

Elektrochemische Fluorierung. III¹⁾

**Elektrofluorierung
von Olefinen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln²⁾.
Zum Mechanismus des Anodenvorganges**

VON HANS SCHMIDT UND HERMANN DIETRICH SCHMIDT

Inhaltsübersicht

Die Verwendbarkeit organischer Lösungsmittel zur Durchführung anodischer Fluorierungen, speziell zur Addition an eine Doppelbindung, und die hierbei brauchbaren Anodenmaterialien werden untersucht. Die Elektrolyse anorganischer Fluorverbindungen in wasserfreien Lösungsmitteln, vorzugsweise Essigsäure, in Gegenwart ungesättigter Verbindungen ermöglicht deren Fluorierung.

Eine Erörterung der bei anodischen Sekundärreaktionen möglichen Mechanismen ergibt, daß die elektrolytische Fluorierung den Grenzfall einer reinen Anodenreaktion darstellt. Sie verläuft als Elektronentzug aus einem molekularen Komplex Depolarisator + HF, wobei das Elektron wahrscheinlich von der Depolarisatormolekel, und zwar von der einem radikalischen Angriff am leichtesten zugänglichen Stelle, stammt. Dabei kommt es zur Ausbildung einer Elektronenpaarbindung zwischen Depolarisator und Fluor.

A. Elektrofluorierung in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

1. Einleitung

Die anodische Sekundärreaktion des Fluors bei der Elektrolyse in Fluorwasserstoff gelöster organischer Stoffe erlaubt deren Fluorierung³⁾. Eine nähere Untersuchung der Elektrolyse von Carbonsäuren in HF gab einen ersten Einblick in die verschiedenen an der Anode ablaufenden Vorgänge¹⁾. Bei diesem SIMONSSchen elektrochemischen Fluorierungsverfahren dient der Fluorwasserstoff gleichzeitig als Lösungsmittel und als Lieferant der in die Sekundärreaktion eintretenden Fluorionen. Wegen der guten Löslichkeit der meisten organischen Stoffklassen in HF ist das Verfahren umfangreich anwendbar; es kann jedoch zur elektrochemischen Fluoraddition an ungesättigte Verbindungen wegen der möglichen Polymerisierung oder der Addition von HF an das Olefin im allgemeinen nicht verwendet werden. Es liegt nahe, für diesen Zweck nichtwäßrige

¹⁾ II. Mitt.: H. SCHMIDT u. H. D. SCHMIDT, J. prakt. Chem. **2**, 105 (1955).

²⁾ Vorl. Mitt.: H. SCHMIDT u. H. D. SCHMIDT, Chem. Techn. **5**, 454 (1953).

³⁾ J. H. SIMONS u. Mitarb., J. electrochem. Soc. **95**, 47 (1949).

Lösungen von Fluoriden einzusetzen. Darüber hinaus ist die Benutzung derartiger Lösungen, speziell des Fluorwasserstoffs, die bisher wenig Beachtung gefunden haben, von grundsätzlichem Interesse, weil sie oft eine leichtere Handhabung der Fluorverbindungen ermöglichen.

Die Untersuchung von Fluorverbindungen in wasserfreien Lösungen ist durch die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse sehr beschränkt. Die Löslichkeit kovalenter Fluoride wie SiF_4 oder AsF_3 in organischen Lösungsmitteln läßt sich wegen zu geringer Leitfähigkeit der Lösungen für elektrolytische Zwecke schlecht auswerten, während ionisierende Fluorverbindungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln sehr wenig löslich sind.

Die einzigen in der Literatur über salzartige Fluoride vorliegenden Löslichkeitsangaben betreffen das Kupfer(II)fluorid, das in Pyridin löslich sein soll⁴⁾, das Kaliumfluorid, dessen Löslichkeit in Essigsäure und Essigsäureanhydrid⁵⁾, in Acetamid⁶⁾ und in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wie Äthylenglycol⁷⁾ zur Herbeiführung eines Halogenaustausches benutzt wurde, und das AgF , das in Acetonitril etwas löslich ist⁸⁾. Die Löslichkeit von HF in vielen organischen Stoffen ist zwar bekannt, doch liegen nur wenig quantitative Angaben vor. In unpolaren Lösungsmitteln ist HF schlecht löslich.

Den einzigen Fall einer Elektrolyse von nichtwäßrigen Fluoridlösungen stellt eine Untersuchung des Verhaltens angreifbarer Metallanoden bei der Elektrolyse von KF in Essigsäure dar⁹⁾.

Auf diesen Grundlagen wurde die Möglichkeit einer anodischen Fluoraddition an die Kohlenstoffdoppelbindung geprüft. Die Addition elementaren Fluors an wasserstoffhaltige Olefine ist bisher lediglich für Ölsäure, Elaidinsäure, Hexadecen und Crotonsäure¹⁰⁾ durchgeführt worden; die geringe Zahl der bekannten 1,2-Difluorverbindungen erklärt sich durch die Instabilität der Gruppierung $-\text{CHF}-\text{CHF}-$. Eine Elektrolyse von Fluorverbindungen unter Zusatz wasserstoffhaltiger Olefine konnte also nicht so sehr die präparative Gewinnung der entsprechenden Difluoride zum Ziele haben, als mit Hilfe dieser Stoffe zunächst die Durchführbarkeit der elektrochemischen Fluoraddition überhaupt zu prüfen.

⁴⁾ J. SCHRÖDER, Diss. Gießen, 1901.

⁵⁾ A. N. NESMEJANOV u. E. J. KAHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 370 (1934).

⁶⁾ E. D. BERGMANN u. J. BLANK, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3786.

⁷⁾ F. W. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **53**, 86 (1931).

⁸⁾ B. HELFERICH u. R. GOOTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2505 (1929).

⁹⁾ H. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 188 (1952).

¹⁰⁾ W. BOCKEMÜLLER, Liebig's Ann. Chem. **506**, 20 (1933).

Präparativ aussichtsreicher ist die Fluoraddition an substituierte Olefine, die nicht mehr die Möglichkeit zur HF-Abspaltung bieten, wie z. B. das 1,1-Diphenyläthylen¹¹⁾, und vor allem die Fluoraddition an Chlorolefine, die hinsichtlich der Reaktion mit elementarem Fluor eingehend untersucht worden sind^{10) 12)}.

2. Das Verhalten verschiedener Anoden bei der Elektrolyse nichtwäßriger Fluoridlösungen

Größere Schwierigkeiten bereitet die Wahl des Anodenmaterials für die Elektrolyse nichtwäßriger Fluoridlösungen. Kohle, Nickel und Platin wurden auf ihr anodisches Verhalten in Acetonitril und Essigsäure untersucht. Übereinstimmend ergab sich, daß sowohl normale Homogenkohlen als auch porenarme Spezialkohlen bei der Elektrolyse aufblättern, bei höheren Stromdichten sogar unter Knacken in größere Stücke zerplatzen. Dieser Zerfallsprozeß entspricht dem bei der Elektrolyse fluorwasserstoffreicher Schmelzen¹³⁾ und steht im Zusammenhang mit der Benetzbarkeit der Kohle; infolge Bildung von Kohlenstoffmonofluorid bei der Elektrolyse werden die Schichten stark gedehnt. Die Instabilität der Kohlen bleibt auch bei Anwesenheit fluorierbarer Substanzen in diesen beiden Lösungsmitteln erhalten.

Nickel wird durch eine Lösung von HF in Acetonitril bereits chemisch angegriffen, und in Essigsäure bei der Elektrolyse erheblich angegriffen, so daß dieses Metall, im Gegensatz zu seiner Brauchbarkeit bei der Elektrofluorierung in HF, für die nichtwäßrigen Lösungen nicht brauchbar war.

Als einziges Material war das Platin anodisch hinreichend beständig, aber auch hier ist, in Abwesenheit fluorierbarer Substanzen, beim Acetonitril ein Angriff um 1% und bei der Essigsäure bis gegen 7% des FARADAYSchen Gesetzes festzustellen. Die Angreifbarkeit der Platinanoden sinkt jedoch merklich bei Anwesenheit einer fluorierbaren Verbindung.

Für die Elektrolysen in nichtwäßrigen Lösungen wurden dementsprechend Platinanoden benutzt.

3. Acetonitril als Lösungsmittel für die elektrochemische Fluorierung

Die Beständigkeit von Acetonitril gegen Fluor und damit seine Brauchbarkeit als Lösungsmittel für elektrochemische Fluorierungen kann aus den Angaben der Literatur nicht beurteilt werden, da nur seine

¹¹⁾ O. DIMROTH u. W. BOCKEMÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 516 (1931).

¹²⁾ W. T. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 341 (1940).

¹³⁾ W. RÜDORFF, Z. anorg. Chem. **254**, 319 (1947).

Perfluorierung in der Gasphase¹⁴⁾ untersucht wurde, bei der eine ganze Reihe von Produkten erhalten wurde.

Die Anwendung des in Acetonitril etwas löslichen $\text{AgF}^8)$ für elektrolytische Zwecke wäre unzweckmäßig, da es nur schwierig rein und wasserfrei zu erhalten ist. Eingesetzt wurden Lösungen von HF in Acetonitril. Ungefähr 20proz. Lösungen rauchen nur noch wenig an der Luft. Die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Lösungen liegen im Bereich von $\kappa = 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Durch Elektrolyse einer Lösung von HF in Acetonitril unter Zusatz von Vinylacetat sollte primär das nicht bekannte, wahrscheinlich sehr instabile 1,2-Difluoräthylacetat entstehen. Eine Fluorierung tritt auch tatsächlich ein, das Produkt zersetzt sich bei dem zu erwartenden Siedepunkt unter Fluorwasserstoffabspaltung und schneller Verharzung. Die Fluoraddition an das Vinylacetat war jedoch nicht der einzige Anodenvorgang, es wurden einige weitere, nicht näher untersuchte fluorhaltige Flüssigkeiten erhalten, die einen Angriff des Lösungsmittels vermuten ließen.

Entsprechende Befunde hinsichtlich eines Angriffs des Lösungsmittels ergaben sich bei einer Elektrolyse von HF in CH_3CN unter Zusatz von Trichloräthylen. Während die übrigen Fluorierungsprodukte nicht identifiziert wurden, konnte das Fluoradditionsprodukt, 1,2-Difluor-1,2,2-trichloräthan $\text{CFHCl}-\text{CFCl}_2$ (Freon-122) mit einer Stromausbeute von 1,7% isoliert werden. Obwohl bei diesem Versuch sicher noch nicht die maximale Ausbeute erhalten wurde, stellt der Angriff des Lösungsmittels eine prinzipielle Schwierigkeit dar und macht deshalb eine Verwendung des Acetonitrils als Lösungsmittel für schwerer fluorierbare Substanzen wenig aussichtsreich.

4. Elektrochemische Fluorierung von Trichloräthylen und Tetrachloräthylen in Äthanol

Die Hauptschwierigkeit für die Elektrofluorierung in nichtwässrigen Medien, die Angreifbarkeit des Solvens, tritt bei der Untersuchung des Äthylalkohols in den Vordergrund. Dieses Lösungsmittel erlaubt schon bei Verwendung relativ geringer Mengen, eine homogene Mischung von Chlorolefinen und Fluorwasserstoff zu erhalten. Elektrolysen unter Zusatz von Tri- und Tetrachloräthylen ergaben eine ganze Reihe schwer trennbarer fluorhaltiger Stoffe. Die Ausbeute an den zunächst interessierenden Fluoradditionsprodukten betrug beim Tetrachloräthylen nur

¹⁴⁾ J. A. CUCULO u. L. A. BIGELOW, J. Amer. chem. Soc. **74**, 710 (1952).

0,7% 1,2-Difluortetrachloräthan $\text{CFCl}_2\text{—CFCl}_2$ (F-112) und beim Trichloräthylen 3,3% 1,2-Difluor-1,2,2-trichloräthan CFHCl—CFCl_2 (F-122).

Da jedoch neben der Fluorierung eine anodische Oxydation des Lösungsmittels Äthanol relativ leicht eintreten kann, stellt es kein brauchbares Lösungsmittel für elektrochemische Fluorierungen dar, obwohl seine Löslichkeitseigenschaften vorzüglich sind. Es ist vielmehr zweckmäßig, ein weitgehend oxydations- und fluorbeständiges Lösungsmittel zu verwenden.

5. Wasserfreie Essigsäure als Lösungsmittel für die elektrochemische Fluorierung

Die wasserfreie Essigsäure war wegen ihrer relativen Beständigkeit gegen Fluor von FREDENHAGEN und CADENBACH¹⁵⁾ als Lösungsmittel für Fluorierungen vorgeschlagen worden; sie hat aber anscheinend keinen Einsatz gefunden. Die Versuche über ihre Elektrolyse in $\text{HF}^1)$ ergaben ebenfalls, daß sie nicht fluoriert werden konnte. Da die Essigsäure recht oxydationsbeständig ist, war anzunehmen, daß bei Anwesenheit einer fluorierbaren Substanz bei der Elektrolyse einer ionisierenden Fluorverbindung in Essigsäure sich dieses Lösungsmittel indifferent verhalten würde, so daß eine glatte Sekundärreaktion des Fluors mit der zugesetzten Substanz eintreten könnte.

a) Untersuchung der Kathodenvorgänge

Als Elektrolyt diente zunächst Kaliumfluorid, dessen Löslichkeit in Essigsäure bekannt war; sie wurde zu ungefähr 7% bestimmt. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen liegen im Bereich von $\kappa = 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Bei der Elektrolyse dieser Lösungen an Platinelektroden findet an der Kathode eine dem FARADAYschen Gesetz entsprechende Wasserstoffentwicklung statt, die von der Sekundärreaktion des primär abgeschiedenen Kaliums mit der Essigsäure herrührt. Es findet hier nicht, wie beim Wasser, eine direkte primäre Entladung von Wasserstoffionen statt, sondern der Primärvorgang ist die Entladung von Kaliumionen⁹⁾. Durch die Sekundärreaktion des Kaliums mit der Essigsäure wird die Acetationenkonzentration in der Lösung laufend größer; entsprechend erfolgt an der Anode eine im Verlaufe der Elektrolyse zunehmende Gasentwicklung, welche auf die der Acetationenentladung folgenden Prozesse (KOLBESche Synthese) zurückzuführen ist.

Darauf wurde versucht, die kathodische Sekundärreaktion durch Abscheidung des Kaliums an ruhenden oder bewegten Quecksilberkathoden auszuschalten. Die Sekundär-

¹⁵⁾ K. FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 928 (1934).

reaktion des Kaliums mit der Essigsäure verlief jedoch auch an Quecksilberkathoden. Dieser Befund ist wegen der Unbeständigkeit selbst verdünnter Kaliumamalgame gegen Essigsäure ohne weiteres verständlich.

Eine weitere Möglichkeit für einen die anderen Teile des Systems nicht störenden Kathodenvorgang könnte die Abscheidung eines Schwermetalls bieten. Auf Grund der Unlöslichkeit der Schwermetallfluoride selbst in Essigsäure wurde versucht, diese in Lösungen von Kaliumfluorid in Essigsäure komplex zu lösen. Es zeigte sich jedoch, daß — abgesehen von den sehr schlechten Löslichkeitsverhältnissen — infolge Mitabscheidung von Wasserstoff die kathodische Abscheidung von Schwermetallen wie Antimon, Wismut und Kupfer bei weitem nicht dem FARADAYSchen Gesetz entsprach.

Nach diesen negativen Ergebnissen lag es nahe, bei den Elektrolysen als Kathodenvorgang die direkte Entladung von Wasserstoffionen zu benutzen, d. h. den wasserfreien Fluorwasserstoff als Elektrolyten zu verwenden. Der Einsatz von HF konnte jedoch auch umgangen werden, da gefunden wurde, daß das leicht wasserfrei zu erhaltende Kaliumhydrogenfluorid ungefähr dieselbe Löslichkeit in wasserfreier Essigsäure zeigt wie Kaliumfluorid. Aus Lösungen des Kaliumhydrogenfluorids erfolgt die kathodische Wasserstoffentwicklung als Primärreaktion; eine nennenswerte Erhöhung der Acetationenkonzentration und damit der jetzt nur geringen anodischen Gasentwicklung findet nicht mehr statt.

b) Elektrolytische Fluorierung von Olefinen

Beim Zusatz von Olefinen wie Cyclohexen, Hexen und Vinylacetat trat bei der Elektrolyse an Platinnetzanoden keine Gasentwicklung auf, und aus den Lösungen wurden fluorhaltige Substanzen erhalten, deren Trennung und Reindarstellung wegen ihrer geringen, auf dem Vorhandensein der Gruppierung $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ beruhenden Stabilität noch nicht durchgeführt wurde. Das Auftreten einer zweiten, fluorhaltigen Fraktion wesentlich höheren Siedepunktes zeigte das Vorliegen dimerer Fluoradditionsprodukte an. Abgesehen von dem damit erhaltenen qualitativen Ergebnis, dem Nachweis der Fluorierung in wasserfreier Essigsäure, ließ sich eine quantitative Erfassung des Fluorierungsvorganges bei den wasserstoffhaltigen Olefinen nicht vornehmen.

Dagegen war durch Verwendung von 1,1-Diphenyläthylen als zu fluorierender Substanz sowohl eine einwandfreie Identifizierung des entstehenden Produktes als auch eine Erfassung der Stromausbeute möglich. Die direkte Trennung von unverändertem Olefin und Difluorid durch Destillation war wegen der dicht beieinander liegenden Siedepunkte nicht möglich, konnte aber auf einem kleinen Umweg erreicht werden. Das unveränderte Olefin wurde mit eingestellter Bromlösung in das Dibromid überführt, wodurch gleichzeitig seine Menge bestimmt wurde.

Anschließend wurde das Gemisch von Difluorid und Dibromid erhitzt, wobei das Dibromid unter HBr-Abspaltung in 2-Brom-1,1-diphenyläthylen überführt wurde. Das 1,2-Difluor-1,1-diphenyläthan ließ sich dann durch Vakuumdestillation ohne Schwierigkeiten von dem Bromolefin trennen. Die Ausbeute an Difluorid stimmte, abgesehen von Substanzverlusten bei der Aufarbeitung, mit den Ergebnissen der Bromtitration überein und betrug an reiner Substanz bis zu 70 % der auf Grund des FARADAYSchen Gesetzes zu erwartenden Menge.

Eine Fluorierung der Olefine fand auch bereits bei Anwesenheit geringer Wassermengen statt, so daß die Elektrolyse sogar in offenen Bechergläsern ausgeführt werden konnte. Da eine Hydrierung der olefinischen Doppelbindung durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff nicht eintrat, war die Verwendung eines Diaphragmas nicht erforderlich.

6. Schlußbetrachtung

Nichtwäßrige organische Lösungsmittel sind also für eine elektrochemische Fluorierung durchaus geeignet und bieten speziell die Möglichkeit, eine Fluoraddition an Doppelbindungen durchzuführen. Die wichtigste Voraussetzung für den Einsatz organischer Lösungsmittel ist die Beständigkeit des Solvens gegen Fluor und ein gutes Lösevermögen sowohl für organische Stoffe als auch für Fluoride. In dieser Richtung hat sich von den untersuchten Lösungsmitteln die wasserfreie Essigsäure am besten bewährt, aber eingehende Untersuchungen der nichtwäßrigen Lösungen von Fluorverbindungen, besonders unter Kombination verschiedener Lösungsmittel, dürften hier noch weitere Ergebnisse bringen.

B. Zum Mechanismus des Elektrodenvorganges bei der anodischen Fluorierung

Das Problem der anodischen Addition und Substitution hat bisher noch keine zusammenfassende Bearbeitung erfahren. Grundsätzlich bestehen für die anodische Sekundärreaktion unter Einführung des entladenen Ions in einen der Lösung zugesetzten Stoff zwei Möglichkeiten:

1. Die Elektrolyse dient der Erzeugung von Molekeln des wirkenden Agens und die Additions- oder Substitutionsreaktion findet in homogener Phase statt.

2. Die Substitutions- oder Additionsreaktion findet unmittelbar an der Anodenoberfläche statt.

Unter Zugrundelegung dieser Systematik seien die anodische Chlorierung und die anodische Oxydation betrachtet, die man in eine gewisse Parallele zur Fluorierung setzen kann.

Bei der elektrochemischen Chlorierung verläuft im allgemeinen der Reaktionsweg über gelöstes molekulares Chlor, häufig unter Anteilnahme des Lösungsmittels, also meistens des Wassers. Ebenfalls findet bei der anodischen Chlorierung von Olefinen in den „reaktiven“ Lösungsmitteln Methanol und Eisessig unter Auftreten freien Chlors eine Chlorierung nach einem ionischen Chemismus unter Teilnahme des Lösungsmittels, mit Bindung des Chlors an das eine und eines Lösungsmittelanions an das andere C-Atom der Doppelbindung statt¹⁵⁾.

Die Vorstellung, daß eine anodische Halogenierung auch oder nur als Anodenvorgang abläuft, ist bisher nicht eingehend erörtert worden. Während FICHTER in seinem Werk „Organische Elektrochemie“¹⁷⁾ nur davon spricht, daß „die Auffassung von der unmittelbaren elektrochemischen Chlorierung durch die glatt verlaufende elektrochemische Rhodanierung bestätigt“ würde, war bereits vorher für die Chlorierung von Benzol in methanolischer Salzsäure durch kinetische Messungen das gleichzeitige Vorliegen einer echten anodischen Chlorierung, d. h. einer Oberflächenreaktion an der Anode, neben der Homogenreaktion in der Lösung tatsächlich nachgewiesen worden¹⁸⁾.

Nach den bisher herrschenden Auffassungen^{19–21)} ist die anodische Oxydation organischer Stoffe eine Wirkung des atomaren Sauerstoffs in der Weise, daß er

- a) entweder mit einzelnen anorganischen oder organischen Bestandteilen des Elektrolyten peroxydische Verbindungen bildet, die dann als Sauerstoffüberträger wirken, oder
- b) höhere Oxyde mit dem Anodenmaterial bildet, welche dann ihrerseits oxydierend wirken.

Man dürfte daher die anodische Oxydation nicht direkt mit der elektrolytischen Halogenierung in Beziehung setzen, weil bei ihr nicht der ursprünglich entladene Rest, sondern sein Zerfallsprodukt wirksam ist. Diese eingebürgerte Auffassung, die durch die fast immer vorliegende Sauerstoffentwicklung bedingt wurde, und die zweifellos in vielen Fällen zutrifft, kann jedoch keine ausschließliche Gültigkeit beanspruchen.

Der primäre Vorgang bei der anodischen Oxydation, die meistens in wäßriger Lösung untersucht wurde, ist die Entladung von OH-Ionen des Wassers. Man kann die anodische Oxydation durchaus als Reaktion der OH-Radikale mit dem zugesetzten Stoff, als „elektrochemische Hydroxylierung“ auffassen, bzw. mit KORTÜM annehmen, daß „allgemein die unter Hemmung der Sauerstoffabscheidung verlaufenden anodischen Oxydationen durch unmittelbare Reaktion des organischen Stoffes mit OH-Ionen unter Elektronenabgabe am Überträgermetall verlaufen“²¹⁾; beim Auftreten von Sauerstoffatomen kommt es dagegen zu einer weitgehenden oxydativen Zerstörung des organischen Stoffes zu CO₂ und H₂O²²⁾. Das bisher nicht bearbeitete Gebiet der „elektrochemischen Hydroxylierung“ verdient vom dargelegten Standpunkt aus eine präparative und physiko-chemische Behandlung.

Man kann nun die über anodische Sekundärreaktionen dargelegten Auffassungen und die experimentellen Ergebnisse benutzen, um einige

¹⁵⁾ H. SCHMIDT u. H. D. SCHMIDT, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ F. FICHTER, Organische Elektrochemie, Dresden und Leipzig 1942.

¹⁸⁾ W. JEUNEHOMME, C. R. hebdomadaire Acad. Sci. **199**, 1027 (1934).

¹⁹⁾ ROBERT MÜLLER, Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe, Wien 1937.

²⁰⁾ SH. SWANN jr., Electrolytic Reactions in „Technique of Organic Chemistry“, Vol. II, S. 144.

²¹⁾ G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim 1952, S. 423.

²²⁾ M. v. STACKELBERG u. P. WEBER, Z. Elektrochem. **56**, 806 (1952).

Aussagen über den Anodenvorgang bei der elektrochemischen Fluorierung zu machen.

Eine fluorierende Wirkung von auf der Anodenoberfläche gebildeten Metallfluoriden des Nickels oder Platins wird zunächst nicht in Betracht gezogen.

Der unter 1. betrachtete Fall, die Wirkung durch die Elektrolyse erzeugter Fluormolekeln auf den in der Lösung befindlichen Stoff, scheidet bei der bisherigen Art der Durchführung der Elektrofluorierung ganz aus. Freies Fluor tritt nicht auf, und der Prozeß findet bei Spannungen statt, die nicht nur unter dem praktisch zur Abscheidung von Fluor erforderlichen Potential von 8–9 Volt liegen, sondern sogar noch niedriger als das Normalpotential des Fluors von 2,85 Volt sein können. Bei zu hohen Spannungen tritt eine weitgehende Zerstörung der gelösten Substanz zu niedrigen Kohlenstofffluoriden, besonders CF_4 , ein, die man auf das Auftreten freier Fluoratome zurückführen muß; diese Vorgänge sind einer anodischen Oxydation durch atomaren Sauerstoff analog. Bei Spannungen von über 10 Volt kann es durch Bildung freien Fluors zu Explosionen kommen. Man wird also die Elektrolyse bei einer Spannung durchführen, die gerade über der durch den jeweils anwesenden Depolarisator bedingten Zersetzungsspannung liegt. Die depolarisierende Wirkung einer Substanz geht ihrer „Fluorierbarkeit“ mit elementarem Fluor parallel. An diesem Punkt kann eine exaktere physikochemische Erfassung der Anodenvorgänge einsetzen; die in den vorliegenden Versuchen gezeigte verschiedene elektrochemische Fluorierbarkeit, z. B. in der Reihe der Carbonsäuren, oder die starke Additionsfreudigkeit des 1,1-Diphenyläthylens legen eine Verwendung dieser oder entsprechender Stoffe als Modellsubstanzen bei Potentialmessungen nahe.

Wenn man auch mit Sicherheit aussagen kann, daß die elektrochemische Fluorierung eine ausschließliche Anodenreaktion darstellt, d. h. nur an der Anodenoberfläche stattfindet, so weiß man damit noch nichts über den Ablauf des Vorganges selber. Die bisher stillschweigend benutzte Annahme, daß es zur Entladung von Fluorionen kommt und die so erhaltenen Fluoratome dann auf den gelösten Stoff einwirken, kann man nicht aufrecht erhalten, denn hierfür müßte zunächst einmal das zur Fluorabscheidung erforderliche Potential erreicht sein. Vielmehr muß unmittelbar auf der Anodenoberfläche, die sozusagen eine elektronenaufsaugende Grenzfläche darstellt, ein molekularer Komplex aus Depolarisator und Fluorion bzw. Fluorwasserstoff vorliegen. Offen bleibt bei dieser Anschauung zunächst nur noch die Frage, woher das an die Anode abgegebene Elektron stammt. Es kann vom Fluorion geliefert werden, aber wahrscheinlicher stammt es von dem — einen oxydier-

baren Stoff darstellenden — Depolarisator, der dann mit einem Fluorion oder einer Fluorwasserstoffmolekel reagiert, wobei es zur Ausbildung einer Elektronenpaarbindung kommt. Hierbei reagiert anscheinend, ebenso wie bei der Einwirkung elementaren Fluors, die für einen radikalischen Angriff am leichtesten zugängliche Stelle der Depolarisationsmolekel.

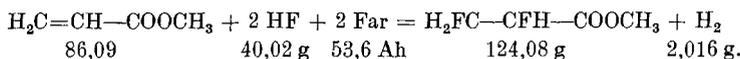
Experimentelles

Die verwendeten Lösungsmittel Acetonitril, Äthanol und Essigsäure wurden nach den bekannten Methoden gereinigt und kamen wasserfrei zum Einsatz. Die Elektrolysen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit an Platinelektroden durchgeführt.

Für die Handhabung nichtwäßriger Lösungen des Fluorwasserstoffs und anderer Fluorverbindungen lassen sich grundsätzlich dieselben Gefäßmaterialien verwenden, die auch für wäßrige Lösungen von Fluoriden zur Anwendung kommen. Plaste wie Vinidur, Polystyrol, Bakelit, Polyamid u. a. müssen natürlich gegen das betreffende Lösungsmittel beständig sein. In Einzelfällen können auch Glasgefäße benutzt werden.

1. Elektrolysen in Acetonitril

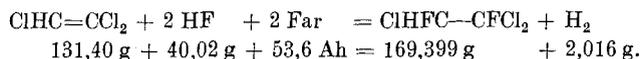
a) Fluorierung von Vinylacetat



Eine Mischung von 12 g HF, 80 g CH₃CN und 23 g Vinylacetat wurde in einem Vinidurbecher bei 0° mit 4,5 Ah elektrolysiert. Die Lösung färbte sich während der Elektrolyse tiefrot. Nach Entfernen des HF mit NaF wurde die Lösung bei Atmosphärendruck destilliert:

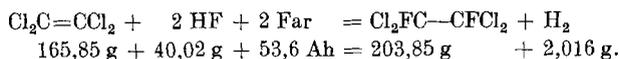
1. Sdp. 72–75° 4,5 g (fluorfrei) unverändertes Vinylacetat,
2. Sdp. 81–84° 45,0 g (fluorhaltig),
3. Sdp. 85–90° 0,3 g (fluorhaltig),
4. Sdp. 93–102° 1,9 g HF-Abspaltung bei der Destillation, Destillat enthält noch gebundenes Fluor, verharzt.

b) Fluorierung von Trichloräthylen



Eine Mischung von 30 g HF, 60 g CH₃CN und 40 g Trichloräthylen wurde bei 0° und 4,8–6,0 V mit 17 Ah elektrolysiert. Die Lösung wurde in Wasser eingegossen und der mit Wasser nicht mischbare Anteil fraktioniert destilliert. Es wurden 0,91 g 1,2-Difluor-1,2,2-trichloräthan mit dem Sdp. 72–73° erhalten ($n_D^{20} = 1,3943$ statt 1,3942)²³⁾.

2. Elektrolysen in Äthanol



50 g Tetrachloräthylen, 27 g HF und 83 g Äthanol wurden mit 16,3 Ah elektrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der vorigen Elektrolyse und ergab eine Reihe von Stoffen

²³⁾ A. L. HENNE u. E. C. LADD, J. Amer. chem. Soc. 58, 402 (1936).

mit Siedepunkten zwischen 90 und 182° C; 0,3 g 1,2-Difluortetrachloräthan¹²⁾ wurden isoliert.

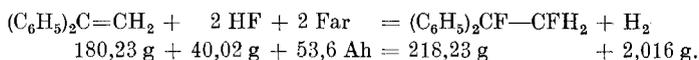
Ein entsprechender Versuch mit 110 g Trichloräthylen und 45 Ah lieferte 2,8 g 1,2-Difluor-1,2,2-trichloräthan.

3. Elektrolysen in Essigsäure

a) Verhalten von Kaliumamalgam gegen Essigsäure

Ein durch Verreiben von Kalium mit Quecksilber hergestelltes flüssiges Amalgam mit 0,23% Kalium entwickelt beim Übergießen mit wasserfreier Essigsäure in der Kälte lebhaft Wasserstoff und erwärmt sich stark. Das gesamte Kalium wird aus dem Amalgam herausgelöst und liegt in der Essigsäure als Kaliumacetat vor.

b) Elektrolytische Fluorierung von 1,1-Diphenyläthylen



In einem durch eine Glasritze geteiltem U-Rohr wurde eine Lösung von 2,8 g KHF_2 in 50 ml Essigsäure, der im Anodenraum 5,12 g 1,1-Diphenyläthylen zugesetzt wurden, mit 0,274 Ah bei einer durchschnittlichen Spannung von 30 V und einer Stromdichte von 0,01 A/cm² 24 Stunden an Platinelektroden elektrolysiert. Die Anodenflüssigkeit färbte sich im Laufe der Elektrolyse zuerst gelb, dann braun. Die Lösung wurde in Wasser eingegossen, mit Chloroform extrahiert; mit NaHCO_3 -Lösung wurden Säurespuren aus dem Chloroform entfernt und die Lösung anschließend mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Trocknen der Chloroformlösung und Eindampfen hinterblieb ein sirupöser, fluorhaltiger Rückstand. Er wurde in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und mit einer Lösung von Brom in CS_2 unter Eiskühlung titriert. Der Olefinverbrauch durch die Elektrolyse betrug 0,810 g = 87% des FARADAYSchen Gesetzes. Beim Abdampfen des CS_2 auf dem Wasserbad wurde das Dibromid unter HBr-Abspaltung zu 2-Brom-1,1-Diphenyläthylen zersetzt. Der Rückstand wurde bei 1–2 mm Hg destilliert; zwischen 91–105° ging eine farblose Flüssigkeit über, die im Kühler zu weißen Kristallen erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser schmolzen sie bei 66° und wurden als 1,1-Diphenyl-1,2-difluoräthan identifiziert¹¹⁾. Infolge von Substanzverlusten betrug die Stoffausbeute an umkristallisierter Substanz bei diesem Versuch nur 27%.

Ein zweiter Versuch mit 10 g KHF_2 in 80 ml Eisessig und 10 g Diphenyläthylen lieferte nach Durchgang von 0,704 Ah 1,95 g 1,1-Diphenyl-1,2-difluoräthan, d. h. eine Stoffausbeute von 68,4% des FARADAYSchen Gesetzes. Die aus der Bromtitration des unveränderten Olefins ermittelte Stromausbeute betrug 92%.

Berlin, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1955.