

Die Ausbeute an III überschritt jedoch in keinem Falle 10%. Sie könnte durch verlängerte Kontaktzeiten wahrscheinlich noch etwas gesteigert werden, da CHF=CFCl als Hauptreaktionsprodukt erhalten wurde (vgl. Tabelle).

Herrn Professor C. SEDERHOLM von der University of California, Berkeley, möchten wir für die Aufnahme der NMR-Spektren herzlichst danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Lithiumalanat-Reduktion von CFCl₂—CFCl₂ (1): 2 Mol Freon 12 (1) wurden in 800 ccm Dibutyläther gelöst. Dazu wurde langsam unter Rühren eine Suspension von 2 Mol LiAlH₄ in 800 ccm Dibutyläther getropft, wobei die Temperatur auf 20° gehalten wurde. Nach 5 Std. war die Reaktion beendet; HCl wurde eingeleitet, um nicht umgesetztes LiAlH₄ zu vernichten. Man goß das Reaktionsprodukt auf Eis/Schwefelsäure, trennte die Ätherschicht, wusch mehrmals mit verd. Schwefelsäure und Wasser, trocknete mit MgSO₄ und destillierte unter Normaldruck. Gaschromatographisch ergaben sich folgende Ausbeuten: CF₂Cl—CH₂Cl 0.9% (aus CF₂Cl—CCl₃, das als Verunreinigung im Ausgangsmaterial vorhanden war), CHFCl—CHFCl 76.2% und CHFCl—CFCl₂ 22.8%.

CHFCl—CHFCl: Sdp.₇₆₀ 59.5°, n_D^{20} 1.3737 (Lit.⁵⁾; Sdp. 58°, n_D^{20} 1.376).

C₂H₂Cl₂F₂ (135.0) Ber. C 17.80 H 1.49 Cl 52.54 F 28.21
Gef. C 17.83 H 1.52 Cl 52.23 F 27.2

IR-Banden: 3005, 1360, 1315, 1218, 1140, 1105 (C—F), 1060, 975, 832, 780, 721/cm. NMR: Protonenabsorption bei -5.5 ppm (bez. auf TMS). ¹⁹F-Resonanz bei 147.6 ppm (bez. auf CFCl₃ als inneren Standard). Beide Peaks sind kompliziert und charakteristisch für zwei überlagerte A₂X₂-Spektren und stammen von den d,l- und meso-Isomeren von CHFCl—CHFCl.

CHFCl—CFCl₂: Sdp.₇₆₀ 72.8°, n_D^{20} 1.3892 (Lit.⁶⁾; Sdp. 72.5°, n_D^{20} 1.39419).

C₂HCl₃F₂ (169.4) Ber. C 14.18 H 0.59 Cl 62.79 F 22.43
Gef. C 14.26 H 0.61 Cl 62.73 F 22.1

IR-Banden: 2998, 1332, 1269, 1171, 1136, 1109 (C—F), 1048, 983, 882, 845, 797, 757, 719, 633/cm. NMR: Das Protonenspektrum zeigt ein Dublett von Dubletts bei -6.61 ppm (bez. auf TMS), J (H—F) = 3.5 und 47 Hz. ¹⁹F-Spektrum: Dublett von Dubletts bei 69.6 ppm (bez. auf CFCl₃) mit J (H—F) = 3.5 und J (F—F) = 24 Hz. Die Absorptionen sind charakteristisch für CFCl₂- und CHFCl-Gruppen.

Pyrolyse von 1.2-Difluor-1.2-dichlor-äthan: Apparat: Ein Quarzrohr mit Platinnetzfüllung oder ein mit Platin ausgekleidetes Inconelrohr mit Platinnetzfüllung befand sich in einem Elektroofen, dessen Temperatur automatisch kontrolliert wurde. Es war durch Quarzschliffe mit drei Fallen verbunden, von denen die ersten beiden auf -78°, die letzte auf -180° gekühlt wurden.

An die letzte Falle schloß sich ein Quecksilberventil an, um die Kondensation von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in den Fallen zu verhindern. Als Trägergas für das Startmaterial wurde getrockneter Stickstoff verwendet, dessen Durchsatz mit einem Strömungsmesser kontrolliert wurde. Das Gefäß mit dem Startmaterial wurde in einem Ölbad und der Einlaß des Rohres mit einer IR-Lampe geheizt, um eine Kondensation des Ausgangsmaterials zu verhindern.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Auswaage der Kühlfallen, anschließende gaschromatographische Trennung und IR-spektroskopische Identifizierung der Reaktionsprodukte.

⁵⁾ R. N. HAZELDINE und B. R. STEELE, J. chem. Soc. [London] 1957, 2800.

⁶⁾ A. L. HENNE und E. C. LADD, J. Amer. chem. Soc. 58, 402 [1936].