

Peter Sartori und Anton Josef Lehnen

## Die Addition von Jodmonofluorid an halogenierte Olefine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 18. Mai 1971)

Jodmonofluorid ist zur elektrophilen Addition an halogenierte Olefine befähigt. In Abwesenheit von Katalysatoren und Lösungsmitteln führte die Reaktion von JF mit  $F_2C=CF_2$ ,  $F_2C=CFH$ ,  $F_2C=CH_2$ ,  $F_2C=CCl_2$ ,  $FCIC=CCl_2$  und  $F_2C=CFCF_3$  in abnehmender Ausbeute zu  $CF_3CF_2J$ ,  $CF_3CHFJ$ ,  $CF_3CH_2J$ ,  $(CF_3CCl_2J + CF_2JCCl_2F)$ ,  $CF_2ClCCl_2J$  und  $CF_3CFJCF_3$ , während  $CF_3CF=CFCF_3$  nicht mehr mit JF reagierte. Reaktionen von  $JF_5/J_2$ -Gemischen und  $F_2C=CF_2$  und  $F_2C=CFCF_3$  wurden auf Anlagerung von  $J_2$  an die Doppelbindung und anschließenden Austausch eines Jodatoms gegen Fluor unter Bildung des formal gleichen Anlagerungsproduktes  $CF_3CF_2J$  und  $CF_3CFJCF_3$  zurückgeführt.  $JF_5$  konnte als Austausch-Agens durch  $SbF_5$  ersetzt werden.

### Addition of Iodinemonofluoride to Halogenated Olefines

Iodinemonofluoride IF reacts with halogenated olefins by electrophilic addition to the double bond. In the absence of catalysts and solvents the reaction of IF with  $F_2C=CF_2$ ,  $F_2C=CFH$ ,  $F_2C=CH_2$ ,  $F_2C=CCl_2$ ,  $FCIC=CCl_2$  and  $F_2C=CFCF_3$  formed  $CF_3CF_2I$ ,  $CF_3CHFI$ ,  $CF_3CH_2I$ ,  $(CF_3CCl_2I + CF_2ICCl_2F)$ ,  $CF_2ClCCl_2I$  and  $CF_3CFICF_3$  respectively in decreasing yield.  $CF_3CF=CFCF_3$  did not react with IF. Reaction of  $IF_5/I_2$  mixtures with  $F_2C=CF_2$  and  $F_2C=CFCF_3$  involves addition of  $I_2$  to the double bond of the olefin followed by substitution of one fluorine for one iodine atom, thus giving the same addition products  $CF_3CF_2I$  and  $CF_3CFICF_3$ . In the exchange reaction  $IF_5$  could be replaced by  $SbF_5$ .

Perfluoralkyljodide sind sehr wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung perfluoralkylsubstituierter Verbindungen. Neben ihrer Gewinnung durch Abbau der Silberosalze von Perfluorcarbonsäuren mit elementarem Jod<sup>1-4)</sup> kommt für Perfluoralkyljodide mit mindestens zwei C-Atomen vor allem die Anlagerung von Jod und Fluor an die Doppelbindung von Perfluorolefinen als Darstellungsmethode in Frage. Dabei ist man schon relativ früh von  $JF_5$  und  $J_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von JF ausgegangen in der Annahme, daß JF sich zumindest intermediär im Gemisch  $JF_5/J_2$  bilden sollte<sup>5,6)</sup>.

1) J. H. Simons und T. J. Brice, Amer. Pat. 2554219, 1951, C. 123, 2751 (1952).

2) A. L. Henne und W. G. Finnegan, J. Amer. chem. Soc. 72, 3806 (1950).

3) R. N. Haszeldine, Nature [London] 166, 192 (1950); J. chem. Soc. [London] 1951, 584.

4) M. Hauptschein und A. V. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 73, 2461 (1961).

5) M. Hauptschein und M. Braid, J. Amer. chem. Soc. 83, 2383 (1961).

6) R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave und J. Savory, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 113; J. chem. Soc. [London] 1961, 3779.

Das von *Schmeißer, Scharf, Sartori* und *Naumann*<sup>7,8)</sup> in Substanz dargestellte JF zeigte jedoch Eigenschaften, die mit dem postulierten Auftreten von JF bei Jodfluorierungsreaktionen mit JF<sub>5</sub>/J<sub>2</sub>-Gemischen nicht in Einklang zu bringen waren.

So zersetzt sich reines JF nach Tieftemperatur-DTA-Untersuchungen bereits bei -14°C unter Bildung von JF<sub>5</sub> und J<sub>2</sub><sup>8)</sup>. Erst ab 800°K ist die freie Enthalpie der Konproportionierungsreaktion:



$\Delta G > 0$  bezogen auf  $2 \text{ J}_2 + \text{ JF}_5$ <sup>9)</sup>. Die bisher beschriebenen Reaktionen des JF<sub>5</sub>/J<sub>2</sub>-Gemisches verlaufen im Temperaturbereich  $> 30^\circ\text{C}$ <sup>6)</sup>, also außerhalb des Stabilitätsbereiches von JF. Dessen Vorliegen im Gleichgewicht mit J<sub>2</sub> und JF<sub>5</sub> ist unwahrscheinlich, und, wie sich zeigte, zur Erklärung des Reaktionsablaufs nicht notwendig.

Zur Klärung des Additionsverhaltens von JF an Perfluorolefine und halogenierte<sup>\*)</sup> Olefine setzten wir sowohl JF selbst in Substanz, als auch JF<sub>3</sub> ein (das als JF-Quelle dienen kann<sup>8)</sup>) und hielten Umsetzungstemperaturen ein, bei denen JF noch stabil war.

Um weitgehend frei von katalytisch wirkenden Einflüssen des Reaktormaterials arbeiten zu können, wurden alle Umsetzungen der unter Normalbedingungen gasförmigen Olefine in einem Autoklaven durchgeführt, der in allen mit dem Reaktionsgut in Kontakt stehenden Teilen aus Rein-Nickel angefertigt war.

### Zum Additionsverhalten von Halogenolefinen und Interhalogenen

In Olefinen reduziert F-Substitution die Elektronendichte des  $\pi$ - und des  $\sigma$ -Elektronen-Systems. Entsprechend nimmt die Tendenz zur elektrophilen Addition ab, zur nucleophilen Addition zu. Der nucleophile Angriff in unsymmetrischen Olefinen erfolgt stets an den CF<sub>2</sub>-Gruppen, mit zunehmender Kettenlänge des Olefins nimmt die Reaktivität gegenüber nucleophiler Addition zu<sup>10)</sup>.

Interhalogene vom Typ XF dürften aufgrund der in ihnen vorhandenen Polarisierung der Art  $\text{X}^{\delta+} - \text{F}^{\delta-}$  in Abwesenheit von Katalysatoren und Lösungsmitteln, wie dies bei unseren Versuchen der Fall war, besonders als elektrophile Reagenzien (Primärangriff von J<sup>+</sup>) in Frage kommen.

Einer elektrophilen Addition sind halogenierte Olefine in gewissem Umfang noch zugänglich: Die  $\pi$ -Elektronendichte des Systems wird mit steigender Fluorsubstitution verringert, hinzu kommt aber der positive Mesomerie-Effekt der Halogene, der vom Jod zum Fluor hin leicht ansteigt. In einer homologen Reihe von perfluorierten Olefinen müßten also die elektrophilen Additionen mit sinkender Kettenlänge leichter ablaufen. Teilfluorierte Äthylene unterliegen einem stärkeren elektrophilen Angriff, bei zusätzlicher Chlorsubstitution neben Fluorsubstitution müßte die Reaktionsfähigkeit abnehmen, zusätzlich sind sterische Effekte zu erwarten.

\*) Der Ausdruck Halogen bezieht sich auf alle anderen Halogene außer Fluor.

7) *M. Schmeißer* und *E. Scharf*, *Angew. Chem.* **72**, 324 (1960).

8) *M. Schmeißer, P. Sartori* und *D. Naumann*, *Chem. Ber.* **103**, 590, 880 (1970).

9) *L. Stein* in *V. Gutmann* (Editor), *Halogen Chemistry*, Vol. I, S. 174, Academic Press, London, New York 1967.

10) Zusammenfassung *W. A. Sheppard* und *C. M. Sharts*, *Organic Fluorine Chemistry*, S. 27 ff., W. A. Benjamin, Inc. New York 1969.

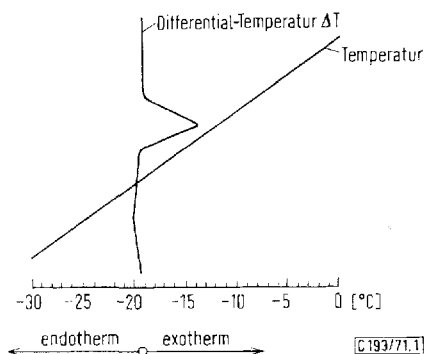
## Quellen für Jodmonofluorid

Neben dem durch direkte Umsetzung von  $J_2$  und  $F_2$  gebildeten  $JF$ <sup>7,8)</sup> kommen als  $JF$ -Quellen noch in Frage die Disproportionierung von  $JF_3$  zu  $JF_5$  und  $JF$  ab etwa  $-28^\circ$ , die Reduktion von  $JF_3$  mit  $J_2$  im Temperaturbereich unterhalb  $-12^\circ$  (Zersetzungstemperatur von  $JF$ !) und wenigstens formal die Reduktion von  $JF_5$  mit  $J_2$  innerhalb des Stabilitätsbereiches von  $JF$ . Die letztgenannte Reaktion schied jedoch bei Temperaturen unterhalb  $0^\circ$  aus, da orientierende Versuche gezeigt hatten, daß unter diesen Bedingungen keine Reaktion mit den hier untersuchten Olefinen erfolgte, also auch keine  $JF$ -Bildung stattgefunden hatte.

## Differentialthermoanalytische Untersuchungen

Zur genauen Festlegung der Reaktionsbedingungen und der Reaktionsführung war es notwendig, den genauen Temperaturverlauf eines Reaktionssystems zu kennen, von dem einzelne Komponenten vorher nicht auf oder über Umgebungstemperatur kommen durften (Thermolabilität von  $JF_3$  bzw.  $JF$ !) und eine andere Komponente (Olefin) Überdruck erzeugte. Hierzu wurden zwei Kleinautoklaven in DTA-Schaltung verwendet (s. Versuchsteil).

Die am System  $JF_3/J_2/C_2F_4$  durchgeführten Messungen ergaben folgende Resultate: Von  $-50^\circ$  ausgehend zeigt sich zunächst ein stetiges endothermes Signal. Ab  $-25^\circ$  schlägt es in den exothermen Bereich um, durchläuft bei  $-12^\circ$  ein Maximum und erreicht bei  $-6^\circ$  die Nulllinie (s. Abbild.).



Differentialthermoanalyse der Reaktion von  $C_2F_4$  mit  $JF$  (aus  $JF_3$ )

Der Verlauf der Kurve läßt sich folgendermaßen deuten: Ab  $-50^\circ$  beginnt zunächst im Vakuum, dann unter Druck, das  $C_2F_4$  zu siedeln. Bei  $-28^\circ$  beginnt, wie bekannt<sup>7,8)</sup>, die Disproportionierung von  $JF_3$ , wahrscheinlich auch gleichzeitig die Reduktion von  $JF_3$  durch  $J_2$ , in beiden Fällen also die Bildung von  $JF$ , das sich in exothermer Reaktion an  $C_2F_4$  addiert. Mit steigender Temperatur erfolgt die Disproportionierung und die Anlagerung von  $JF$  rascher. Die Verdampfungswärme von  $C_2F_4$  wird also immer mehr überkompensiert, bis ab  $-12^\circ$  der Stabilitätsbereich von  $JF$  überschritten

ist und damit die Reaktion ihr Ende findet. Ab hier erfolgt dann keine Wärmeentwicklung mehr, das System ist bei  $-6^\circ$  wieder im thermischen Gleichgewicht. Das beweist aber gleichzeitig, daß aus dem nunmehr vorliegenden Gemisch von  $\text{JF}_5$  und  $\text{J}_2$  keine Addition an die Doppelbindung des Olefins und auch keine Reaktion mit dem bereits gebildeten  $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$  mehr stattfindet.

### Die Reaktion von JF mit Äthylenen

Bei vorgegebenem Autoklavenvolumen erreichte die Ausbeute dann ein Maximum, wenn bei Umsetzungstemperatur noch flüssiges Olefin im Autoklaven vorlag. Ein zu hoher Anteil an JF führte bei Einsatz von  $\text{C}_2\text{F}_4$ <sup>11)</sup> zu Explosionen im Autoklaven, die ihre Energie wahrscheinlich aus der stark exothermen Disproportionierung von  $\text{C}_2\text{F}_4$  unter Bildung von  $\text{CF}_4$  und Ruß ( $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{C} + \text{CF}_4 + 61 \text{ kcal}^{12)}$ ) erhielten, ausgelöst durch die nicht abgeführte Reaktionswärme.

Unter den gewählten Bedingungen war mit  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$  eine maximale Ausbeute von 45%, bezogen auf eingesetztes JF, zu erreichen. Ein katalytischer Einfluß von  $\text{CsF}$  oder  $\text{SbF}_3$  auf die Reaktion war nicht festzustellen. Eine Carbanion-Bildung des Fluorids mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  war also nicht als wichtiger Reaktionsschritt an der Additionsreaktion beteiligt.

Aus Trifluoräthylen bildete sich unter gleichen Reaktionsbedingungen das Anlagerungsprodukt in 40proz. Ausbeute, bezogen auf JF. Die Addition lieferte ausschließlich 1.2.2.2-Tetrafluor-1-jod-äthan,  $\text{CF}_3\text{CFHJ}$ . Die erhöhte Elektronendichte am C-Atom der CFH-Gruppe, verursacht durch den stärker positiven Mesomerie-Effekt der  $\text{CF}_2$ - gegenüber der CFH-Gruppe, bedingte also den elektrophilen Angriff des Jods an dieser Stelle. Wegen der Verminderung der Gesamtelektronendichte der Doppelbindung war die Ausbeute unter gleichen Bedingungen kleiner als beim  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

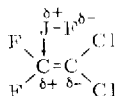
Mit  $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$  reagierte JF in 36proz. Ausbeute ausschließlich zu 2.2.2-Trifluor-1-jod-äthan,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{J}$ . Es zeigte sich also auch hier, daß der Mesomerie-Effekt den umgekehrten Induktionseffekt des Fluors soweit überlagerte, daß die Reaktion sterisch einheitlich ablief. Außerdem war die Anlagerung des großen Jodatoms am Wasserstoff tragenden C-Atom sterisch begünstigt.

Am Beispiel des 2.2-Difluor-1.1-dichlor-äthylens zeigte sich, wie die Orientierung der Anlagerungsreaktion durch Elektronendichteverteilung und sterische Verhältnisse beeinflusst wird. Beim  $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$  liefen Elektronendichteverteilung und sterische Gegebenheiten in ihrem Einfluß parallel, beim  $\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  liefen sie einander entgegengesetzt. Im Fall dieses Olefins erwies es sich als notwendig, die Reaktion vor Erreichen der Raumtemperatur abzubrechen, da  $\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  im Gegensatz zu den anderen hier verwendeten Olefinen schon bei Raumtemperatur mit  $\text{JF}_5$  und  $\text{J}_2$  reagiert<sup>5)</sup>. Unter diesen Bedingungen reagierte das eingesetzte JF in 28.5proz. Ausbeute zu den beiden Isomeren  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$  (Anteil 42.5%) und  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{J}$  (Anteil 57.5%). Ein bis Raum-

<sup>11)</sup> Flüssiges und komprimiertes  $\text{C}_2\text{F}_4$  ist nur unter äußersten Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben!

<sup>12)</sup> H. C. Duus, Ind. Engng. Chem. 47, 1445 (1955).

temperatur laufender Versuch erbrachte eine Interhalogenaddition von 43% und eine Isomerenverteilung von 35.5%  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$  und 64.5%  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{J}$ . Das  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$  entsprach hier dem aufgrund der Elektronendichte zu erwartenden Produkt, während die Bildung von  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{J}$  dem durch die sterischen Bedingungen erzwungenen Angriff des Jods auf die elektronisch ungünstige  $\text{CF}_2$ -Gruppierung entsprach, der mit steigender Temperatur energetisch begünstigt wurde.



2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthylen zeigte noch höhere sterische Hinderung sowohl an der negativeren  $\text{CCl}_2$ -Gruppe als auch an der positiver geladenen  $\text{CClF}$ -Gruppe. Im Umsetzungsprodukt ließ sich lediglich gaschromatographisch, NMR- und massenspektroskopisch die Bildung von 4–5%  $\text{CCl}_2\text{JCClF}_2$  als einzigem Produkt neben unumgesetztem Olefin nachweisen. Damit war der Punkt erreicht, an dem sterische Faktoren eindeutig das Additionsverhalten bestimmten.

### Addition von JF an höhere perfluorierte Olefine

Das Anlagerungsverhalten von JF an Hexafluorpropen und Octafluorbuten-(2) ergab weitere Hinweise auf einen elektrophilen Reaktionsmechanismus.

Durch den induktiven Effekt der  $\text{CF}_3$ -Gruppen ist die Gesamtelektronendichte an der Doppelbindung weiter verringert. Relativ am größten ist sie beim Hexafluorpropen noch am C-Atom 2 und führt hier in geringer Ausbeute zur Bildung von 2-Jodperfluorpropan, während beim Octafluorbuten-(2) keine Angriffsstelle für JF mehr verfügbar ist und dementsprechend keine Reaktion mehr eintritt.

### Zum Mechanismus der Reaktion von $\text{JF}_5$ und $\text{J}_2$ mit halogenierten Olefinen

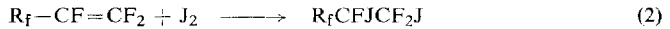
Im Temperaturbereich der erfolgreichen JF-Anlagerung reagieren halogenierte Olefine nicht mit einem Gemisch von  $\text{JF}_5$  und  $\text{J}_2$  als Quelle für JF „in situ“.

Ein vor Zugabe des Olefins in Gegenwart von Al und  $\text{AlJ}_3$  auf ca.  $130^\circ$  vorgeheiztes Gemisch aus  $\text{JF}_5$  und  $\text{J}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von JF reagierte hingegen in stark von der Umsetzungstemp. abhängiger Ausb. (77; 52; 34%, bezogen auf „JF“ bei  $125^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $25^\circ$ ) mit  $\text{C}_3\text{F}_6$  zu  $\text{CF}_3\text{CFJCF}_3$ . Analog lieferte  $\text{C}_2\text{F}_4$  mit  $\text{JF}_5/\text{J}_2$  in 86proz. Ausb.  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{J}$ . Entsprechend vorgeheiztes  $\text{JF}_3/\text{J}_2$ -Gemisch oder reines JF reagierte gleich. Dies war nicht anders zu erwarten, da ja die Disproportionierung sowohl von  $\text{JF}_3$  als auch von JF letzten Endes zu  $\text{JF}_5$  und  $\text{J}_2$  führt.

Im Gegensatz zu den vorher geschilderten echten Additionsreaktionen des JF waren die Reaktionen des  $\text{JF}_5/\text{J}_2$ -Systems katalytisch beeinflussbar. Die besten Ergebnisse brachte uns reines Al als Katalysator, das bei  $130^\circ$  79%  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  zu  $\text{CF}_3\text{CFJCF}_3$  umsetzte.

Bei Ansätzen mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  konnte stets neben  $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$  noch  $\text{CF}_2\text{JCF}_2\text{J}$  isoliert werden. Dies war ein zusätzlicher Hinweis auf einen anderen Reaktionsmechanismus.

Tatsächlich zeigte es sich, daß  $JF_5$  in diesen Fällen weniger eine Rolle als  $JF$ -Bildner spielte, vielmehr als Fluorierungsmittel durch Austausch von  $J$  gegen  $F$  wirkte: es konnte erfolgreich durch  $SbF_5$  ersetzt werden. In diesen Fällen verlief die Reaktion demnach in 2 Schritten



Ein vollständiger Austausch von  $J$  gegen  $F$  fand nicht statt. Das entspricht dem lange bekannten Verhalten gemischter Fluorhalogenalkane, in denen die Austauschbarkeit des verbleibenden Halogens mit steigendem Fluorgehalt des Moleküls immer geringer wird.

Der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

Alle Substanzoperationen erfolgten im Vakuum oder unter trockener Schutzgasatmosphäre bei genau kontrollierten Kühlbedingungen.

### 1. Differentialthermoanalyse

Zur Untersuchung wurden zwei parallel liegende Nickelautoklaven von je 5 ccm Inhalt verwendet. Die beiden Autoklaven waren längs an ein zwischen ihnen liegendes Rohr angelötet, das ein Widerstandsthermometer Pt 100 zur Temperaturmessung des Gesamtsystems trug. Die Temperaturmessung in den Autoklaven erfolgte über Thermolemente in Differenzschaltung, die durch verlötete Nickel-Röhrchen in die Autoklaven eingesetzt waren. Widerstandsthermometer und Thermolemente wirkten über Meßbrücken bzw. Verstärker auf einen Zweikanalschreiber. Der erste Autoklav enthielt Inertsubstanz ( $Al_2O_3$ ) und war fest verschlossen. Der zweite Autoklav konnte nach Einfüllen von Festsubstanz mit einer Nickelschraube verschlossen werden, die ein Ni-Rohr und Schliff trug. Hierdurch wurden i. Vak. die flüchtigen Olefine einkondensiert und der Autoklav durch Zulöten des Rohres verschlossen. Vor dem Einführen temperaturlabiler Substanzen wurde der Autoklav vorgekühlt.

### 2. Autoklavenversuche

Für die Untersuchungen wurde ein Autoklav von 239 ccm Nutzinhalt verwendet. Er war in allen mit den Reagenzien in Berührung kommenden Teilen aus Rein-Nickel gefertigt und zur Verstärkung der Druckfestigkeit in einen Stahlmantel mit Stahlflansch eingeschumpft. Die Deckeldichtung war als Konusdichtung ausgebildet, die eine Teflonmanschette trug. Der Autoklav konnte schräggehend um seine Längsachse rotieren.

Zur Füllung wurde der Autoklav mit einem Stopfen verschlossen und von außen mit flüssiger Luft vorgekühlt, dann das kalte  $JF_3$  und das ebenfalls kalte  $J_2$  bzw. das kalte  $JF$  eingefüllt und im kalten Zustand der ebenfalls kalte Deckel aufgeschraubt. Dann wurde der Autoklav unter Kühlung evakuiert und das vorgewogene *Olefin* einkondensiert. Nach nochmaligem Evakuieren wurde der Autoklav in die Rollapparatur eingesetzt. In dieser rotierte er, bis die Endtemperatur der Reaktion erreicht war. Dann wurden flüchtige Produkte i. Vak. abgezogen, vom unumgesetzten Olefin durch fraktionierte Kondensation abgetrennt und folgendermaßen aufgearbeitet: Zunächst wurden sie durch Waschen mit neutraler, eis-

gekühlter Natriumthiosulfatlösung von mitgerissenem Jod befreit, mit Eiswasser gewaschen und über  $\text{CaSO}_4$  getrocknet. Nach Destillation (im Fall von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{J}$ , Sdp.<sub>730</sub> 11°, an einer modifizierten Podbielniak-Kolonne) wurden die entstandenen Fluorjodhalogenalkane nach Sdp., IR-Spektrum,  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, Massenspektrum und Gaschromatogramm auf Einheitlichkeit, Isomergehalt und Konstitution geprüft und identifiziert. Die ermittelten Daten stimmten mit den Angaben der Literatur überein:  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{J}^{5,6)}$ ,  $\text{CF}_3\text{CHFJ}^{5)}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{J}^{5,6)}$ ,  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}^{5,6)}$ ,  $\text{CF}_2\text{JCCl}_2\text{F}^{5,6)}$ ,  $\text{CF}_2\text{CICl}_2\text{J}^{13)}$ ,  $\text{CF}_3\text{CFJCF}_3^{5,6)}$ .

a) *Umsetzung von Olefinen mit JF*: Die in Tab. 1 aufgeführten Olefine wurden in der vorstehend beschriebenen Weise umgesetzt. Dabei erwies es sich als für die Ausbeute belanglos, ob reines JF oder ein entsprechendes Gemisch von  $\text{JF}_3 + \text{J}_2$  zum Einsatz kam. Parallelversuche mit beiden JF-Arten erbrachten innerhalb der Versuchsfehler gleiche Ausbeuten. In der Tabelle ist deshalb nur das eingesetzte JF ohne nähere Herkunftsbezeichnungen aufgeführt. Die Ausbeute, bez. auf umgesetztes Olefin, lag stets über 99%.

Tab. 1. Umsetzung von Olefinen mit JF

Olefin g (Mol)	JF g (Mol)	Endtemp.	Reaktionsprod. g (Mol) (% Ausb. bzgl. JF)	Umsatz Olefin %
$\text{C}_2\text{F}_4$ <sup>11)</sup> 54.0 (0.54)	40.0 (0.27)	15°	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{J}$ 29.4 (0.12) (45)	22
$\text{F}_2\text{C}=\text{CFH}$ 39.5 (0.48)	44.7 (0.31)	15°	$\text{CF}_3\text{CHFJ}$ 27.0 (0.12) (40)	25
$\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 29.3 (0.44)	43.8 (0.30)	15°	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{J}$ 22.7 (0.11) (36)	25
$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 58.3 (0.44)	43.7 (0.30)	-5°	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$ 42.5% } a) $\text{CF}_2\text{JCCl}_2\text{F}$ 57.5% } (23.9 (0.08) (28.4)	19.5
$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 58.3 (0.44)	43.8 (0.30)	22°	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$ 35.5% } a) $\text{CF}_2\text{JCCl}_2\text{F}$ 64.5% } (37.8 (0.13) (43.4)	30.8
$\text{FCIC}=\text{CCl}_2$ 42.6 (0.29)	44.0 (0.30)	0°	$\text{CF}_2\text{CICCl}_2\text{J}$	ca. 4–5 b)
$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_3$ 67.5 (0.45)	43.8 (0.30)	15°	$\text{CF}_3\text{CFJCF}_3$ 7.5 (0.02) (8.3)	5–6 c)
$\text{CF}_3\text{C}(\text{F})=\text{CFCF}_3$ <sup>d)</sup>	—	—	—	—

a) Isomerenanteile gaschromatographisch bestimmt: Säule Di-n-decylphthalat 3 mm Ø, 2 m Länge, Trägergas Helium 1,15 atü, 21,4 ccn/min, Temp. 60°, und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskop. identifiziert:  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$  Singulett, chem. Verschiebung (bzgl.  $\text{CCl}_2\text{F}$ ) 85.7 ppm;  $\text{CF}_2\text{JCCl}_2\text{F}$  Dublett ( $\text{CF}_2\text{J}$ ), chem. Verschiebung 58.7 ppm; Triplet ( $\text{CCl}_2\text{F}$ ) 72.3.

b) Gaschromatographisch im nicht umgesetzten Olefin bestimmt und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskop. identifiziert (Singulett ( $\text{CF}_2\text{Cl}$ ), chem. Verschiebung 67.5 ppm).

c) Die Umsetzung von Hexafluorpropen in Anwesenheit von  $\text{CsF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  erbrachte keine Änderung der Ausbeute.

d) Octafluorbuten-(2) reagierte unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen nicht mit JF.

b) *Reaktion von Hexafluorpropen mit  $\text{JF}_3$  und  $\text{J}_2$  bei erhöhter Temperatur*: In Verfolg der von *Hauptschein* und *Braid*<sup>5)</sup> für  $\text{JF}_3/\text{J}_2$ -Gemische angegebenen Vorschrift wurde das zusammen mit dem Katalysator in den vorgekühlten Autoklaven gegebene  $\text{JF}_3/\text{J}_2$ -Gemisch vor Zugabe des Olefins in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ca. 1.5 Stdn. auf 130° aufgeheizt, der Autoklav wieder abgekühlt und das Olefin i. Vak. einkondensiert. Anschließend wurde der Autoklav unter Rollen wieder auf die angegebene Temp. erhitzt. Die typischen Ansätze sind in Tab. 2 wiedergegeben.

<sup>13)</sup> *M. Hauptschein, M. Braid und A. H. Fainberg*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2495 (1961).

Tab. 2. Umsetzung von Hexafluorpropen mit  $JF_3$  und  $J_2$  bei erhöhter Temperatur

$C_3F_6$ g (Mol)	$JF_3$ g (Mol)	$J_2$ g (Mol)	Temp. Zeit (Std.)	Katalysator g	Ausb. $CF_3CFJCF_3$ g; (Mol); % bzgl. Olefin	Ausb. bzgl. JF %
41.0 (0.27)	18.4 (0.1)	25.4 (0.1)	15° (15) dann 130° (3)	1 g Al + 1 g $AlJ_3$	62.5; (0.21); 78	71
62.0 (0.41)	36.8 (0.2)	50.8 (0.2)	15° (15), dann 140° (5), 160° (1)	2 g Al + 2 g $AlJ_3$	106.0 (0.36); 87	60
45.0 (0.3)	18.4 (0.1)	25.4 (0.1)	15° (15), dann 130° (2)	1 g $AlJ_3$ + 1 g $SbF_3$	78.0; (0.26); 88	88
45.0 (0.3)	18.4 (0.1)	25.4 (0.1)	130° (3) <sup>a)</sup>	1 g $AlJ_3$ + 1 g $SbF_3$	75.0; (0.25); 85	85
38.5 (0.26)	18.4 (0.1)	25.4 (0.1)	130° (18) <sup>a)</sup>	2 g Al	73.5; (0.25); 97	83

<sup>a)</sup> Keine Vorheizung.

### 3. Darstellung von $CF_3CFJCF_3$ ohne Verwendung von $JF_3$

a) In der bereits beschriebenen Weise lieferten 80.0 g (0.53 Mol)  $C_3F_6$ , 27.0 g (0.12 Mol)  $JF_5$  und 63.0 g (0.25 Mol)  $J_2$  nach 6 Std. bei 130° 108.2 g (0.37 Mol)  $C_3F_7J$ , Sdp. 39.5°, Ausb. bzgl.  $C_3F_6$  69%, bzgl. JF (aus  $JF_5 + 2J_2$ ) 60%.

b) Von 53.6 g (0.3 Mol)  $SbF_3$ , 38.1 g (0.15 Mol)  $J_2$  und 36.0 g (0.09 Mol) Al wurden 49.0 g (0.33 Mol)  $C_3F_6$  bei 130° in 3 Std. nicht angegriffen. Das Olefin wurde quantitativ zurückgewonnen.

c) 30.0 g (0.2 Mol)  $C_3F_6$  lieferten mit 21.6 g (0.1 Mol)  $SbF_5$  und 25.4 g (0.1 Mol)  $J_2$  in Gegenwart von 1 g  $AlJ_3$  in 7 Std. bei 150° 20.0 g (0.07 Mol)  $C_3F_7J$ , Sdp. 39.5°, Ausb. bzgl.  $C_3F_6$  34%.

### 4. Ausgangsmaterialien

$JF$  und  $JF_3$  wurden nach *Schmeißer, Sartori und Naumann*<sup>8)</sup> dargestellt. Tetrafluoräthylen wurde nach *Lewis und Naylor*<sup>14)</sup> durch Pyrolyse von Polytetrafluoräthylen-(Teflon)-Schnitzeln bei 550°/5 Torr in reiner Form gewonnen. Die anderen Fluorolefine wurden von der Firma Peninsular Chemresearch Inc., Gainesville/Florida 32601 bezogen. Fluor wurde von der Firma Kali-Chemie AG Hannover geliefert.

<sup>14)</sup> E. E. Lewis und M. A. Naylor, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1968 (1947).