

Boy Cornils, Reiner Eckermann und Günther Schiemann

Fluorierungen organischer Verbindungen mit Chlortrifluorid, IV¹⁾

Zur Umsetzung von Chloroform und 1.1-Difluor-1.2.2-trichlor-äthan (F 122) mit Chlor oder Chlortrifluorid in der Gasphase*)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 25. Juni 1965)

■

Chloroform und 1.1-Difluor-1.2.2-trichlor-äthan (F 122)**) wurden zwischen 100 und 270° mit ClF_3 und zum Vergleich mit elementarem Chlor in der Gasphase umgesetzt. Chloroform reagierte sowohl mit Cl_2 als auch mit ClF_3 leichter als F 122. Bei der Halogenierung von F 122 macht sich der stabilisierende Einfluß von Halogenatomen in α -Stellung zum substituierbaren H-Atom bemerkbar. Chloroform wird durch ClF_3 lediglich fluoriert. Bei der H-Substitution von F 122 betrug das Verhältnis Cl : F der aus dem ClF_3 stammenden Halogene in den Reaktionsprodukten etwa 1 : 1, so daß der Rest des Fluors als HF verlorengeht. Dies gilt bei vielen organischen Verbindungen für die Halogenierung mit ClF_3 .

■

Die gleichzeitige Einführung von Fluor und anderen Halogenen in organische Verbindungen gelingt mittels Halogenfluoriden, wobei nicht nur H-Atome durch Fluor oder das andere Halogen ersetzt werden, sondern auch schon vorhandenes Halogen durch Fluor^{1a,2)} substituiert wird. Für die Verteilung von Fluor und Chlor auf Additions- und Substitutionsverbindungen bei der Einwirkung von Chlortrifluorid auf Äthylen fanden wir die in Tab. 1 angegebenen Verhältnisse²⁾.

Bei 50° trat hauptsächlich (76%) Addition ein, bei 250° zu 72% Substitution. Bei 50° ist der Fluorgehalt am größten in den Additionsprodukten, bei 250° dagegen in den zu 49% anfallenden „ersten Substitutionsprodukten“. Ein Verhältnis Cl : F = 1 : 2 wird in keinem Falle erreicht.

Daher sollte untersucht werden, wie in Chloroform (CHCl_3) oder F 122 ($\text{F}_2\text{ClC}-\text{CHCl}_2$) das einzige in diesen Verbindungen enthaltene H-Atom halogeniert wird, wie das Substitutionsverhältnis Fluor zu Chlor, wie die substituierende Wirkung des Chlors aus ClF_3 im Vergleich zu der des elementaren Chlors ist, und ob die in F 122 enthaltenen Halogene in α -Stellung die Substitution des H-Atoms und gegebenenfalls die eines Chloratoms beeinflussen.

*) R. Eckermann, Diplomarb., Techn. Hochschule Hannover 1964.

**) F 122 (= Frigen 122) als Kurzbezeichnung entspr. Frigen, Freon, Kaltron u. ä. Handelsbezeichnungen®.

1) III. Mitteil.: K. H. Bromme, B. Cornils, D. Fritze und G. Schiemann, Chemie-Ing.-Techn. 37, 843 (1965).

1a) M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, Advances in Fluorine Chemistry, Vol. I, Butterworths, London 1960.

2) B. Cornils, Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1964; G. Schiemann und B. Cornils, Chem. Ber. 98, 3418 (1965).

Halogenierung mit ClF_3 oder Cl_2

ClF_3 wirkt gemäß Gleichung (1) fluorierend²⁻⁵). Das so gebildete F_2 fluoriert eine wasserstoffhaltige organische Verbindung gemäß Gleichung (2)⁶⁻⁸). Die Reaktion des anderen ClF_3 -Bruchstückes, ClF , mit RH kann nach zwei Richtungen erfolgen, (3) und (4).

Tab. 1. Verhältnis von Chlor zu Fluor im Reaktionsgemisch aus $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{ClF}_3$

| | 50° | | 250° | |
|---|---------|---------|---------|----------|
| | % Ausb. | Cl : F | % Ausb. | Cl : F |
| Additionsverbindungen | | | | |
| $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ | | | | |
| $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 76 | 1 : 1.6 | 26 | 1 : 0.75 |
| $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ | | | | |
| 1. Substitutionsverb. | | | | |
| $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$ | | | | |
| $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ | 19 | 1 : 1.4 | 49 | 1 : 1.2 |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | | | | |
| $\text{FH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ | | | | |
| 2. Substitutionsverb. | | | | |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$ | | | | |
| $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$ | 2 | 1 : 0.9 | 15 | 1 : 0.64 |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHClF}$ | | | | |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$ | | | | |
| 3. Substitutionsverb. | | | | |
| $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CHF}_2$ | | | | |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CClF}_2$ | wenig | — | wenig | — |
| $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHF}_2$ | | | | |
| $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHClF}$ | | | | |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2\text{F}$ | | | | |
| 4. Substitutionsverb. | | | | |
| $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ | | | | |
| $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$ | 3 | 1 : 1 | 8 | 1 : 1 |
| $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CCl}_2\text{F}$ | | | | |
| $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CClF}_2$ | | | | |
| $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$ | | | | |

Die Reaktionswärme bei der Bildung von RF ist wegen der schwächer exothermen Bildung des Chlorwasserstoffes⁹) um etwa 6 kcal geringer; eine Reaktion nach (3) ist offenbar bevorzugt, ohne daß aber (4) ganz zurücktritt. Das Verhältnis $\text{Cl} : \text{F}$ kann nach Tab. 1 näherungsweise mit 1 : 1 angegeben werden, d. h., aus ClF_3 gehen zwei F-Atome für die Wasserstoffsubstitution als HF verloren (5).

³) J. F. Ellis und W. K. R. Musgrave, J. chem. Soc. [London] 1953, 1063.

⁴) W. H. Evans, T. R. Munson und D. D. Wagman, J. Res. nat. Bur. Standards 55, 149 (1955).

⁵) H. Schmitz und H. J. Schumacher, Z. Naturforsch. 2a, 362 (1947).

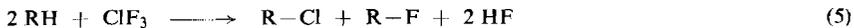
⁶) P. H. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, McGraw-Hill Ltd., London-Toronto 1953.

⁷) M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, Advances in Fluorine Chemistry, Vol. II, Butterworths, London 1961.

⁸) R. C. Reid und T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, S. 106, McGraw-Hill-Book Co., Inc., New York-Toronto-London 1958.

⁹) H. U. v. Vogel, Chemikerkalender, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

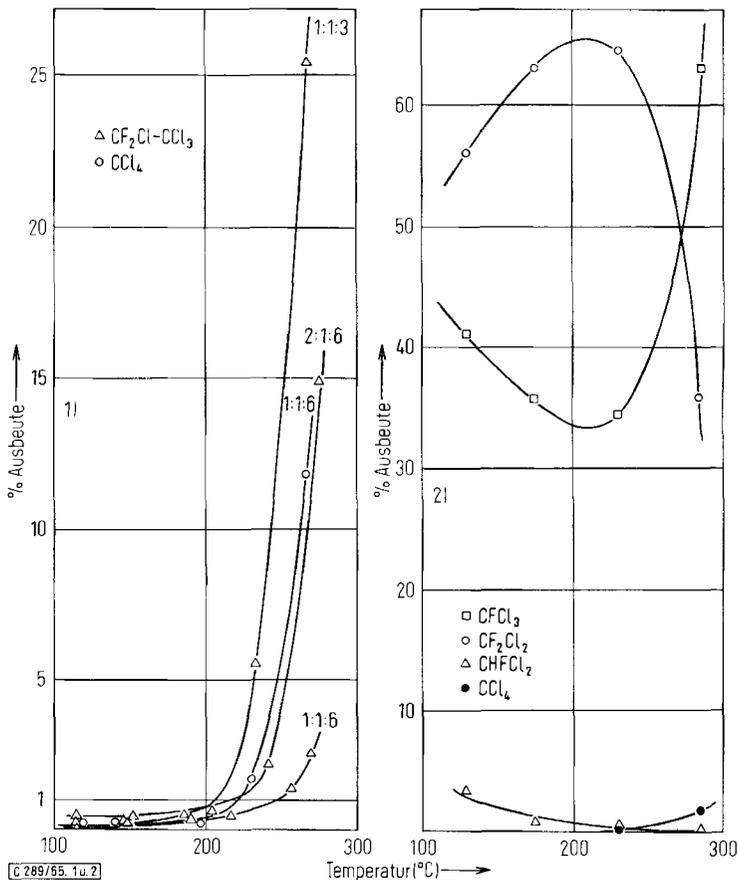
Da ClF_3 außerdem nach (6) zerfällt^{4, 5)}, sind auch Chlorierungen durch das im Reaktionsgemisch enthaltene Cl_2 möglich, jedoch in geringerem Ausmaße (nach (7))²⁾.



Die Reaktionswärme für eine Chlorierung mit ClF und auch mit ClF_3 ist somit höher als für eine solche mit elementarem Chlor, vgl. (8) und (9).

Umsetzung von Chloroform mit ClF_3 oder Cl_2

Die Geschwindigkeit der Substitution von $\text{C}-\text{H}$ gegen Halogen nimmt mit steigendem Halogengehalt am betreffenden Kohlenstoff ab. Die Reaktionsfähigkeit von H in einem Molekül, das eine Perfluorgruppe wie $\text{F}_3\text{C}-$ oder $-\text{F}_2\text{C}-$ enthält, hängt davon ab, ob das H -Atom unmittelbar an das fluortragende C -Atom oder an ein



Abbild. 1. Umsetzung von $\text{F}_2\text{ClC}-\text{CHCl}_2$ (Frigen 122) und Chloroform mit Chlor bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ($\text{F}_2\text{ClC}-\text{CHCl}_2 : \text{Cl}_2 : \text{N}_2$)

Abbild. 2. Umsetzung von Chloroform mit ClF_3 (Verhältnis 1 : 1 : 6 N_2)

α -ständiges C-Atom gebunden ist¹⁰). Im ersten Fall wird es leichter durch Halogen ersetzt als im zweiten. Die Reaktionsfähigkeit von Halogenatomen wird ebenfalls durch benachbarte F-Atome herabgesetzt, unabhängig davon, ob das Halogen in α -Stellung oder unmittelbar an der die Fluoratome enthaltenden Gruppierung gebunden ist.

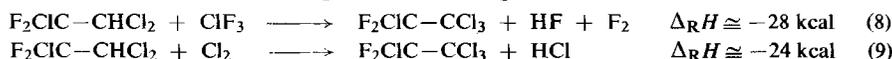
Deshalb war zu vermuten, daß die Chlorierung und die Fluorierung von F 122 wegen des in ihm enthaltenen Halogens in α -Stellung gegenüber der Halogenierung des Chloroforms erschwert ist, und zwar sowohl mit elementarem Chlor als auch mit ClF_3 . Dies wird bestätigt durch Abbild. 1.

Dabei ist interessant, daß bei der Reaktion von ClF_3 mit CHCl_3 nur bei den höchsten hier erreichten Temperaturen CCl_4 gebildet wird, wie Abbild. 2 zeigt.

CHCl_3 wird also durch ClF_3 kaum chloriert, was daran liegen kann, daß CCl_4 selbst durch ClF_3 in CFCl_3 und CF_2Cl_2 umgewandelt wird^{11, 12}). Dafür werden aus CHCl_3 und ClF_3 sowohl CFCl_3 als auch CF_2Cl_2 gebildet neben geringen Mengen CHFCl_2 . Chloroform war schon bei 100° vollständig umgesetzt. Die Bildung von CFCl_3 und CF_2Cl_2 scheinen miteinander zu konkurrieren; bei höheren Temperaturen ist die Bildung von CFCl_3 bevorzugt.

Umsetzung von $\text{F}_2\text{ClC}-\text{CHCl}_2$ (F 122) mit ClF_3 oder Cl_2

Die chlorierende Wirkung von ClF_3 im Vergleich zu der des Chlors zeigt Abbild. 3. Dabei entstehen aus F 122 folgende Verbindungen:



Während F 122 mit ClF_3 im Verhältnis $\text{ClF}_3/\text{F 122}/\text{Stickstoff}$ von 1 : 1 : 6 umgesetzt wurde, waren mit Chlor die angegebenen Verhältnisse gewählt worden. Hier-nach wirkt ClF_3 tatsächlich viel stärker chlorierend als elementares Chlor, wie es auf Grund der Reaktionswärmen auch zu erwarten war. Nur wenn man ohne Stickstoffverdünnung arbeiten könnte, würde man zu vergleichbaren Ausbeuten bei der Chlorierung mit Cl_2 gelangen.

Abbild. 4 zeigt, daß die Ausbeuten sowohl des Chlorierungs- als auch des Fluorierungsproduktes ($\text{F}_2\text{ClC}-\text{CCl}_2\text{F}$) schon ab 100° mit der Temperatur stark ansteigen; die Ausbeute des Chlorierungsproduktes ist bei 200° in der Nähe des Maximums der Kurve höher als die des Fluorierungsproduktes.

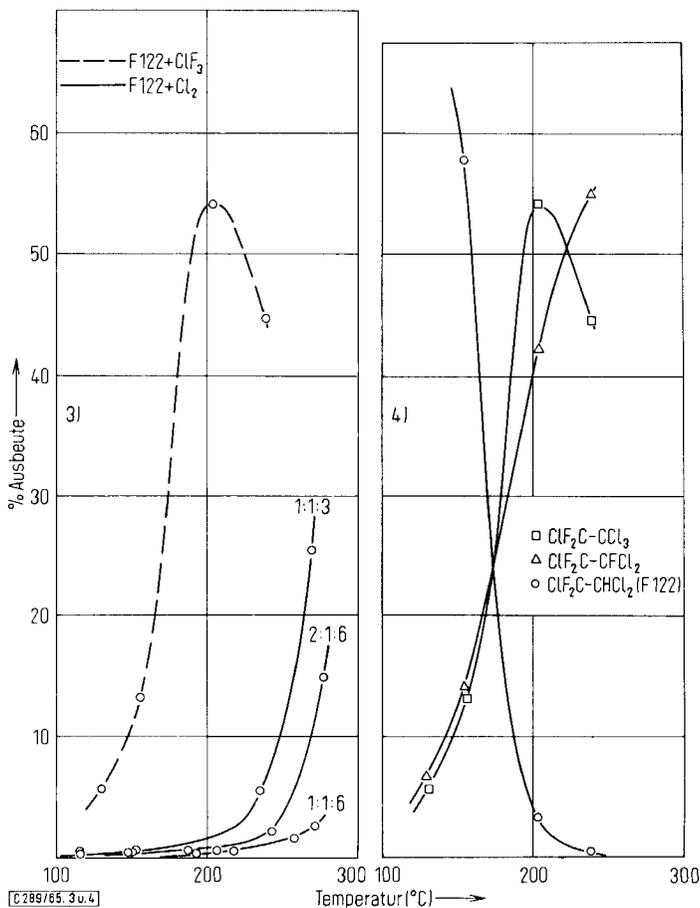
Interessant ist das Auftreten eines Maximums in den Ausbeutekurven beider Produkte. Berücksichtigt man die Abnahme der F 122-Konzentration, so ist oberhalb der Temperatur des Maximums der Chlorierungskurve (200°) kaum noch F 122 im Reaktionsgemisch vorhanden. Da hier die Ausbeute an Chlorierungsprodukt wieder abnimmt, liegt der Schluß nahe, daß bereits gebildetes $\text{F}_2\text{ClC}-\text{CCl}_3$ nun fluoriert wird:



¹⁰) R. N. Haszeldine und A. G. Sharpe, *Fluorine and its Compounds*, S. 73, London, New York 1951.

¹¹) O. Ruff und R. Keim, *Z. anorg. Chem.* **201**, 245 (1931).

¹²) J. F. Ellis und W. K. R. Musgrave, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 3608.



Abbild. 3. Umsetzung von F₂CIC-CHCl₂ (Frigen 122) mit Chlor oder Chlortrifluorid

Abbild. 4. Umsetzung von F₂CIC-CHCl₂ (Frigen 122) mit Chlortrifluorid (Verhältnis 1:1:6 N₂)

Der Vergleich der Umsetzung von CHCl₃ und F 122 mit ClF₃ zeigt also, daß CHCl₃ bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen fluoriert wird, während F 122 bei diesen Temperaturen noch zu über 90% im Reaktionsgemisch vorhanden ist.

Während das Chlor in F₂CIC-CHCl₂ gegenüber Fluorsubstitution stabil erscheint, wird es im Chloroform gegen Fluor ausgetauscht. Eine zu CF₂Cl₂ analoge Verbindung wie F₂CIC-CClF₂ wurde nicht gefunden. Man gelangt von F₂CIC-CHCl₂ unter diesen Bedingungen lediglich zu F₂CIC-CFCl₂ als höchst fluoriertem Produkt.

Für die Unterstützung der Arbeiten und die Überlassung von Kaltronen danken wir der *Kalichemie AG* und deren Vorstandsmitglied Herrn Dr. Dr.-Ing. e. h. *W. Heyder*, den *Farbwerken Hoechst AG* für einige Frigene und den *Farbenfabriken Bayer AG* für das benutzte Chlortrifluorid; außerdem wiederum Fräulein *G. Loescher* für freundliche Mithilfe.

Beschreibung der Versuche

Chloroform bzw. $F_2ClC-CHCl_2$ (F 122) wurden mit *Chlor* bzw. ClF_3 in einem zylindrischen Leerrohrreaktor aus Kupferblech (650 × 70 mm) umgesetzt. Die Grundlagen der Reaktionsführung und die apparativen Einzelheiten entsprachen denjenigen in I. c.^{1,2}). Auch die zur Dosierung des flüssigen Chloroforms und F 122 dienende Dosierapparatur ist bereits durch *Schiemann* und *Immel* mitgeteilt worden¹³).

Die eingesetzten Mengen und Reaktionsbedingungen sind der Tab. 2 zu entnehmen. Der Fehler für die Meßwerte der Abbildungen 3 und 4 beträgt etwa 6%. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in einer Gaspipette aufgefangen und gaschromatographisch mit dem Fraktometer 116 EH der Perkin-Elmer & Co. GmbH untersucht. Stationäre Phase Silikonöl Bayer M 1000 auf Chromosorb*). Die einzelnen Substanzen wurden durch reine Vergleichsverbindungen identifiziert.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen

| Ver- such Nr. | Temp. | ClF_3 Mol/ Stde. | Cl_2 Mol/ Stde. | F 122 Mol/ Stde. | $CHCl_3$ Mol/ Stde. | molares Verhältnis |
|---------------------|-------|--------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 2 | 114° | | | | | |
| 3 | 149° | | | | | |
| 4 | 192° | | | | | |
| 5 | 217° | — | 1/8 | 1/8 | — | $Cl_2/F\ 122/N_2 = 1 : 1 : 6$ |
| 6 | 257° | | | | | |
| 7 | 270° | | | | | |
| 17 | 114° | | | | | |
| 18 | 147° | | | | | |
| 19 | 187° | — | 1/8 | 1/8 | — | $Cl_2/F\ 122/N_2 = 1 : 1 : 3$ |
| 20 | 234° | | | | | |
| 21 | 268° | | | | | |
| 22 | 115° | | | | | |
| 23 | 152° | | | | | |
| 24 | 205° | — | 1/4 | 1/8 | — | $Cl_2/F\ 122/N_2 = 2 : 1 : 6$ |
| 25 | 242° | | | | | |
| 26 | 236° | | | | | |
| 27 | 119° | | | | | |
| 28 | 139° | | | | | |
| 29 | 196° | — | 1/8 | — | 1/8 | $Cl_2/CHCl_3/N_2 = 1 : 1 : 6$ |
| 30 | 231° | | | | | |
| 31 | 267° | | | | | |
| 40 | 129° | | | | | |
| 41 | 154° | | | | | |
| 42 | 203° | 1/8 | — | 1/8 | — | $ClF_3/F\ 122/N_2 = 1 : 1 : 6$ |
| 43 | 238° | | | | | |
| 44 | 269° | | | | | |
| 45 | 129° | | | | | |
| 46 | 174° | 1/8 | — | — | 1/8 | $ClF_3/CHCl_3/N_2 = 1 : 1 : 6$ |
| 47 | 230° | | | | | |
| 48 | 284° | | | | | |

¹³) G. Schiemann und O. Immel, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **32**, 137 (1962).

*) Analysenbedingungen an der Silikonölsäule: Stationäre Phase: 28.5% Silikonöl Bayer M 1000; Trägermaterial: 60/80 mesh Chromosorb; Trägergas: Wasserstoff; Trägergasmenge: 10.2 l/Stde.; Temperatur: 80°; Säulenlänge: 4 m; Säulendurchmesser innen/außen: 0.4/0.6 cm; Schreibervorschub: 40 mm/Min. [289/65]