der Perfluoralkane mit Fluor zu Tetrafluormethan kommen^{20,21)}, z. B.



oder es tritt Pyrolyse bereits gebildeter Fluorkohlenwasserstoffe auf. Andererseits hat eine höhere Reaktionstemperatur den Vorteil, daß die Bildung von Polymeren nach Miller und Mitarb.^{16,22)} weitgehend vermieden wird.

- 4) *M. W. Kellogg Co (W. T. Miller)*, Amer. Pat. 2 636 907 v. 5. 2. 1949, C. A. **48**, 2755h (1954).
- 5) *H. R. Leech, R. L. Burnett und Imperial Chemical Industries Ltd.*, Engl. Pat. 633 678 v. 19. 12. 1949, C. A. **45**, 3588 h (1951).
- 6) *Imperial Chemical Industries Ltd. (R. L. Burnett)*, Engl. Pat. 695 811 v. 19. 8. 1953, C. A. **48**, 10048 e (1954).
- 7) *M. W. Kellogg Co*, Engl. Pat. 761 053 v. 7. 11. 1956, C. A. **51**, 11703 f (1957).
- 8) *Minnesota Mining and Manufg. Co (W. S. Barnhardt, C. K. Travis und C. R. Leder)*, Amer. Pat. 2 909 503 vom. 20. 10. 1959, C. A. **54**, 12659 g (1960).
- 9) *P. J. Furenden und E. Pritchard*, Conf. on Sci. Use Coal, Sheffield, **1958**, A 52—A55, C. A. **55**, 937 h (1961).
- 10) *J. F. Ellis und W. K. R. Musgrave*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3608.
- 11) *C. B. Baddiel und C. F. Cullis*, 8th Symp. on Combustion, Pasadena, Calif.
- 12) *M. Hauptschein und L. A. Bigelow*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1428 (1951).
- 13) *M. Hauptschein und L. A. Bigelow*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3423 (1950).
- 14) *W. Bockemüller*, Liebigs Ann. Chem. **506**, 20 (1933).
- 15) *B. Humiston*, J. physic. Chem. **23**, 573 (1919).
- 16) *W. T. Miller, R. L. Ehrenfeld, J. M. Phelan, M. Prober und S. K. Reed*, Ind. Engng. Chem. **39**, 401 (1947).
- 17) *W. K. R. Musgrave und F. Smith*, J. chem. Soc. [London] **1949**, 3021.
- 18) *R. L. Farrar jr.*, US Atomic Energy Commission (Union Carbide) Nr. K-1416 (1960).
- 19) *P. M. Terlizzi und H. Streim*, Ind. Engng. Chem. **48**, 774 (1956).
- 20) *A. G. Skirrow und H. G. Wolfhard*, Proc. Roy. Soc. [London] **232**, 78 (1955).
- 21) *A. V. Grosse und G. H. Cady*, Ind. Engng. Chem. **39**, 367 (1947).
- 22) *W. T. Miller, A. C. Currie, G. Fuller und T. O. Stoffer*, Preprints of the 2nd Internat. Symp. on Fluorine Chem. Estes Park, Colo. 1962, S. 178.

Durch diese Überlegungen war das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Temperaturintervall gegeben: nach oben begrenzt war es durch die im Reaktor eingesetzten Dichtungen aus Hostafalon (Polytrifluorchloräthylen), die bei 290° ihre Festigkeit verloren, nach unten durch die Temperatur, unterhalb der die Reaktion zwischen Äthylen und Chlortrifluorid bei den gegebenen Stickstoffverdünnungen nicht mehr von selbst ansprang. Damit ergab sich ein Temperaturbereich von 50–250°.

Zu den gewählten Reaktionsbedingungen

Die Reaktanten C₂H₄ und ClF₃ wurden vor dem Einleiten in den Reaktor mit jeweils der gleichen Menge Stickstoff als Inertgas verdünnt, um eine kontrollierbare Fluorierung zu ermöglichen. Das Verhältnis von ClF₃ zu C₂H₄ zu N₂ wurde von 1 zu 2 zu 6.4 bis 1 zu 2 zu 20.6 variiert.

Das erwähnte Verhältnis ClF₃ zu C₂H₄ entspricht „stöchiometrischen“ Verhältnissen; wenn man annimmt, daß sich ClF₃ nach Gl. (1) wie ein Gemisch aus ClF und F₂ verhält, so benötigen ClF und F₂ je ein Molekül Äthylen zur Addition an die Doppelbindung. Dieses Verhältnis wurde bei allen Versuchen, in denen die Temperatur, die Stickstoffverdünnung oder die Verweilzeit geändert wurden, konstant gehalten. In einer gesonderten Versuchsreihe wurde das Verhältnis ClF₃ zu C₂H₄ dann von 1:1 bis 1:3 geändert.

Wegen der apparativen Eigenheiten des Reaktors zirkulierten die Reaktionsgase in unkontrollierbarer Weise und unterschiedlicher zeitlicher Dauer im Reaktor. Daher lassen sich aus Reaktorvolumen und durchgesetzten Volumina nur mittlere, angenäherte Verweilzeiten errechnen. Sie wurden von 2'20" bis zu 5'30" gesteigert.

Gaschromatographisch nachgewiesene Reaktionsprodukte

In Tab. 1 folgt eine Zusammenstellung der im Reaktionsgemisch gaschromatographisch nachgewiesenen Verbindungen; die einzelnen Peaks zeigt Spalte 2, deren Ziffern sind im folgenden auch für die betr. Verbindungen benutzt. Als Analysenbeispiel ist ihr jeweiliger Gehalt im Reaktionsgemisch eines Versuches 1 angegeben. Außer den aufgeführten Verbindungen sind in einigen Reaktionsgemischen noch 7 andere Verbindungen gefunden worden, die nicht identifiziert werden konnten, zusammen aber nie mehr als 5% der Gesamtmenge ausmachten.

Bei den beiden in Tab. 1 mit einem Fragezeichen versehenen Verbindungen handelt es sich um die dem gaschromatographischen Peak 6 entsprechende Verbindung FH₂C—CHClF und um das gaschromatographische Peak 9, für das Cl₂FC—CHF₂ vermutet wird. Für FH₂C—CHClF als Peak 6 sprechen folgende Gründe:

1. Als erste Additionsverbindung entsteht ClH₂C—CH₂F (10) und daraus durch Substitution ClH₂C—CHClF (14), Cl₂HC—CH₂Cl (22) und ClH₂C—CHF₂ (8). Auch FH₂C—CHClF ist ein solches Substitutionsprodukt; seine Bildung ist deshalb wahrscheinlich.

2. Bei der Umsetzung von Vinylfluorid FHC=CH₂ mit ClF₃ sind als Additionsprodukte die Verbindungen ClH₂C—CHF₂ (8) und FH₂C—CHClF in größeren Mengen zu erwarten. In der Tat wurden aus Vinylfluorid 2 Hauptbestandteile erhalten, von denen der eine als ClH₂C—CHF₂ identifiziert werden konnte, während der andere dem Peak 6 entsprach.

Tab. 1. Übersicht über die identifizierten Verbindungen

Verbindung	Peak Nr.	Sdp.	%
ClF ₂ C—CClF ₂	5 D	3.8°	—
FH ₂ C—CH ₂ F	5	26°	4.8
FH ₂ C—CHClF (?)	6	? ^{a)}	1.1
ClH ₂ C—CHF ₂	8	35.1°	15.9
Cl ₂ FC—CHF ₂ (?)	9	30.2°	0.1
ClH ₂ C—CH ₂ F	10	53.2°	51.1
Cl ₂ FC—CClF ₂	11	47.6°	0.8
Cl ₂ HC—CHF ₂	12	60°	2.8
ClH ₂ C—CHClF	14	73.9°	11.7
Cl ₂ HC—CClF ₂	15	71.9°	0.1
Cl ₃ C—CHF ₂	16 B	73°	—
ClH ₂ C—CH ₂ Cl	16	83°	7.2
CCl ₄	17	76.8°	0.1
ClH ₂ C—CCl ₂ F	18	88°	0.4
Cl ₂ FC—CCl ₂ F	19	92.8°	0.1
Cl ₃ C—CClF ₂	19 A	91.8°	—
Cl ₂ HC—CHClF	20	102.5°	1.0
Cl ₂ HC—CH ₂ Cl	22	113.3°	1.8
Cl ₃ C—CHClF/			
Cl ₂ HC—CCl ₂ F a)	24	117°	0.1
Cl ₂ C=CCl ₂	25	120.8°	0.1
Cl ₂ HC—CHCl ₂	28	147°	0.1
Cl ₃ C—CCl ₂ F	28 A	138°	—

^{a)} Isomerengemisch

3. Der Sdp. der Verbindung 6 beträgt etwa 20–25°. Der Sdp. von ClH₂C—CHF₂ (8) liegt bei 35.1°, doch wird der Sdp. von FH₂C—CHClF wegen der CH₂F-Gruppe eher etwas niedriger liegen.

Für Peak 9 scheint Cl₂FC—CHF₂ aus folgenden Gründen erwiesen zu sein:

1. Die dem Peak 9 zuzuordnende Verbindung reichert sich bei fraktionierten Destillationen bei 30–35° an; der Sdp. von Cl₂FC—CHF₂ beträgt 30.2°.
2. Wie später erläutert wird, ordnet sich die Verbindung Cl₂FC—CHF₂ gut in das Schema des Reaktionsverlaufes ein.

Die Umsetzung von Äthylen mit Chlortrifluorid lieferte also ein Gemisch halogenierter Äthane mit Spuren von Perchloräthylen. Der außerdem gefundene Tetrachlorkohlenstoff stammt nicht aus dem Äthylen, sondern aus der Sperrflüssigkeit des ClF₃-Strömungsmessers.

Ergebnisse bei Änderung der Reaktionsbedingungen

a) Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute an Additions- und Substitutionsverbindungen

In Abbild. 1 sind die Ausbeuten einiger Verbindungen gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen, und zwar für die Versuche 11–16 (Reaktionsbedingungen s. Versuchsteil, Tab. 4).

Daraus geht hervor, daß mit höherer Reaktionstemperatur die Menge der Substitutionsprodukte auf Kosten der Additionsverbindungen zunimmt. Es zeigt sich auch, daß der Anstieg der Anteile an höherhalogenierten Substitutionsverbindungen, etwa Cl₂FC—CClF₂ (11) oder Cl₂FC—CCl₂F (19), bei einer Temperatur von 250°

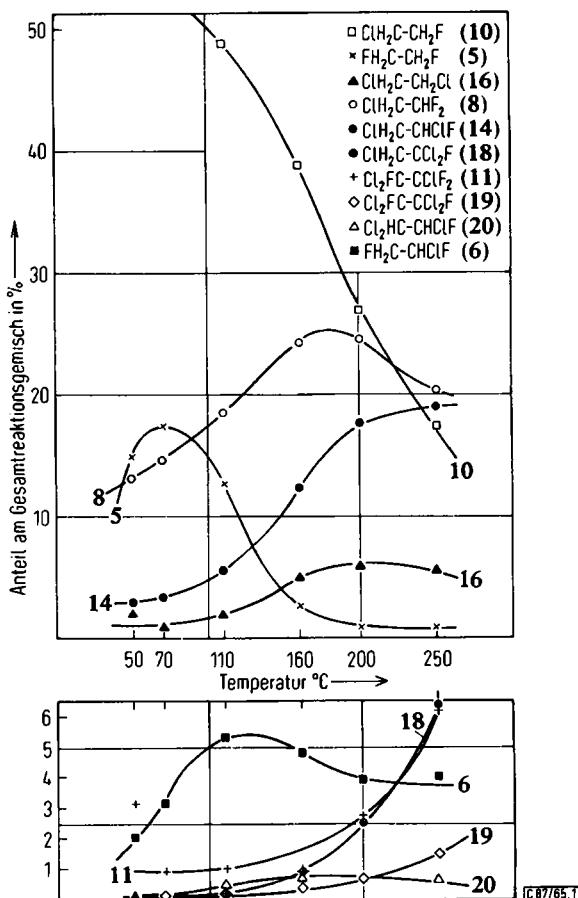


Abbildung 1. Graphische Darstellung des Ausbeutenverlaufs bei Änderung der Reaktionstemperatur (Versuche 11–16)

noch andauert, daß also die Substitutionsverbindungen mit mittlerem Halogengehalt ihr Ausbeutemaximum *im* untersuchten Temperaturbereich haben. Obwohl der Verlauf der Ausbeutekurve der Verbindung $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (10) kein Maximum zeigt, wird man doch in Analogie zu den anderen Additionsverbindungen ein Maximum vermuten dürfen, das unterhalb von 50° liegt.

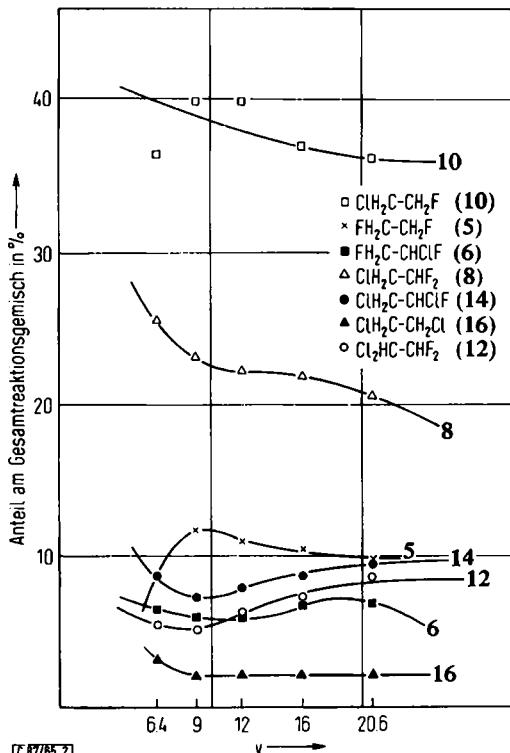
Daß die drei Additionsverbindungen $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (10), $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (5) und $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (16) eine verschiedene Lage ihrer Ausbeutemaxima zeigen, kann man auf die Überlagerung der beiden Gleichgewichte (1) und (2) zurückführen.

Aus dem Verlauf der Ausbeutekurven der Additionsprodukte folgt, daß mit zunehmender Reaktionstemperatur bevorzugt das Gleichgewicht (2) eingestellt wird; die im Gemisch vorhandene Menge ClF nimmt ab und damit die Ausbeute an $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (10). Daß trotzdem $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (5) und $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (16) nicht die gleiche Lage des Maximums zeigen, kann an der verschiedentlich beobachteten thermi-

schen Instabilität des 1,2-Difluor-äthans (**5**) liegen.^{23,24)} Überlagerungen muß man auch bei der Art der Reaktionsschritte annehmen. So kann z. B. die Verbindung $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ (**14**) sowohl aus $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (**10**) oder aus $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**16**) als auch aus $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHCl}_2$ (**22**) entstehen. Daher kommt das Ausbeutemaximum dieser Verbindung (**14**) bei 250° dadurch zustande, daß zunächst der Verlust an Ausbeute, der durch die Abnahme der Ausgangsverbindung **10** entsteht, durch die Zunahme der Ausgangsverbindungen **16** und **22** mehr als ausgeglichen wird. Bei höheren Temperaturen jedoch werden auch die Anteile an **16** und **22** im Reaktionsgemisch geringer, so daß dadurch ein Absinken der Ausbeute an $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ (**14**) bewirkt wird.

b) Einfluß der Stickstoffverdünnung

Die in Abbild. 2 wiedergegebenen Ausbeuteänderungen bei Änderung der Stickstoffverdünnung vom Verhältnis ClF_3 zu C_2H_4 zu N_2 von 1 zu 2 zu 6.4 bis 1 zu 2 zu 20.6 sind im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit gering. Die Reaktionsbedingungen werden mit zunehmender Stickstoffverdünnung der Reaktionspartner milder. Das macht sich nicht nur im Absinken der Anteile der Substitutionsverbindungen bemerk-



Abbild. 2. Ausbeutenverlauf bei Änderung der Stickstoffverdünnung
(Versuche 17–21). Verhältnis $\text{ClF}_3:\text{C}_2\text{H}_4:\text{N} = 1:2:y$

²³⁾ W. F. Edgell und L. Parts, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4899 (1955).

²⁴⁾ A. L. Henne und M. W. Renoll, J. Amer. chem. Soc. **58**, 887 (1936).

bar, sondern in ähnlicher Weise auch bei den Additionsverbindungen, da die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes zwischen Halogen- und Äthylenmolekülen infolge der Inertgasverdünnung abnimmt.

c) Einfluß des Mengenverhältnisses ClF_3 zu Äthylen

Das Verhältnis Chlortrifluorid zu Äthylen, angegeben als der Quotient x der Menge beider Reaktionsteilnehmer, wurde in den Versuchen 26–29 bei 100° Reaktions temperatur von $x = 1.00$ bis $x = 0.33$ variiert. Die genauen Bedingungen sind aus dem Versuchsteil zu ersehen, die graphische Darstellung des Ausbeutenverlaufs einiger Verbindungen aus Abbild. 3.

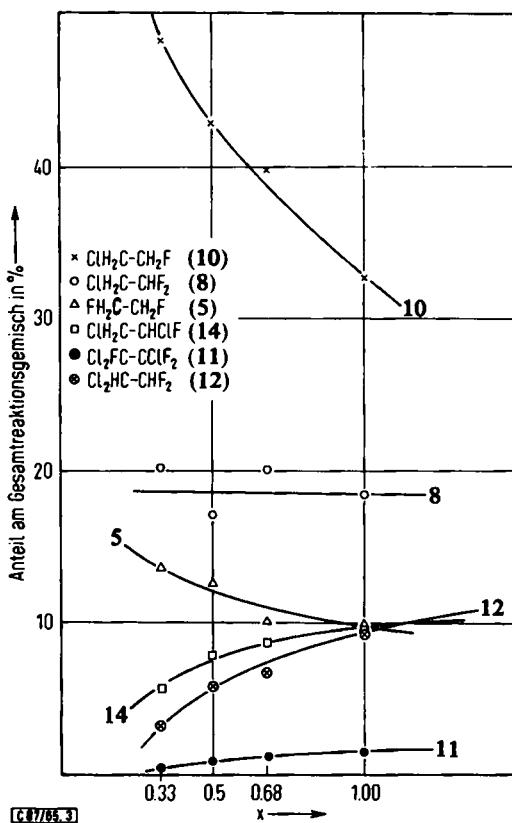


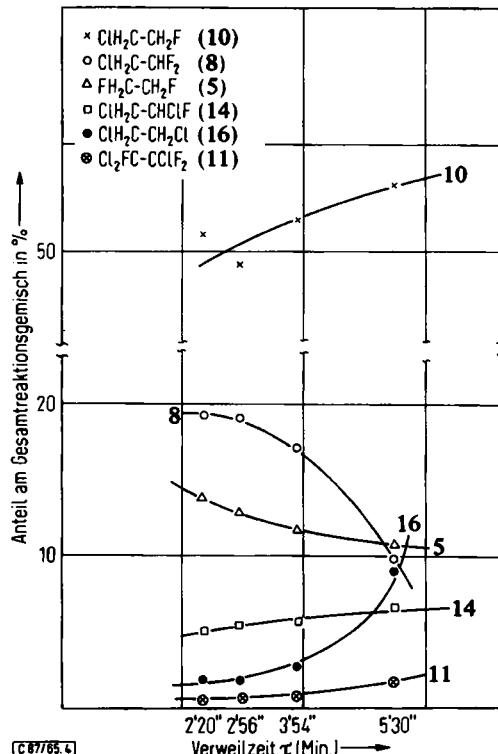
Abbildung. 3. Ausbeutenverlauf bei Änderung des Verhältnisses x von Chlortrifluorid zu Äthylen (Versuche 26–29)

Mit wachsendem ClF_3 -Überschuß, d. h. mit zunehmendem x , fällt die Ausbeute der Additionsverbindungen und steigt der Anteil der Substitutionsprodukte, ähnlich wie es bei der Änderung der Reaktionstemperatur festgestellt wurde. Ein Chlortrifluorid-Überschuß im Reaktionsraum hat auf die Zusammensetzung des Gemisches den gleichen Einfluß wie eine Erhöhung der Reaktionstemperatur: beide verschärfen

die Reaktionsbedingungen. Durch einen hohen Chlortrifluorid-Gehalt wird die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße zwischen ClF_3 -, F_2 - und Cl_2 -Molekülen und den Molekülen der bereits gebildeten Additionsverbindungen erhöht und damit eine Steigerung des Anteils an Substitutionsverbindungen erreicht.

d) Einfluß der Verweilzeit

Die Bedingungen der Versuche 22—25 bei Änderung der Verweilzeit sind im Versuchsteil zusammengestellt (Tab. 7), die Darstellung des Ausbeutenverlaufes in Abbild. 4.



Abbild. 4. Ausbeutenverlauf bei Änderung der Verweilzeit (Versuche 22—25)

Der Vergleich dieser Abbild. mit Abbild. 1 zeigt, daß die Abhängigkeit der Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen von der Verweilzeit geringer ist als die Abhängigkeit von der Temperatur und dem Verhältnis ClF_3 zu C_2H_4 . Wie bereits oben gesagt, sind die angegebenen Verweilzeiten nicht mehr als rechnerische Mittelwerte. Darauf zurückzuführen ist auch eine gelegentliche Abweichung der Ergebnisse in Einzelfällen. So steigen mit zunehmender Verweilzeit zwar die Ausbeuten der Additionsverbindungen $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (10) und $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (16), nicht jedoch die von $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (5), da mit zunehmender Verweilzeit die thermische Zersetzung des 1,2-Difluor-äthans (5) zunimmt. Im Ganzen hatte die Verlängerung der Verweilzeit

einen geringeren Einfluß als die Zunahme der Vermischung, was sich an den Additionsprodukten zeigt.

Ergebnis der Umsetzung von halogenierten Äthanen und Äthylenen mit ClF₃

Um Klarheit über den Reaktionsverlauf zu erhalten, d. h. darüber, ob eine Verbindung C durch Fluorsubstitution aus A oder durch Chlorsubstitution aus B entsteht, wurden die im Versuchsteil (Tab. 8) zusammengestellten Halogenäthane mit ClF₃ umgesetzt. Die Additionsschritte wurden durch die Umsetzung einiger halogenierter Olefine bestätigt, die Tab. 2 enthält.

Tab. 2. Durch Addition von ClF, F₂ und Cl₂ zu erwartende Verbindungen

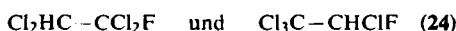
Ausgangs-Verbindung	Mögliche Verbindungen durch Addition von		
	ClF	Cl ₂	F ₂
FHC=CH ₂	{ CIH ₂ C-CHF ₂ FH ₂ C-CHClF	CIH ₂ C-CHClF	F ₂ HC-CH ₂ F
CIHC=CHCl	Cl ₂ HC-CHClF	Cl ₂ HC-CHCl ₂	ClFHC-CHClF
Cl ₂ C=CHCl	{ Cl ₂ HC-CCl ₂ F Cl ₃ C-CHClF	Cl ₃ C-CHCl ₂	Cl ₂ FC-CHClF
Cl ₂ C=CCl ₂	Cl ₃ C-CCl ₂ F	Cl ₃ C-CCl ₃	Cl ₂ FC-CCl ₂ F

Alle Additionsverbindungen, die durch Anlagerung von ClF entstehen können, sind aufgefunden worden. Von den Additionsverbindungen mit Cl₂ fehlen Cl₃C-CHCl₂ und Cl₃C-CCl₃, auf deren Bestimmung wegen der langen gaschromatographischen Retentionszeiten von mehr als einer Stunde verzichtet wurde. Von den F₂-Additionsverbindungen ist nur Cl₂FC-CCl₂F nachgewiesen worden, da die anderen Verbindungen zum Vergleich nicht in Substanz vorlagen. Da die Fluoraddition an die Doppelbindung aber bei der Umsetzung von Äthylen und von Perchloräthylen mit ClF₃ nachgewiesen werden konnte, besteht kein Anlaß, sie bei den hier besprochenen halogenierten Äthylenen nicht anzunehmen.

Gesamtverlauf der Reaktion von ClF₃ und Äthylen

Aus den Ergebnissen aller Versuche kann ein Schema der Reaktionsfolgen aufgestellt werden (Abbildung 5). Man erkennt am Beispiel der Verbindung Cl₂HC-CHClF (20), daß sie sowohl aus ClH₂C-CHClF (14) durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor als auch aus Cl₂HC-CH₂Cl (22) durch Substitution von Wasserstoff durch Fluor entstehen kann.

Beide Möglichkeiten wurden durch Umsetzung von 14 und 22 mit ClF₃ erkannt. Ferner geht aus Abbild. 5 hervor, daß aus 20 durch Reaktion mit ClF₃ wieder folgende Verbindungen entstehen:



Dagegen wurde der Schritt Cl₂HC-CHClF (20) → Cl₂HC-CCl₂F (15), der ebenfalls durch Substitution von Wasserstoff durch Fluor möglich wäre, nicht nachgewiesen. Nicht endgültig gesichert sind nur die Schritte, die von Cl₂HC-CHF₂ (12) zu Cl₂FC-CHF₂ (9) und von 9 zu 11 führen. Nachgewiesen ist dagegen der Schritt von Cl₂HC-CCl₂F (15) zu Cl₂FC-CCl₂F (11). Bei allen gaschromatographischen

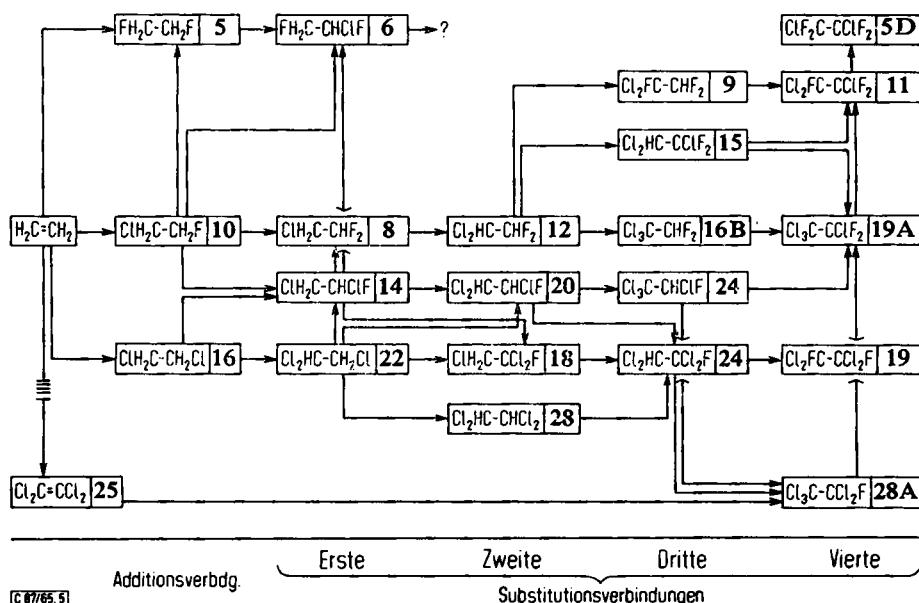
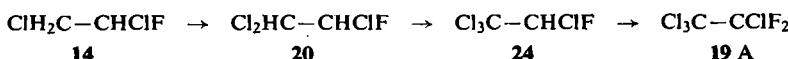


Abbildung 5. Experimentell nachgewiesene Reaktionsfolgen

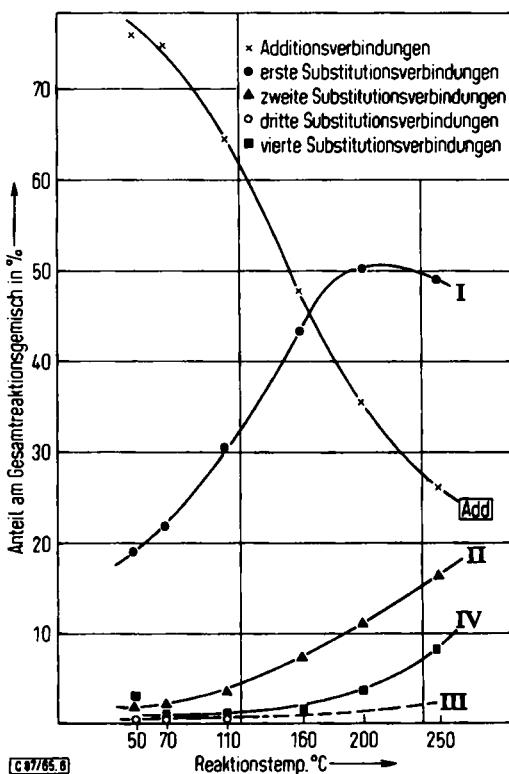
Analysen fiel auf, daß 11 auch dann im Reaktionsgemisch erschien, wenn wenig oder kein $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CClF}_2$ (15) vorhanden war, d. h. 15 entstand entweder intermediär, oder es war kein Zwischenprodukt für die Bildung der Verbindung 11. Im Laufe der Versuche zeigte sich, daß bei der Analyse der Gemische, die viel $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$ (11) enthielten, auch viel $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$ (12) und viel von der Verbindung 9 gefunden wurde. Deshalb handelt es sich bei 9 wahrscheinlich um $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CHF}_2$. Nach allen Erfahrungen spricht nichts dagegen, daß $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CHF}_2$ (9) aus $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$ (12) entsteht und daß aus 9 durch Substitution des letzten Wasserstoffatoms durch Chlor $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$ (11) gebildet wird.

Bei den Reaktionsprodukten besteht ein Unterschied, ob man als Substitutionsprodukt eine Verbindung wie $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CClF}_2$ (19 A) oder z. B. die Verbindung $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ (14) betrachtet. 14 entsteht durch einmalige Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor aus dem Additionsprodukt $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ (10), die Verbindung 19 A durch wiederholte Substitutionen aus $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ etwa auf folgenden Wege:



In dieser Reihe wird man die Verbindung $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ (14) zweckmäßig als erstes, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CClF}_2$ (19 A) als viertes Substitutionsprodukt bezeichnen. In Abbild. 5 sind alle im Reaktionsgemisch gefundenen Verbindungen in dieser Weise aufgeschlüsselt worden.

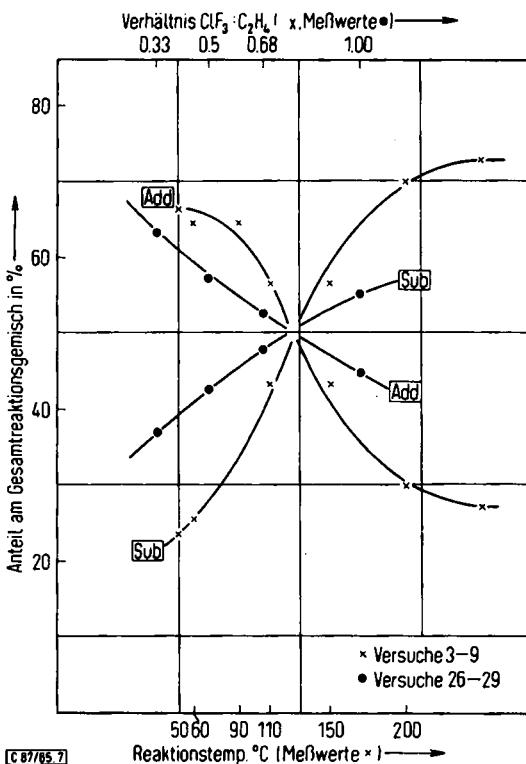
Setzt man bei den in Abbild. 1 wiedergegebenen Versuchen 11–16 die Anteile der Substitutionsprodukte gleich 100% und berechnet daraus die Anteile der ersten, zweiten, dritten und vierten Substitutionsprodukte, so ergibt sich die Abbild. 6.



Abbild. 6. Aufschlüsselung der Substitutionsverbindungen (Versuche 11–16)

Aus ihr erkennt man, daß das Absinken des Anteiles der Additionsverbindungen zunächst mit einem Ansteigen aller Substitutionsprodukte verbunden ist. Die Steigerung der Anteile der Substitutionsprodukte oberhalb einer Reaktionstemperatur von 200° wird nur noch durch die zweiten, dritten oder vierten Substitutionsverbindungen hervorgerufen, da die Bildung der ersten Substitutionsprodukte bei 200° ein Maximum durchläuft. Ferner ist bei höheren Reaktionstemperaturen die Steigung der Ausbeutekurve der vierten Substitutionsverbindungen am größten, d. h., diese Verbindungen werden immer bevorzugter gebildet, je höher die Reaktionstemperatur ist.

Für die Änderung des Verhältnisses ClF_3 zu C_2H_4 ergibt sich ein ganz ähnliches Bild. In Abbild. 7 sind für die Änderung der Reaktionstemperatur und des Verhältnisses ClF_3 zu C_2H_4 die Ausbeutekurven der Additionsverbindungen und der Substitutionsverbindungen aufgetragen.



Abbild. 7. Anteile der Additions- und der Summe der Substitutionsverbindungen am Gesamtgemisch (Versuche 3-9 und 26-29)

Dabei ist unter „Substitutionsverbindungen“ die Summe der ersten bis vierten Substitutionsverbindungen zu verstehen. Die Abbild. 7 zeigt, daß eine Steigerung des Chlortrifluorid-Überschusses den gleichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat wie eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Durch beide Maßnahmen erfolgt — bedingt durch schärfere Reaktionsbedingungen — ein Steigen der Ausbeuten der Substitutionsverbindungen.

Zur Konkurrenz zwischen Fluor- und Chlorsubstitution

Zur Klärung der Frage, ob bevorzugt Fluor- oder Chlor-Substitution auftritt, wurden Fluor- und Chlor-Analysen der einzelnen Reaktionsgemische durchgeführt. Da die Fluor- und Chlor-Substitution beobachtet werden sollte, wurden die Anteile am Halogengehalt, die auf die Additionsverbindungen entfielen, von den analytisch ermittelten Halogengehalten abgezogen. Die Gehalte an Additionsverbindungen wurden gaschromatographisch ermittelt. In Abbild. 8 sind die Halogengehalte in Grammatomen Fluor bzw. Chlor je 100 g Reaktionsgemisch gegen die Reaktionsbedingungen aufgetragen.

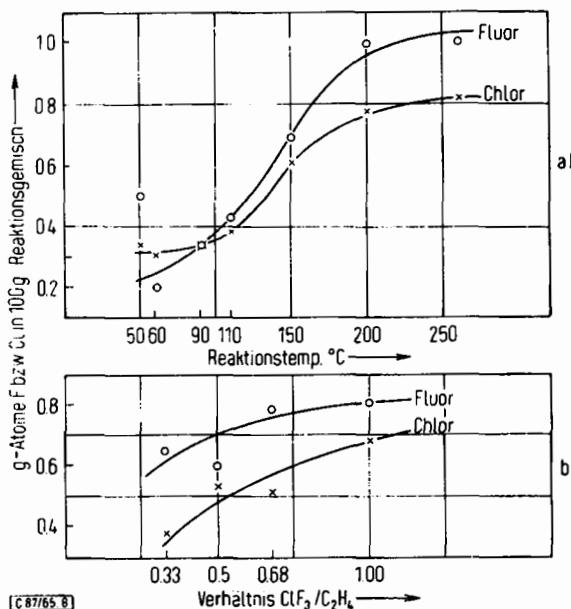


Abbildung. 8. Halogengehalte in g-Atomen je 100 g Reaktionsgemisch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen [a) Versuche 3–9 und b) Versuche 26–29]

Nach Abbild. 8a) steigt das Verhältnis von Fluor zu Chlor in den Reaktionsgemischen, das bei einer Reaktionstemperatur von 100° etwa 1:1 beträgt, bis auf 1:0.8, d. h., bei höheren Reaktionstemperaturen überwiegt die Fluorsubstitution. Da das Verhältnis von Fluor zu Chlor im ClF_3 1:0.33 beträgt, erkennt man die stark chlorierende Wirkung dieses Fluorierungsmittels. Abbild. 8b) bestätigt, daß ein Chlortrifluorid-Überschuß ähnlich auf die Reaktion wirkt wie eine erhöhte Temperatur: sowohl die Fluor- als auch die Chlorsubstitution steigen an.

Tab. 3. Bildungswärmen

Verbindung bzw. Bindung	Bildungswärme bzw. Bindungs- festigkeit kcal/Mol	Lit.
C—F	116	25)
C—Cl	78.2	25)
ClF	11.6	25)
HF	64.4	26)
HCl	21.9	26)

In Tab. 3 sind die Bindungsfestigkeiten bzw. Bildungswärmen der Bindungen C—F und C—Cl und der Verbindungen ClF, HF und HCl zusammengestellt. In Übereinstimmung mit der hohen Festigkeit der C—F-Bindung sind im Laufe der Versuche wohl Substitutionen Cl durch Fluor, nicht jedoch umgekehrt beobachtet

25) M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 2, Butterworths, London 1961.

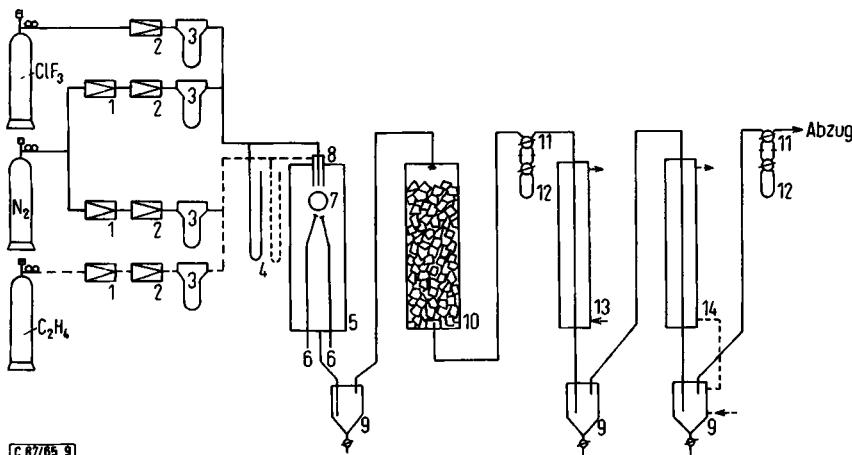
26) H. Zeise, Thermodynamik Bd. III/1, S. Hirzel, Leipzig 1954.

worden. Obwohl die Bildung der Bindung C—F energetisch begünstigt ist, tritt doch auch eine Bildung der Bindung C—Cl ein, bedingt durch die hohe Bildungsenthalpie des Fluorwasserstoffes.

Wir danken der *Kalichemie AG*, Hannover, für freundliche Unterstützung der Arbeit, den *Farbenfabriken Bayer AG*, insbesondere Herrn Direktor Dr. Jonas, für Überlassung von Chlortrifluorid und den *Farbwerken Hoechst AG* für zur Verfügung gestelltes Hostafion, sowie insbesondere Herrn Direktor Dr. Scherer für Vergleichsproben von Frigenen. Fräulein Loescher hat tatkräftig bei den obigen Untersuchungen mitgeholfen, es gebührt ihr daher ein besonderer Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die schematische Darstellung der Versuchsanordnung gibt Abbild. 9 wieder.



Abbild. 9. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. 1 Regulus, 2 Nadelventil, 3 Kapillarströmungsmesser, 4 Manometer, 5 Reaktor, 6 Thermoelement, 7 Hostafionfenster, 8 Eindüsung, 9 Flüssigkeitsabscheider, 10 HF-Absorber, 11 Vierwegehahn, 12 Gaspipette, 13 Wasserkühler, 14 Solekühler. — Leitungen aus Kupfer und Teflon, - - - Leitungen aus Glas und PVC

Chlortrifluorid und Äthylen wurden getrennt mit Stickstoff verdünnt und durch einen konzentrischen Düsenbrenner in den Reaktor eingeblasen.

Diese Düse wird ummantelt durch ein zweites Rohr, durch das die andere Komponente eingebracht wird. Das durch die Düse einströmende Gemisch saugt die Reaktionsgase an und vermischt alle Bestandteile außerordentlich schnell miteinander²⁷⁾. Ebenso wie bei der Fluorierung von Benzol mit ClF₃ nach *Bromme*²⁾ wurde auch für die vorliegende Untersuchung ein derartiges Eindüsen der Reaktionspartner gewählt.

Die Reaktionsgase verließen den Reaktor am Boden, passierten einen Flüssigkeitsabscheider für hochsiedende Anteile und durchströmten dann den HF-Absorber. In zwei nach-

²⁷⁾ E. A. Tyczkowski und L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 77, 3007 (1955).

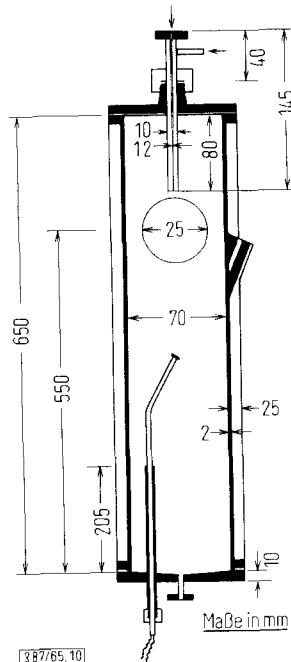
einander angeordneten Kühlern mit Wasser von $10-15^\circ$ und Methanolsole von -40° kondensierte sich das Reaktionsgemisch und wurde in darunter angebrachten Flüssigkeitsabscheidern aufgefangen. Zwei Vierwegehähne ermöglichen die Abnahme von gasförmigen Proben zur gaschromatographischen Analyse.

Die dem Solekühler entnommenen Reaktionsgemische waren farblose, nur manchmal durch geringe Mengen Kupfer leicht grünlich gefärbte Flüssigkeiten von intensivem Geruch.

Alle Leitungen mit Ausnahme derjenigen für das Äthylen/Stickstoff-Gemisch bestanden aus Kupferrohr oder Teflonschlauch, alle Apparate- und Flanschdichtungen aus Hostafion. Wegen der starken Aggressivität des Chlortrifluorids wurde zum Bau des Reaktors und aller mit ClF_3 in Berührung kommenden Teile Kupfer oder Messing verwendet. Beim Zusammengeben von organischen Verbindungen mit ClF_3 kann es zu explosionsartigen Reaktionen¹¹⁾ oder zu Flammenbildung^{20,27)} kommen, was beides zu perfluorierten Verbindungen oder zu CF_4 führt. Um dies zu verhindern, müssen beide Partner so zur Reaktion gebracht werden, daß diese gelinde einsetzt. Für diesen Zweck hat sich besonders eine Anordnung bewährt, bei der beide Reaktionspartner mit Inertgas verdünnt werden und eine der Komponenten durch eine Düse in den Reaktionsraum eingeblasen wird.

Bei dieser Anordnung wird eine Verlängerung der Verweilzeit durch die Verminderung der Durchsätze erreicht, gleichzeitig wird dadurch aber auch das vom Freistahl angesaugte Volumen verringert. Die Intensität der Vermischung und damit der Umlauf der Reaktionsgase im Reaktor als Hauptursache für die Weitersubstitution werden also geringer.

Die wichtigsten Maße und die Konstruktion des Reaktors und der Eindüsungsvorrichtung sind in Abbild. 10 angegeben.



Abbild. 10. Reaktor und Eindüsungsvorrichtung

Der Reaktor war von außen elektrisch heizbar; Reaktordeckel und -boden bestanden aus Messing. Durch den Boden konnten zur Ausmessung des Temperaturprofils zwei bewegliche Thermoelemente in den Reaktor geführt werden.

Die zur Eindüsung des ClF_3 /Stickstoff-Gemisches dienende Kapillare von 0.3 mm Innendurchmesser bestand aus Monel.

Der Reaktor, dessen elektrische Heizung durch einen Novorex-Regler geregelt wurde, hat ohne Schaden bereits eine Laufdauer von mehr als 180 Stdn. mit Temperaturen bis 250° überstanden.

Der HF-Absorber bestand aus einem 2 mm starken Kupferrohr vom Innendurchmesser 60 mm und hatte eine Länge von 500 mm. Boden und Kopfteil waren aus 10 mm starkem Messingblech. Das Volumen betrug 1400 ccm, es war mit 0.95 kg NaF-Brocken des Durchmessers 0.5–0.8 cm angefüllt; damit ergab sich ein Zwischenkornvolumen von etwa 75%. Die sich durch Absorption von HF an NaF bei 100° ergebenden Verbindungen des Typs $\text{NaF} \cdot x\text{HF}$ wurden von Zeit zu Zeit durch Erwärmen des Absorbers auf 300° in $\text{NaF} + x\text{HF}$ gespalten und der Fluorwasserstoff durch einen Stickstoffstrom abgeführt.

Nach Abbild. 9 folgten anschließend an den HF-Absorber zwei Kühler. Sie bestanden aus Kupfer und trugen unterhalb ihres Gas- und Flüssigkeitsaustrittes je einen Flüssigkeitsabscheider, von denen der letzte ebenfalls mit Hilfe eines Kühlmantels durch die Sole gekühlt wurde.

Die Proben des Reaktionsgemisches, das sich bis auf Spuren in dem letzten Flüssigkeitsabscheider ansammelte, wurden im Tiefkühlfach eines Kühlzimmers bei -8 bis -13° bis zur Analyse aufbewahrt.

Zur Trennung wurde das Reaktionsgemisch mehrere Male über eine 50-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert und die Anreicherung jeder Komponente so lange gaschromatographisch verfolgt, bis die Reinheit einer Fraktion zur Bestimmung der Kennzahlen (Dichte usw.) ausreichte. Die endgültige Zuordnung einer Verbindung zu einem gaschromatographischen Peak erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten an zwei bis drei verschiedenen Säulen.

Für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen wurde ein Fraktometer 116 E der Firma Perkin Elmer und Co. benutzt, mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle als Detektor. Von 20 verschiedenen stationären Phasen erwiesen sich als besonders wirksam:

28.5% Siliconöl Bayer M 1000 auf 60/80 mesh Chromosorb

20 % Trikresylphosphat auf 35/80 mesh Chromosorb

Die laufenden Analysen wurden mit der Siliconölsäule unter folgenden Bedingungen vorgenommen: Trägergas Wasserstoff, Trägergasmenge 10.2 l/Stde., Temperatur 80° , Säulenlänge 4 m, Säulendurchmesser (innen/außen) 0.4/0.6 cm.

Von den durch die Destillationen erhaltenen Fraktionen und von den Reaktionsgemischen der laufenden Versuche wurden die Fluor- und Chlorgehalte analytisch bestimmt. Die Analyse erfolgte — nach Aufschluß der organischen Substanz mit Na_2O_2 in einer Wurzschmitt-Bombe — beim Chlor durch Titration nach Volhard, beim Fluor durch Destillation nach Tananajew aus schwefelsaurer Lösung und anschließende Titration mit Thoriumnitratlösung^{28,29)}. In den folgenden Tab. 4 bis 8 sind die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchsreihen zusammengestellt.

²⁸⁾ W. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Bd. VIIa, S. 205 f., Springer-Verlag 1950.

²⁹⁾ R. H. Kimball und L. E. Tufts, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 19, 150 (1947).

Tab. 4. Versuchsbedingungen (Variation der Reaktionstemp.)

Nr.	Temp.	/Stde. ClF ₃	/Stde. C ₂ H ₄	/Stde. N ₂ ^{a)}	Verweilzeit b)	Verdünnung c)	x d)	Ausb.
9	50°							2.9
3	60°							c)
4	90°							c)
5	110°							c)
6	150°							14.3
7	200°							9.3
8	250°	1/8 Mol = 2.8 l	1/4 Mol = 5.6 l	33.6	3'20'' - 2'10''	1:2:12	0.5	4.9
11	50°							8.7
12	70°							10.5
13	110°							9.0
14	160°							5.7
15	200°							3.1
16	250°							3.1

^{a)} Summe beider Stickstoffströme.^{b)} 3'20'' gilt für 50°; 2'10'' für 250°.^{c)} Die Stickstoffverdünnung ist hier und im folgenden als Verhältnis ClF₃:C₂H₄:N₂ angegeben.^{d)} Als x ist das Verhältnis ClF₃ zu C₂H₄ definiert.^{e)} Nicht ausgewogen.Tab. 5. Versuchsbedingungen (Variation des Verhältnisses ClF₃:C₂H₄:N₂)

Nr.	Temp.	/Stde. ClF ₃	/Stde. C ₂ H ₄	/Stde. N ₂	Verweilzeit	ClF ₃ :C ₂ H ₄ :N ₂ = 1:2 zu	x	Ausb. g
17		4.5	9.0	28.5		6.4		6.2
18		3.5	7.0	31.5		9		12.6
19	100°	2.8	5.6	33.6	2'56''	12	0.5	11.1
20		2.2	4.4	35.4		16		9.4
21		1.8	3.6	36.6		20.6		7.3
30		4.5	9.0	28.5		6.4		5.1
31		3.5	7.0	31.5		9		4.0
32	200°	2.8	5.6	33.6	2'17''	12	0.5	2.2
33		2.2	4.4	35.4		16		2.1
34		1.8	3.6	36.6		20.6		0.9

Tab. 6. Versuchsbedingungen (Variation des Verhältnisses ClF₃:C₂H₄)

Versuchs-Nr.	26	27	28	29
Temp. 100°				
//Stde. ClF ₃	4.4	3.0	2.2	2.2
//Stde. C ₂ H ₄	4.4	4.4	4.4	6.6
//Stde. N ₂	33.2	34.6	35.4	33.2
Verweilzeit 2'56''				
x	1.00	0.68	0.5	0.33
Ausb. g	8.2	7.0	5.5	7.1

Tab. 7. Versuchsbedingungen (Variation der Verweilzeit)

Versuchs-Nr.	22	23	24	25
Temp. 100°				
//Stde. ClF ₃	1.34	2.0	2.8	3.3
//Stde. C ₂ H ₄	2.7	4.0	5.6	6.7
//Stde. N ₂	16.0	24.0	33.6	40.0
Verweilzeit 5'30''				
Verdünnung 1:2:12				
x	0.5			
Ausb. g	2.1	6.1	9.1	9.1

Tab. 8. Außer Äthylen mit ClF_3 umgesetzte Verbindungen

Verbindung	$I/\text{Stde.}$ ClF_3	$g/\text{Stde.}$ Hal-KW	$I/\text{Stde.}$ N_2	Temp.
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	2.8	24.8	33.6	125°
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$	2.0	32.0	33.6	180°
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$	2.8	29.4	33.6	100°
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{Cl}$	2.8	33.4	33.6	150°
$\text{Cl}_2\text{C}-\text{CHClF}/\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2\text{F}$ a)	2.8	23.2	33.6	170°
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHClF}/\text{ClH}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{Fa})$	2.0	18.8	33.6	150°

a) Isomerengemisch.

[87/65]