

**Untersuchung der Anodenvorgänge  
bei der elektrolytischen Fluorierung  
von Carbonsäuren in Fluorwasserstoff**

VON HANS SCHMIDT UND HERMANN DIETRICH SCHMIDT

**Inhaltsübersicht**

Zur Klärung der Anodenvorgänge bei der elektrochemischen „Perfluorierung“ organischer Substanzen nach SIMONS werden niedere Carbonsäuren in HF bis zur Stufe der Monofluorierung elektrolysiert. Die Ergebnisse zeigen den komplexen Charakter der Anodenprozesse und erlauben erstmalig ihre näherungsweise Abgrenzung.

Der Einfluß von Wasser auf die Elektrofluorierung und ein möglicher Angriff des Anodenmaterials wird erörtert. Die auch in reinen Elektrolyten beobachteten und bisher nicht erklärten geringen Fluorausbeuten werden auf mehrere Ursachen zurückgeführt: Sprengung von C—C-Bindungen bei der Sekundärreaktion; Instabilität einzelner Fluorierungsprodukte; anodische Oxydation der zu fluorierenden organischen Verbindung; durch die bisherige Bauart der Zellen bedingte anodische Rückbildung von HF infolge Anwesenheit des kathodisch entwickelten Wasserstoffs an der Anode.

**I. Einleitung**

Von den organischen Verbindungen des Fluors haben besonders die hoch- und perfluorierten Verbindungen wegen ihrer ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften und ihrer extremen chemischen Stabilität in den letzten Jahren beträchtliches Interesse gefunden. Ihre Herstellung<sup>2)</sup> erfordert im allgemeinen in einer oder mehreren Stufen die direkte oder indirekte Anwendung elementaren Fluors. Es ist daher verständlich, daß das elektrolytische Verfahren, welches durch die Sekundärreaktion bei der Elektrolyse von Fluorverbindungen an unangreifbaren Anoden in Gegenwart anderer Stoffe deren Fluorierung gestattet, von größtem Interesse ist.

Während die anodische Sekundärreaktion des Fluors mit anorganischen Stoffen in zwei Fällen bereits 1927<sup>3)</sup> und 1928<sup>4)</sup> durchgeführt

<sup>1)</sup> I. Mitt.: H. SCHMIDT u. H. D. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> L. A. BIGELOW, The Action of Elementary Fluorine upon Organic Compounds, in Fluorine Chemistry, Herausg. J. H. Simons, New York 1950, S. 373.

<sup>3)</sup> P. LEBEAU u. A. DAMIENS, C. R. Acad. Sci. Paris 185, 652 (1927).

<sup>4)</sup> O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. anorg. allg. Chem. 172, 417 (1928).

wurde, hat später J. H. SIMONS<sup>5) 6)</sup> erstmalig die Möglichkeit der anodischen Fluorierung organischer Verbindungen erkannt.

Bei diesem elektrolytischen Verfahren wird eine Lösung der zu fluorierenden organischen Verbindung in Fluorwasserstoff unter Verwendung von Eisenkathoden und Nickelanoden in einer diaphragmenlosen Stahlzelle mit Spannungen von 5–7 Volt elektrolysiert. Dabei wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt, der den Anodenprozeß nicht stören soll, und an der Anode, an der kein freies Fluor auftritt, findet eine Substitution C-ständiger H-Atome und OH-Gruppen durch Fluor statt. Man kommt zu Fluorkohlenstoffen und Fluorkohlenstoffhydriden mit dem Kohlenstoffgerüst des Ausgangsmaterials; in der Hauptsache findet aber eine Sprengung von Kohlenstoffketten statt, durch die Fluorkohlenstoffverbindungen mit kürzerer Kette bis zu  $CF_4$  erhalten werden. Dabei werden funktionelle Gruppen und Heteroatome entfernt<sup>7) 8)</sup>. Es gelang später, bei der elektrochemischen Perfluorierung die Heteroatome bzw. funktionellen Gruppen in dem organischen Ausgangsmaterial wenigstens teilweise zu erhalten und so verschiedene interessante Stoffklassen von Fluorkohlenstoffverbindungen wie Fluorkohlenstoffäther<sup>9) 10)</sup>, Perfluoramine<sup>11) 12)</sup> und Perfluorcarbonsäuren<sup>13–15)</sup> darzustellen.

Die Angaben über das Verfahren sind hauptsächlich in der Patentliteratur veröffentlicht<sup>9–16)</sup>. Aus ihnen ist vor allem die bisher ungeklärte Tatsache zu entnehmen, daß nur zwischen 5 und 50 % des auf Grund des FARADAYSchen Gesetzes abgeschiedenen Fluors in den verschiedensten Endprodukten wiedergefunden werden.

## II. Problemstellung

Abgesehen von den trotz der geringen Ausbeuten schon erzielten praktischen Erfolgen sind in theoretischer Hinsicht unsere Kenntnisse der Elektrofluorierung sehr mangelhaft. Von einer Klärung des Mechanismus der Elektrodenvorgänge ist man — wie auch allgemein bei anodischen Substitutions- und Additionsreaktionen — noch weit entfernt.

<sup>5)</sup> J. H. SIMONS u. Mitarb., *J. electrochem. Soc.* **95**, 47 (1949).

<sup>6)</sup> J. H. SIMONS, USP. 2519983 (1950).

<sup>7)</sup> G. A. SILVEY u. G. H. CADY, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5792 (1952).

<sup>8)</sup> A. F. CLIFFORD, K. H. EL-SHAMEY, H. J. EMELEUS u. R. N. HASZELDINE, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 2372.

<sup>9)</sup> J. H. SIMONS, USP. 2500388 (1950); *Brit. P.* 659251 (1951); *DBP* 817151 (1951).

<sup>10)</sup> E. A. KAUCK u. J. H. SIMONS, USP. 2594272 (1952); *Brit. P.* 672720 (1952).

<sup>11)</sup> E. A. KAUCK u. J. H. SIMONS, *Brit. P.* 666733 (1952).

<sup>12)</sup> E. A. KAUCK u. J. H. SIMONS, USP. 2631151 (1953).

<sup>13)</sup> A. R. DISSLIN, E. A. KAUCK u. J. H. SIMONS, USP. 2567011 (1951); *Brit. P.* 686678 (1953); USP. 2593737 (1952).

<sup>14)</sup> E. A. KAUCK u. A. R. DISSLIN, *Ind. Engng. Chem.* **43**, 2332 (1951).

<sup>15)</sup> R. A. GUENTHNER, USP. 2606206 (1952).

<sup>16)</sup> J. K. WOLFE, USP. 2601014 (1952); *British Thomson-Houston Ltd., Brit. P.* 668609 (1952).

Bei der auf Grund der apparativen Verhältnisse zur Zeit am besten möglichen präparativen Untersuchung der Sekundärreaktion muß man mit der Untersuchung des ersten Schrittes, d. h. mit der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Fluor, bzw. mit der Addition von zwei Fluoratomen an eine Doppelbindung beginnen. Die Bildung einer monofluorierten Verbindung bei der elektrochemischen Perfluorierung ist selbstverständlich als erster Schritt anzunehmen, jedoch wurden noch keine entsprechenden Produkte isoliert. Eine Fluoraddition soll nach SIMONS bei Verwendung ungesättigter oder aromatischer Ausgangsprodukte stattfinden<sup>13)</sup>. Von ihm wurde aber bisher nur die Elektrofluorierung von Verbindungen mit aromatischen Kernen durchgeführt, bei der dieselben perfluorierten Produkte wie aus entsprechenden Verbindungen mit hydriertem Ring erhalten wurden. Über die elektrochemische Fluoraddition an eine isolierte Doppelbindung wird in der folgenden Arbeit berichtet<sup>17)</sup>. Der Anodenprozeß bei der Sekundärreaktion des Fluors mit organischen Stoffen unter Substitution von C-ständigem Wasserstoff wird hier für die aliphatischen Carbonsäuren von der Essigsäure bis zur Methyläthyllessigsäure untersucht, da einerseits für die Buttersäuren die Reaktion mit elementarem Fluor durch Untersuchungen von BOCKEMÜLLER<sup>18)</sup> geklärt worden war und andererseits sich für die elektrochemische Perfluorierung einiger Carbonsäuren aus den Angaben von SIMONS<sup>5)</sup> die Stromausbeuten errechnen ließen; somit war ein gewisser Vergleich zur beabsichtigten Monofluorierung ermöglicht. Durch Verfolgung des Strom-Stoff-Umsatzes sollte die Tatsache, daß bei der elektrochemischen Perfluorierung höchstens 50% des gemäß dem FARADAYSchen Gesetz abzuschcheidenden Fluors in den Elektrolyseprodukten wiedergefunden werden, geklärt werden. Aus der Art der Reaktionsprodukte sollte ein Vergleich zwischen dem Mechanismus bei der Wirkung elementaren Fluors und dem der elektrolytischen Fluorierung angestellt werden.

### III. Elektrolysen von Carbonsäuren in HF

#### a) Elektrolyse von Essigsäure in HF

Essigsäure reagiert wie die meisten organischen Substanzen mit Fluor explosionsartig, ist jedoch gegen verdünntes Fluor relativ stabil<sup>19)</sup>. Bei der Einwirkung von Fluor auf Acetate wird die Carboxylgruppe und nicht die CH<sub>3</sub>-Gruppe angegriffen<sup>20)</sup>. Diese Tatsache ist ohne weiteres verständlich, denn der  $\alpha$ -ständige Wasserstoff in Carbonsäuren

---

<sup>17)</sup> H. SCHMIDT u. H. D. SCHMIDT, J. prakt. Chem. im Druck.

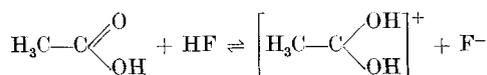
<sup>18)</sup> W. BOCKEMÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **506**, 20 (1933).

<sup>19)</sup> K. FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 928 (1934).

<sup>20)</sup> F. FICHTER u. K. HUMPERT, Helv. chim. Acta **9**, 692 (1926).

ist für eine Halogenierung nach einem atomaren Mechanismus sehr schwer zugänglich<sup>21)</sup>; ein derartiger Reaktionsmechanismus ist aber für das Fluor allein charakteristisch und auch bei der Elektrofluorierung zu erwarten.

Dagegen erhielt SIMONS<sup>5)</sup> durch die Elektrolyse von Essigsäure in HF eine Fluorierung; neben CO<sub>2</sub> entstanden CHF<sub>3</sub> und CF<sub>4</sub>, jedoch konnten keine Fluoressigsäuren isoliert werden. SIMONS erklärte diese Befunde damit, daß die CH<sub>3</sub>-Gruppe in dem gemäß



in HF vorliegenden Acetoniumkationen CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> fluoriert wird, und die gebildeten Di- und Trifluoressigsäuren als starke Säuren dann (in der Fluorwasserstofflösung) in Di- und Trifluoracetatanionen CHF<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> und CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> und Protonen dissoziieren. Durch gleichzeitige Entladung von Di- oder Trifluoracetatanionen und Fluoranionen sollten dann CHF<sub>3</sub> oder CF<sub>4</sub> entstehen.

Zunächst ist nicht anzunehmen, daß Fluoressigsäuren in dem Solvens HF als Säuren fungieren, denn diese Rolle kommt nur einigen Fluoriden wie BF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub> und SbF<sub>5</sub> zu, die durch Aufnahme eines F<sup>-</sup>-Ions die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration erhöhen<sup>22)</sup>. Die Annahme einer Bildung und Entladung von Fluoracetatanionen ist auch gar nicht erforderlich, denn man braucht zur Erklärung der elektrochemischen Fluorierung nur die Entladung von Fluorionen anzunehmen, die sekundär auf die Di- und Trifluoracetoniumkationen einwirken, wobei eine CO<sub>2</sub>-Abspaltung durch die Vorgänge bei der Sekundärreaktion bewirkt werden kann. Das Fehlen fluorierter Essigsäuren könnte man darüber hinaus nur durch die zusätzliche Annahme erklären, daß durch den erzwungenen Eintritt eines Fluoratoms, also bei der Monofluoressigsäure, die C—H-Bindungen der CH<sub>2</sub>F-Gruppe derartig beeinflußt werden, daß sie der Fluorierung nach dem atomaren Mechanismus jetzt sehr leicht zugänglich sind und sofort durch Fluor substituiert werden.

Zur erneuten Prüfung dieser Frage wurden Gemische von Essigsäure und technischem und wasserfreiem Fluorwasserstoff in den Molverhältnissen 1:1 bis 1:5 elektrolysiert. Sowohl an Platin- als auch an Nickelanoden trat eine Gasentwicklung auf, die jedoch in ihrer Stärke wesentlich hinter der kathodischen Wasserstoffentwicklung zurückblieb. Das Anodengas wurde nicht untersucht.

<sup>21)</sup> M. S. KHARASCH u. H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 925 (1940).

<sup>22)</sup> A. F. CLIFFORD, PH. D. THESIS, University of Delaware, 1949, zit. n. L. F. AUDRIETH u. J. KLEINBERG, Nonaqueous Solvents, New York, 1953, S. 199.

Auffallend war der starke Angriff des Anodenmaterials. Bei der Elektrolyse einer Mischung von 3 Mol HF und 1 Mol Essigsäure wurde bis zu 10% der Elektrizitätsmenge auf die Auflösung des Platins verwandt; beim Nickel nahm der Angriff mit steigender Konzentration der Essigsäure zu und betrug z. B. bei einem Verhältnis von 1,5 Mol HF zu 1 Mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bereits 65% des FARADAYSchen Gesetzes.

Bei verschiedenen Elektrolysen mit für eine Monofluorierung ausreichenden Strommengen konnten keine fluorierten Essigsäuren erhalten werden, so daß als Anodenvorgang neben dem Angriff des Anodenmaterials nur eine anodische Oxydation der Essigsäure stattgefunden haben kann. Es kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, daß bei verschärften Bedingungen eine Fluorierung der Essigsäure mit geringen Stromausbeuten erfolgen wird.

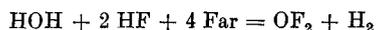
Wenn auch mit den oben dargelegten Annahmen noch keine befriedigende Aussage über die Anodenvorgänge bei der Elektrolyse des Systems  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$  gemacht werden kann, besteht doch die später zu prüfende Möglichkeit, die Essigsäure wegen ihrer auch aus dem starken Angriff des Anodenmaterials folgenden relativen Beständigkeit gegen Fluor als Lösungsmittel zur elektrochemischen Fluorierung einzusetzen.

Bei den nächsthöheren Carbonsäuren war wegen des Vorhandenseins  $\beta$ -ständiger Wasserstoffatome eine substitutive radikalische Fluorierung zu erwarten.

#### b) Elektrolyse von Propionsäure in HF

Die Reaktion von Propionsäure mit elementarem Fluor ist noch nicht beschrieben; die in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung monofluorierten Säuren sind auf anderem Wege dargestellt worden<sup>23)</sup> <sup>24)</sup>. Bei der Elektrolyse von Propionsäure in HF erhielten SIMONS und Mitarbeiter<sup>25)</sup> im Zellinhalt fluorhaltige Propionsäuren, die nicht näher charakterisiert wurden. Für die später publizierte elektrochemische Herstellung der Perfluorpropionsäure  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ <sup>14)</sup> fehlen Angaben über Durchführung und Ausbeuten.

Die Elektrolyse von Propionsäure/HF-Gemischen ergab einen im Vergleich zur Essigsäure wesentlich geringeren Angriff der Nickelanode von bis zu 11% des FARADAYSchen Gesetzes. Während der gesamten Dauer der Elektrolyse fand eine Bildung von  $\text{OF}_2$  statt, dessen Menge von 6% auf 1% der gemäß



für eine Fluorierung von Wasser zu erwartenden Menge sank. Für die Fluorierung der Carbonsäure, die neben einem geringen Anteil höher

<sup>23)</sup> E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI u. O. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim. France **1949**, 928.

<sup>24)</sup> E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, A. SPORZYNSKI u. J. WNUK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **66**, 430 (1948).

fluorierter Säure zur  $\beta$ -Fluorpropionsäure führte, ließ sich aus dem Anteil der einzelnen Fraktionen eine Stromausbeute von ungefähr 10% abschätzen. Wenn auch die Anwesenheit einer sehr geringen Menge  $\alpha$ -fluorierter Säure nicht auszuschließen war, überwog die Fluorierung der  $\beta$ -Stellung mit Sicherheit bei weitem.

Einen ersten Hinweis auf einen neben der Fluorierung verlaufenden Anodenvorgang gab die Auffindung von Propionsäureäthylester. Es ist ein Produkt der anodischen Oxydation der Propionsäure<sup>25)</sup>. Der auf die anodische Oxydation entfallende Anteil der Elektrizitätsmenge lag hier nicht unter 20%.

### c) Elektrolyse von n-Buttersäure und n-Buttersäuremethylester in HF

Die beiden Buttersäuren waren die einzigen Carbonsäuren, für die quantitative Angaben sowohl über die Reaktion mit elementarem Fluor<sup>18)</sup> als auch über die elektrochemische Perfluorierung<sup>5)</sup> vorlagen. Für die elektrolytische Darstellung von Heptafluorbuttersäurefluorid  $C_3F_7COF^{13)}$  sind keine Ausbeuten angegeben.

Im Falle der Buttersäure wurde eine Reihe von Elektrolysen unter Gewinnung größerer Mengen monofluorierter Produkte durchgeführt, so daß eine bessere Bestimmung der Stromausbeuten und eine Erfassung des Fluorierungsvorganges möglich war.

Der Angriff des Anodenmaterials nahm mit dem Wassergehalt des Elektrolyten zu und stieg bei wasserfreien Lösungen mit zunehmender Buttersäurekonzentration etwas an. In wasserfreien Lösungen mit einem Molverhältnis Buttersäure:HF wie 1:5 liegt er schon unter 1% und fällt praktisch nicht mehr ins Gewicht.

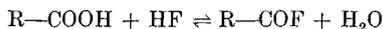
Auch in völlig wasserfreien Lösungen fand eine anodische Oxydation der n-Buttersäure statt, die einen Stromanteil von nicht unter 20% in Anspruch nahm. Von den Produkten der KOLBESchen Synthese konnten Propanol und Buttersäurepropylester isoliert werden, während, wie auch bei den anderen Versuchen, die gasförmigen Elektrolyseprodukte außer  $OF_2$  nicht erfaßt wurden.

Die bei Beginn von Elektrolysen mit technischem Fluorwasserstoff stärkere  $OF_2$ -Bildung bis zur Höhe von einigen Prozent des FARADAYschen Gesetzes war im wesentlichen auf einen Wassergehalt des Elektrolyten zurückzuführen; daneben trat jedoch auch in absolut wasserfreien Lösungen von Carbonsäuren eine  $OF_2$ -Bildung ein, die nur auf einen Angriff der Carboxylgruppe zurückgeführt werden kann. Es ist nicht

---

<sup>25)</sup> F. MÜLLER, Z. Elektrochem. **33**, 568 (1927).

anzunehmen, daß diese  $\text{OF}_2$ -Bildung auf die Fluorierung von Wasser zurückgeht, welches nach



gebildet werden könnte; das Gleichgewicht dieser Reaktion, die nur bei der Benzoesäure qualitativ nachgewiesen werden konnte, liegt ganz auf der linken Seite.

Der Stromanteil der anodischen Fluorierung war bei der Buttersäure größer als bei der Propionsäure und lag zwischen 20 und 30%. Der Eintritt des Fluors in die Buttersäure erfolgte überwiegend in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung, während die  $\alpha$ -Stellung dagegen sehr zurücktrat; das Verhältnis von  $\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ -Substitution betrug ungefähr 1:2:2. Bei der ebenfalls durchgeführten elektrochemischen Fluorierung des Methylesters der *n*-Buttersäure ergab sich eine Stromausbeute für die Monofluorierung von ungefähr 25% des FARADAYSchen Gesetzes, während die Stoffausbeute an reinen Produkten 13% betrug. Das Verhältnis der erhaltenen Monofluorbuttersäuremethylester betrug 25%  $\alpha$ -, 40%  $\beta$ - und 35%  $\gamma$ -Fluorbuttersäureester.

#### d) Elektrolyse von *i*-Buttersäure in HF

Bei dieser Säure hatte die Behandlung mit Fluor in einer  $\text{CCl}_4$ -Lösung in 23,6% Ausbeute  $\beta$ -Fluorbuttersäure ergeben<sup>18)</sup>.

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von *i*-Buttersäure und HF konnten zwei Produkte der anodischen Oxydation isoliert werden, und zwar *i*-Buttersäure-*i*-propylester und *i*-Propanol. Neben unveränderter Isobuttersäure wurde eine nicht einheitliche Fraktion fluorierter Isobuttersäuren erhalten, von denen die höherfluorierten zur Zersetzung unter HF-Abspaltung bei Destillation unter Atmosphärendruck neigten. Die Veresterung erlaubte keine völlige Trennung der fluorierten Säuren (in der Hauptsache  $\beta$ -Fluorisobuttersäure), ließ aber die Anwesenheit merklicher Mengen von  $\alpha$ -Fluorisobuttersäure<sup>28)</sup> ausschließen.

#### e) Elektrolyse von Methyläthyllessigsäure in HF

Die Elektrolyse dieser Säure, von der keine Fluorderivate bekannt sind, ergab neben einer geringen  $\text{OF}_2$ -Bildung eine Fluorierung der Carbonsäure, die ungefähr 20% der Stromausbeute in Anspruch nahm. Bemerkenswert ist, daß die fluorierten Säuren sogar bei der Vakuumdestillation HF abspalteten. Der große Siedebereich der hergestellten Methylester zeigte das Vorliegen verschiedener fluorierter Säuren an,

<sup>28)</sup> B. C. SAUNDERS u. G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1948, 1773.

die infolge der Möglichkeit eines Eintritts des Fluors in die Methyl- oder Äthylgruppe auch zu erwarten sind. Als Produkt der KOLBESchen Synthese konnte 2,3-Dimethylhexan isoliert werden.

#### IV. Diskussion der Vorgänge und störenden Faktoren bei der Elektrofluorierung in HF

Wie bereits in der Einleitung angeführt, war — abgesehen vom Fehlen irgendwelcher Aussagen über den Mechanismus der elektrochemischen Fluorierung — die Tatsache der geringen Fluorausbeuten von SIMONS noch nicht erörtert worden. Die bisher über die Abscheidung von Fluorionen in anorganischen Systemen entwickelten Vorstellungen<sup>1)</sup> und die experimentellen Ergebnisse erlauben es jetzt, einige allgemeine Aussagen über die elektrochemische Fluorierung organischer Substanzen in HF zu machen. An der Anode findet nicht nur der Fluorierungsprozeß statt, sondern es laufen verschiedene Vorgänge ab. Diese sollen im folgenden erörtert werden.

##### 1. Die Rolle von Wasser im Elektrolyten

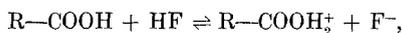
Die Anwesenheit von Wasser bei der Elektrofluorierung ist theoretisch in dem zu diskutierenden System Fluorwasserstoff/organisches Material nicht vorgesehen, spielt jedoch wegen der Hygroskopizität des HF praktisch eine große Rolle. Der störende Einfluß wurde von SIMONS erkannt. Eine Deutung der Rolle des Wassers bereitet keine Schwierigkeiten.

Liegt Wasser in größerer Menge vor, so wird es elektrolytisch zu Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt, und außer dieser Knallgasbildung findet ein merklicher Angriff der Nickelanoden unter Bildung von Nickelfluorid statt. Bei Wasserkonzentrationen bis zu einigen Prozent verläuft als Anodenvorgang (neben der ebenfalls einsetzenden Fluorierung der organischen Molekeln) in zunehmendem Maße die Bildung von  $\text{OF}_2$  neben Sauerstoff. Dadurch wird ein Teil der Strommenge für die Zersetzung bzw. Fluorierung des Wassers benötigt, ein Vorgang, der an sich die Stoffausbeute der Fluorsubstitution, bezogen auf den organischen Stoff, noch nicht verringern würde. Die Anwesenheit des Wassers wirkt aber deshalb äußerst störend, weil sowohl die Voraussetzungen für die üblicherweise dem atomaren Sauerstoff zugeschriebene anodische Oxydation gegeben sind als auch besonders das stark oxydierende  $\text{OF}_2$  auf die organische Substanz einwirken kann. Wie weit anwesendes Wasser die Dissoziationsgleichgewichte verschiebt und damit die Anodenvorgänge beeinflusst, läßt sich noch nicht übersehen.

Es ist also unbedingt notwendig, nur reine Ausgangsmaterialien zu verwenden und unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit zu arbeiten. Die Reinigung des HF erfolgt am bequemsten durch Elektrolyse vor Zugabe der zu fluorierenden Substanz.

## 2. Der Einfluß der Konzentrationsverhältnisse

Bisher nicht untersuchte Faktoren für die Elektrofluorierung sind die Fluoridionenkonzentration und die Depolarisatorkonzentration im Elektrolyten, welche die Abscheidungsverhältnisse an der Anode in hohem Grade beeinflussen. Da die Auflösung organischer Stoffe in HF zu leitenden Lösungen stets als Säure-Base-Reaktion unter Bildung von Oniumkationen und Fluoridanionen erfolgt, z. B. gemäß



liegt in den meisten Lösungen organischer Stoffe in HF eine durch ihren Gehalt und die relative Basizität der betreffenden Stoffe bestimmte Fluoridionenkonzentration vor; wir haben also „basische“ Lösungen in dem Lösungsmittel wasserfreier Fluorwasserstoff. Ein Zusatz von starken „Basen in HF“, wie es z. B. die Alkalifluoride sind, erhöht die Fluoridionenkonzentration wesentlich und erleichtert die Fluorabscheidung. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden häufig Alkalifluoride zugesetzt. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse wäre zweckmäßig.

Nach der Behandlung dieser beiden Punkte sollen die Anodenverhältnisse bei der Elektrolyse reiner (d. h. vor allem wasserfreier) Gemische von HF und organischen Substanzen erörtert werden.

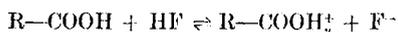
## 3. Der Angriff des Anodenmaterials

Der erste dieser Prozesse ist ein Angriff des Anodenmaterials. Es gibt keinen Stoff, der als Anode bei der Elektrolyse von Fluorverbindungen völlig unangreifbar ist, so daß man praktisch nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen Platin, Nickel und Kohlenstoff verwenden kann. Auch das vorteilhafte Nickel kann bei der elektrochemischen Fluorierung angegriffen werden. Die Hauptfaktoren, die den Grad des Angriffs beeinflussen, sind die HF-Konzentrationen und die Art der zu fluorierenden Verbindung. Mit fallendem HF-Gehalt des Elektrolyten und beim Übergang zu einer schwer fluorierbaren Verbindung nimmt der Angriff zu.

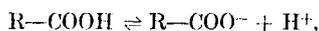
## 4. Die anodische Oxydation der organischen Substanz

Aus den beschriebenen Versuchen ergab sich, daß bei jeder der untersuchten Carbonsäuren, auch in wasserfreien Lösungen, Produkte der

anodischen Oxydation erhalten wurden. Diese anodische Oxydation könnte über eine Entladung von Carbonsäureanionen formuliert werden; in der Lösung liegen jedoch solche Ionen nicht vor, schon das mehrfach erwähnte Gleichgewicht



ist ganz nach rechts verschoben<sup>27)</sup>, so daß die Dissoziation der Carbonsäure nach



die in wäßrigen Lösungen stattfindet, in verdünnten Lösungen der Carbonsäure in wasserfreiem Fluorwasserstoff gar nicht eintreten kann. Allgemein ist jedoch für eine anodische Oxydation der Carbonsäure weder die Teilnahme von Carbonsäureanionen am Stromtransport durch die Lösung noch ihr Vorliegen an der Anode erforderlich, vielmehr kann an der Anode jeder oxydierbare Stoff, d. h. jede Substanz, die Elektronen abgeben kann, oxydiert werden. Diese Tatsache erlaubt eine Ausdehnung der bei den Carbonsäuren erhaltenen Ergebnisse auf die elektrochemische Fluorierung organischer Substanzen überhaupt. Jeder organische Stoff kann bei der Elektrofluorierung mehr oder weniger einer anodischen Oxydation unterliegen, wobei man den Begriff der Oxydation natürlich im Sinne elektronischer Vorstellungen aufzufassen hat und ihn nicht mit der Einführung von Sauerstoff in eine Molekel identifizieren darf.

Diese anodische Oxydation stellt eine grundsätzliche Störung der elektrochemischen Fluorierung einer organischen Substanz dar. Ihr Anteil an dem Strom-Stoff-Umsatz kann aus den Versuchen noch nicht exakt bestimmt werden, er dürfte bei den durchgeführten Elektrolysen zur Monofluorierung der Carbonsäuren zwischen 20 und 50 % liegen, und allgemein bei der Elektrofluorierung in HF gelöster organischer Substanzen 10 bis 30 % der Strommenge verbrauchen.

### 5. Die Sekundärreaktion des Fluors mit der organischen Substanz

Neben der anodischen Oxydation verläuft, sogar schon in Lösungen mit geringem Wassergehalt, eine Fluorierung der organischen Molekeln.

Bei den hier untersuchten Carbonsäuren findet in sehr geringem Umfang ein Angriff der Carboxylgruppe statt, der sich im Auftreten von  $\text{OF}_2$  auch bei völligem Ausschluß von Wasser äußert, und durch den die Carboxylgruppe in die Säurefluoridgruppe überführt wird. Bei der elektrochemischen Perfluorierung der Carbonsäuren, bei der die Perfluorcarbonsäurefluoride entstehen, werden die Carboxylgruppen im

<sup>27)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem, Abt. A, **164**, 176 (1933).

großen und ganzen jedoch erst in einem späteren Stadium der Elektrolyse angegriffen.

In der Hauptsache findet bei den Carbonsäuren eine anodische Substitution von C-ständigem Wasserstoff durch Fluor statt; hierbei entstehen an verschiedenen Stellen der Kette monofluorierte und höherfluorierte Carbonsäuren. Diese elektrochemische Fluorierung verläuft wie die Einwirkung elementaren Fluors nach einem radikalischen Chemismus.

Die Stromausbeute für die anodische Fluorierung geht der „Fluorierbarkeit“ der organischen Substanz parallel und war von den untersuchten Carbonsäuren bei der n-Buttersäure am größten. Bei diesem Stoff wurden unter den benutzten Bedingungen und Aufarbeitungsmethoden Stromausbeuten bis zu 30% gefunden. Dieser Wert stellt jedoch sicher nicht das Optimum dar.

Neben der Beeinträchtigung der Elektrofluorierung durch die anodische Oxydation der organischen Substanz sind noch drei weitere Vorgänge als Ursachen für die niedrigen Fluorausbeuten bei dem Verfahren in Betracht zu ziehen.

#### 6. Molekelabbau bei der Sekundärreaktion des Fluors

Infolge der großen freiwerdenden Energie kann es bei der elektrolitischen Fluorierung einer organischen Substanz trotz möglicher Abführung der Reaktionswärme durch die Solvathülle zur Spaltung von C—C-Bindungen kommen; außerdem herrscht im Anodenfilm eine wesentlich höhere Temperatur als im Innern der Lösung. Über die Rolle der Temperatur liegen noch keine quantitativen Untersuchungen vor; man sollte einen günstigen Einfluß tieferer Temperaturen erwarten.

#### 7. HF-Abspaltung aus fluorierten Stoffen

Ein weiterer Vorgang, der eine eingetretene Fluorierung aufhebt, wäre die Abspaltung von HF aus höheren Fluorierungsprodukten, z. B. aus den recht instabilen wasserstoffhaltigen vicinalen Difluoriden. Die auf diesem Wege erfolgende Bildung ungesättigter Verbindungen läuft auf eine anodische Oxydation des organischen Stoffes hinaus.

Der Ablauf der beiden letztgenannten Reaktionen ließ sich noch nicht erfassen.

#### 8. Rückbildung von HF an der Anode

Bei der von SIMONS und auch hier benutzten Elektrodenanordnung ist der kathodisch entwickelte Wasserstoff in Form feiner Bläschen im ganzen Elektrolyten verteilt. Er kann also auch an die Anode gelangen

und dort zur Depolarisation der Fluorabscheidung zur Verfügung stehen. Hierbei wird unter Umwandlung elektrischer in thermische Energie HF zurückgebildet, ein Vorgang, durch den nicht nur die Stromausbeute gesenkt würde, sondern der infolge Temperaturerhöhung die Gefahr der Zersetzung der Ausgangssubstanz oder der gebildeten Fluorierungsprodukte erhöhen kann. Diese Auffassung wird durch zwei Angaben verschiedener Autoren belegt, die bei der Elektrolyse von  $\text{CS}_2$  in HF 0,41 Mol  $\text{H}_2$  pro FARADAY<sup>7)</sup> und bei der Elektrolyse von Buttersäure in HF 82,2% der auf Grund des FARADAYSchen Gesetzes zu entwickelnden Wasserstoffmenge<sup>5)</sup> erhielten. Das bedeutet, daß fast 20% der anodischen Stromarbeit durch diese Reaktion verloren gehen.

Damit dürfte es gelungen sein, einen ersten Einblick in die komplizierten Anodenvorgänge bei der Elektrolyse organischer Stoffe in Fluorwasserstoff zu gewinnen. Eine eingehendere Untersuchung der diskutierten möglichen Anodenprozesse und der sie bestimmenden Faktoren dürfte zu weiteren Erkenntnissen führen und eine verbesserte Durchführung des Verfahrens ermöglichen.

## V. Experimenteller Teil

Die Elektrolysen wurden in Zellen aus Polyvinylchlorid (Vinidur)<sup>28)</sup> mit Nickelanoden durchgeführt, wobei der einfache Zelltyp (Typ A) nur eine Nickelanode und eine Nickelnkathode, der Typ B entsprechend der Zelle von SIMONS dagegen mehrere abwechselnd angeordnete Eisenkathoden und Nickelanoden enthielt.

Die Zellen wurden im allgemeinen durch Eis auf 0° C und vereinzelt durch festes Kohlendioxyd auf Temperaturen bis zu -70° C gekühlt. Der zur Verfügung stehende technische Fluorwasserstoff mit einem Wassergehalt zwischen 2 und 4% wurde vereinzelt als solcher — vor allem zur Ermittlung der Rolle des Wassers — meistens jedoch nach Reinigung durch Destillation oder Elektrolyse verwandt. Die hierbei erreichten Endleitfähigkeiten des HF lagen im Bereich von  $\kappa = 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 0° C<sup>29)</sup>.

Von den verschiedenen, die Anodenvorgänge beeinflussenden Faktoren mußten aus grundsätzlichen Erwägungen Spannung und Temperatur möglichst niedrig gehalten werden, und bei möglichst geringer Schwankung der sonstigen Faktoren mußte die Elektrizitätsmenge so bemessen werden, daß eine Monofluorierung des eingesetzten organischen Materials eintreten konnte. Die Konzentration mußte also mindestens ein Mol HF auf ein Mol organischer Substanz betragen und lag bei den Versuchen im allgemeinen zwischen 1 und 5 Mol HF.

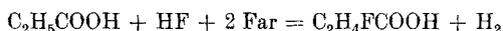
Der kathodisch entwickelte Wasserstoff, der durch einen Rückflußkühler aus Vinidur die Zelle verließ, wurde auf  $\text{OF}_2$  untersucht; auf andere möglicherweise auftretende gasförmige Elektrolyseprodukte wurde nicht geprüft, da die Monofluorcarbonsäuren etwas schwerer flüchtig sind als die Ausgangssäuren und daher im Elektrolyten verbleiben mußten. Ihre Isolierung erfolgte durch Abdestillieren des HF, Aufnehmen des organischen Materials in Äther oder Chloroform bzw. Eingießen der Fluorwasserstofflösung in Eiswasser und

<sup>28)</sup> H. D. SCHMIDT u. H. SCHMIDT, Chem. Techn. im Druck.

<sup>29)</sup> K. FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. anorg. allg. Chem. **178**, 289 (1929).

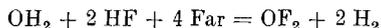
Extraktion; danach wurde restlicher HF im Lösungsmittel mit NaF abgebunden. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels konnte die unveränderte Säure von Fluorierungsprodukten durch Destillation getrennt werden; da die Siedepunkte der Monofluorcarbonsäuren jedoch nur 4–5° über denen der Ausgangssäuren liegen, war eine scharfe Trennung schwierig. Vor allem aber folgte unmittelbar auf die Monofluorcarbonsäuren eine Fraktion höherfluorierter Säuren, welche bei der Destillation leicht HF abspalteten. Es war daher zweckmäßig, die Säuren in die Methylester zu überführen, denn jetzt war die Siedepunktsdifferenz zwischen Carbonsäureester und Fluorcarbonsäureester rund 20°, und um ungefähr denselben Betrag unterschieden sich auch die Siedepunkte in verschiedenen Stellen substituierter Carbonsäureester, so daß man damit klären konnte, an welcher Stelle der Molekel eine Fluorierung eingetreten war. Obwohl bei den Versuchen zweifellos nicht die Maximalausbeuten erhalten wurden, konnte aus der Menge der einzelnen Produkte die Stromausbeute für die Fluorierung im ganzen und das Verhältnis der verschiedenen Fluorierungsprodukte zueinander abgeschätzt werden.

### Elektrolyse von Propionsäure in HF



$$74,08 \text{ g} + 20,01 \text{ g} + 53,6 \text{ Ah} = 92,07 \text{ g} + 2,016 \text{ g.}$$

74 g Propionsäure wurden mit 54 g HF (technisch) 95 Stunden bei Zimmertemperatur (17–19° C) in einer Vinidurzelle Typ A elektrolysiert. Die Spannung schwankte zwischen 7,3 und 7,6 V, die Stromdichte betrug 0,040 A/cm<sup>2</sup>, die Strommenge 37 Ah, d. h. nur 68,7% der theoretisch zur Monofluorierung erforderlichen Strommenge. Der OF<sub>2</sub>-Gehalt der Zellgase fiel im Laufe von 12 Ah von 31,6 mg OF<sub>2</sub>/Ah auf 5 mg OF<sub>2</sub>/Ah und blieb dann in der Nähe des letzteren Wertes. Das sind, bezogen auf die Bildungsgleichung



$$18,016 \text{ g} + 40,02 \text{ g} + 107,02 \text{ Ah} = 54,00 \text{ g} + 4,032 \text{ g.}$$

6,3 bzw. 1,0%. Die Lösung war nach Beendigung der Elektrolyse grün, der Gewichtsverlust der Anode betrug 4,6 g = 11,4% des FARADAYSchen Gesetzes unter Bezug auf den alleinigen Vorgang der Bildung von NiF<sub>2</sub>. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die schwach gelbliche Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und mit NaF zur Bindung des reichlich gelösten HF behandelt. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 32,5 g einer hellgelben, fluorhaltigen Flüssigkeit. Ihre Destillation unter Atmosphärendruck ergab folgende Fraktionen:

1. Sdp. 98,6–99,5° 2,8 g Propionsäureäthylester (nach Verseifung Xanthogenat aus Aceton-Äther: Smp. 210°),
2. Sdp. 140,0–143,5° 25 g Propionsäure + fluorierte Propionsäure,
3. Sdp. 144–160° 1,0 g fluorierte Propionsäure.

Die Trennung der Propionsäure von ihren Fluorierungsprodukten erfolgte durch Veresterung der Fraktion 2 mit Diazomethan und ergab

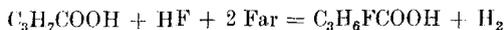
Sdp. 80° 8,5 g Propionsäuremethylester,

Sdp. 118° 0,9 g β-Fluorpropionsäuremethylester,

während die Anwesenheit merklicher Mengen des α-Fluorpropionsäuremethylesters mit einem Siedepunkt von 107° ausgeschlossen werden konnte. Fraktion 3, die wahrscheinlich höherfluorierte Propionsäuren enthielt, ließ sich mit Diazomethan nicht verestern.

Die wäßrige Lösung, der durch Ausäthern nur ungefähr die Hälfte der eingesetzten Propionsäuremenge entzogen worden war, wurde mit KOH neutralisiert und aus dem Kaliumpropionat mit Methanol und Schwefelsäure die Methylester hergestellt. Es wurden 1,8 g Propionsäuremethylester und 0,3 g  $\beta$ -Fluorpropionsäuremethylester erhalten.

### Elektrolyse von n-Buttersäure in HF



$$88,10 \text{ g} + 20,01 \text{ g} + 53,6 \text{ Ah} = 106,096 \text{ g} + 2,016 \text{ g.}$$

1. 82 g Buttersäure wurden mit 20 g HF in einer A-Zelle mit 5–6 V bei einer Stromdichte von 0,03 A/cm<sup>2</sup> unter Durchgang von 35 Ah elektrolysiert. Die Zelle wurde durch Eiskühlung auf 0° gehalten.

Der Gewichtsverlust der Nickelanode entsprach 2,2% des FARADAYSchen Gesetzes. Die Hauptmenge der Fluorwasserstoffe wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und restlicher HF mit NaF abgebunden. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 35 g einer farblosen Flüssigkeit mit einem Siedebereich von 90–175° C. Durch fraktionierte Destillation wurden hieraus isoliert:

1. Sdp. 96–99° 0,4 g n-Propanol (Xanthogenat aus Aceton-Äther Smp. 204°),
2. Sdp. 142–143° 0,9 g Buttersäurepropylester,
3. Sdp. 162–163° 9,5 g unveränderte Buttersäure,
4. Sdp. 164–180° 4,2 g Gemisch fluorierter Buttersäuren.

Die Fluorbuttersäurefraktion 4, deren höher siedende Anteile bei der Destillation HF abspalteten, konnte durch Veresterung mit Diazomethan in Fluorbuttersäuremethylester überführt werden. Die einzelnen Ester wurden bei diesem Versuch nicht isoliert.

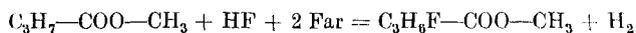
2. 300 g HF (technisch) wurden unter Zusatz von 30 g NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> und 9 g LiF in einer B-Zelle mit 7–8 Volt elektrolysiert, bis nach Durchgang von 26,4 Ah kein OF<sub>2</sub> mehr auftrat. Nach Zugabe von 88 g gereinigter n-Buttersäure wurde die Elektrolyse mit 5–6 Volt, teilweise auch mit 0,5–2,0 V, bis zum Durchgang von weiteren 47,2 Ah fortgesetzt. Hierbei traten wieder geringe Mengen an OF<sub>2</sub> im Zellgas auf, die zwischen 3 und 6 mg OF<sub>2</sub>/Ah lagen. Der Gewichtsverlust der Nickelanoden (für beide Teile der Elektrolyse) betrug 0,9% d. F. G. Nach Abdestillieren des HF hinterblieben 44 g einer öligen braunen Flüssigkeit, die der Vakuumdestillation unterzogen wurden:

1. Sdp.<sub>18</sub> 33–38° 10 g.
2. Sdp.<sub>18</sub> 42–70° 30 g.

Aus Fraktion 1 wurden 2,0 g Buttersäurepropylester isoliert. 15 g von Fraktion 2 lieferten nach Veresterung mit Diazomethan 11 g eines Estergemisches:

1. Sdp. 101–102° 2,0 g Buttersäuremethylester,
2. Sdp. 111–114° 1,3 g  $\alpha$ -Fluorbuttersäuremethylester,
3. Sdp. 125–127° 3,5 g  $\beta$ -Fluorbuttersäuremethylester,
4. Sdp. 136–138° 2,8 g  $\gamma$ -Fluorbuttersäuremethylester.

Fraktion 2 gab bei Verseifung mit alkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Oxybuttersäure (Smp. 42–44°), Fraktion 3 Crotonsäure (Smp. 71,5°),

**Elektrolyse von n-Buttersäuremethylester in HF**

$$102,13 \text{ g} + 20,01 \text{ g} + 53,6 \text{ Ah} = 120,12 \text{ g} + 2,016 \text{ g.}$$

210 g HF (gereinigt) und 89 g n-Buttersäuremethylester wurden in einer B-Zelle unter Zusatz von 18 g  $\text{KHF}_2$  mit 4,5–6,0 V bei einer Stromdichte von 0,001 A/cm<sup>2</sup> mit 58,8 Ah elektrolysiert.

Der Angriff der Nickelanoden betrug 0,39% d. F. G. Ein Teil des HF wurde nach Beendigung der Elektrolyse abdestilliert, der Rest in Eiswasser gegossen, der Ester abgetrennt und in Chloroform aufgenommen, die Lösung wiederholt mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser und Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben 64 g fluorhaltiger Ester, der fraktioniert destilliert wurde.

1. Sdp. 101° 34 g n-Buttersäuremethylester,
2. Sdp. 110–113° 2,3 g  $\alpha$ -Fluorbuttersäuremethylester,
3. Sdp. 123–126° 3,6 g  $\beta$ -Fluorbuttersäuremethylester,
4. Sdp. 135–138° 3,1 g  $\gamma$ -Fluorbuttersäuremethylester.

Daneben wurden 1,2 g freie Fluorbuttersäure und 0,9 g  $\gamma$ -Butyrolacton (durch HF-Abspaltung aus  $\gamma$ -Fluorbuttersäure entstanden) erhalten.

**Elektrolyse von i-Buttersäure in HF**

1. 80 g i-Buttersäure (rein, Laborchemie Apolda) und 30 g HF (technisch) wurden in einer A-Zelle mit 4–5 Volt bei Stromdichten zwischen 0,02 und 0,03 A/cm<sup>2</sup> bei Eiskühlung elektrolysiert. Die Strommenge betrug 28 Ah 57,6% der zur Monofluorierung erforderlichen Menge.

Für die  $\text{OF}_2$ -Bildung ergab sich nach Durchgang von 2,6 Ah ein Wert von 22,8 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$  (4,5%), nach 7,5 Ah ein Wert von 11 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$  (2,2%). Der Gewichtsverlust der Nickelanode betrug 1,42 g = 4,6% d. F. G.

Nach Entfernen des HF hinterblieben 56,5 g einer bräunlichen Flüssigkeit, deren Destillation folgende Fraktionen ergab:

1. Sdp. 82–84° 0,9 g i-Propanol (Xanthogenat aus Aceton, Smp. 220–222°),
2. Sdp. 120–123° 1,4 g i-Buttersäure-i-propylester,
3. Sdp. 154–155° 13 g i-Buttersäure,
4. Sdp. 156–170° 14,1 g i-Buttersäure + fluorierte i-Buttersäure (ab 162° HF-Abspaltung).

Die Veresterung der fluorhaltigen Fraktion 4 mit Diazomethan ergab 4,3 g i-Buttersäuremethylester (Sdp. 93°) und 2,1 g Fluorisobuttersäureester (Sdp. 115–125°). Der Methylester der  $\alpha$ -Fluorisobuttersäure (Sdp. 108–109°) kann also nur in untergeordnetem Maße entstanden sein. Für den noch nicht dargestellten  $\beta$ -Fluorisobuttersäureester ist ein Sdp. von 120–122° zu erwarten. Bei den höherfluorierten Säuren ist anscheinend keine glatte Veresterung mit Diazomethan eingetreten.

2. 85 g i-Buttersäure und 100 g HF (beide Stoffe wasserfrei) wurden mit 50,5 Ah elektrolysiert; Durchführung und Aufarbeitung wie im vorigen Versuch.

$\text{OF}_2$ -Gehalt des Zellgases: nach 0,5 Ah 6,1 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$ , nach 10,8 Ah 7,0 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$ , nach 49,0 Ah 5,5 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$ . Gewichtsverlust der Nickelanode: 0,33 g = 0,6% d. F. G.

51 g Rohprodukt ergaben 1,1 g i-Buttersäure-i-Propylester, 17 g unveränderte i-Buttersäure und 20,5 g rohe Fluorisobuttersäuren. Letztere lieferten 7,3 g i-Buttersäuremethylester und 8,8 g Fluorisobuttersäuremethylester (Sdp. 110–128°).

### Elektrolyse von Methyläthyllessigsäure in HF



$$102,13 \text{ g} + 20,01 \text{ g} + 53,6 \text{ Ah} = 120,12 \text{ g} + 2,016 \text{ g.}$$

102 g Methyläthyllessigsäure und 41 g HF (technisch) wurden in einer A-Zelle mit 61 Ah bei 8–10 Volt elektrolysiert. Der  $\text{OF}_2$ -Gehalt der Zellgase ging im Verlauf der ersten 31 Ah von 46 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$  auf 6 mg  $\text{OF}_2/\text{Ah}$  zurück. Der Nickelverlust der Anoden betrug 2,3% d. F. G. Beim Aufgießen der Mischung auf Eiswasser schied sich unveränderte Methyläthyllessigsäure zusammen mit den Fluorierungsprodukten ab, die wäßrige Schicht wurde ausgeäthert und die gesamten ätherlöslichen Teile nach Trocknen und Entfernen des HF vakuumdestilliert:

1. Sdp.<sub>18</sub> 26° 1,9 g 2,3-Dimethylhexan: Sdp.<sub>760</sub> 116°,
2. Sdp.<sub>12</sub> 68–76° 28 g } fluorierte Methyl-äthyl-
3. Sdp.<sub>12</sub> 95–108° 7,5 g } essigsäuren.

Veresterung von Fraktion 2 ergab 8 g Methyläthyllessigsäuremethylester Sdp. 115–116° und 14 g eines Gemisches verschieden fluoriertes Methyläthyllessigsäuremethylester vom Sdp. 120–135°.

Dem Zentralamt für Forschung und Technik der DDR danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

*Berlin, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1955.

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;  
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C,  
Ruf 21981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,  
Salomonstraße 18 B; Fernruf 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267  
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik  
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 96/55