

Darstellung von 1,1-Difluoräthylen (Vinylidenfluorid) durch Copyrolyse von Methylchlorid und Difluorchlormethan

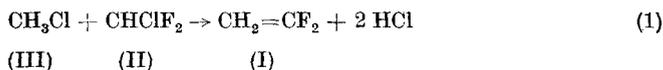
VON HELMUT MADAI UND RICHARD MÜLLER

Inhaltsübersicht

Difluorchlormethan (II) konnte mit Chlormethyl (III) bei 750–980 °C drucklos zu 1,1-Difluoräthylen (I) und Tetrafluoräthylen (IV) umgesetzt werden. Die Olefine wurden an Brom addiert. 1,1-Difluor-1,2-dibromäthan (VII) und 1,1,2,2-Tetrafluor-dibromäthan (VIII) ließen sich durch Destillation rein gewinnen und bequem lagern. Durch Debromieren kann man daraus die Olefine wiedergewinnen.

Fluorhaltige Elastomere sind abgesehen von fluorierten Polymeren auf Polyesterbasis Copolymere von Chlortrifluoräthylen bzw. Hexafluorpropen mit 1,1-Difluoräthylen (I). Bei beiden Elastomeren, insbesondere bei dem letzten²⁾, ist hohe Zerreißfestigkeit mit hervorragender chemischer und thermischer Beständigkeit vereint. Durch Einbau der durch das 1,1-Difluoräthylen eingebrachten Methylengruppe werden Beweglichkeit der Kette und damit elastische Eigenschaften erreicht³⁾. Vinylidenfluorid allein ist darüber hinaus in letzter Zeit mit Erfolg zu einem sehr brauchbaren Plast polymerisiert worden⁴⁾.

Es besteht infolgedessen Interesse für neue Verfahren mit möglichst geringer Zahl von Stufen und leicht zugängigen Ausgangsstoffen zur Herstellung von Difluoräthylen (I). Deshalb wurde versucht, Difluorchlormethan (II) und Methylchlorid (III) durch Copyrolyse zu (I) umzusetzen:



¹⁾ X. Mitteilung s. H. MADAI u. R. MÜLLER, J. prakt. Chem. **19**, 83 (1962).

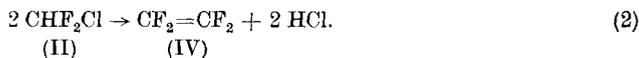
²⁾ F. SZURRAT, Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, Heidelberg **9**, 187–190 (1958).

³⁾ M. E. CONROY, F. J. HOHN, L. E. ROBB u. D. R. WOLF, Rubber Age, New York **76**, 543–550 (Jan. 1955).

⁴⁾ —, Kunststoffe **51**, 812 (1961).

Es ergaben sich unter günstigen Bedingungen Ausbeuten von 20–32%, bezogen auf das umgesetzte (II), wobei nicht umgewandeltes (III) vollständig wiedergewonnen wurde.

Aus (II) entstand teilweise Tetrafluoräthylen (IV):



Eine einwandfreie Trennung ließ sich dadurch leicht herbeiführen, daß man die unterhalb -45°C siedenden Anteile kontinuierlich in Brom einleitete. Die Bromanlagerungsverbindungen aus (I), das 1,1-Difluor-1,2-dibromäthan (VII), und die aus (IV), das 1,1,2,2-Tetrafluor-dibromäthan (VIII), konnten danach durch Fraktionieren an einer Füllkörperkolonne aus dem Gemisch ohne besondere Mühe herausgetrennt werden.

Als Nebenprodukte entstehen bei den Umsetzungen (1) und (2) ferner $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{Cl}$ (V), $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ (VI), andere Propene, Trifluormethan CHF_3 , weitere hochsiedende Verbindungen und eine geringe Menge Teer.

Versuchsteil

Pyrolyse von Difluorchlormethan (II) und Chlormethyl (III)

Die gemeinsame pyrolytische Umsetzung von mehr als 98proz. (II) mit 99–99,5proz. (III), deren Wassergehalte 20 bzw. 60 mg/kg betragen, im Quarz- oder Platinrohr zu den Olefinen (I) und (IV) konnte durch Abwandeln des Molverhältnisses der Ausgangsstoffe, der Verweilzeit und der Temperatur so geleitet werden, daß jeweils das eine oder andere Olefin als Hauptprodukt erschien (s. Tabelle 1). Z. B. bewirkte ein Überschuß von (III) über die stöchiometrische Menge von (II) im Temperaturbereich von $750\text{--}900^\circ\text{C}$ eine Erhöhung der Ausbeute an (I). Bei Überwiegen von (II) dagegen sank die Ausbeute an (I) zugunsten der Bildung von (IV). Durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Verweilzeit stieg die Ausbeute an (I); Erniedrigung und Verkürzung dagegen bewirkten verstärkte Bildung von (IV).

Das zur Pyrolyse benutzte Quarzrohr ($\varnothing 13$ mm) wurde durch einen waagerechten elektrischen Rohrofen (Länge 1000 mm) beheizt. Die Messung der Temperatur erfolgte in der Mitte des Ofens zwischen der Rohrwandung und dem Quarzrohr durch Nickel-Chrom-Thermoelemente. Sich bildende teerige Produkte wurden zum großen Teil in einem Waschturm durch einen Sprühregen von Wasser niedergeschlagen. Anschließend durchströmten die Reaktionsgase Türme mit Glasringen und Schlackenwolle, wodurch noch restliche Teerdämpfe festgehalten wurden. Die dadurch von Hauptverunreinigungen befreiten, feuchten Gase wurden an Wofatit MD entsäuert und durch Ausfrieren bei -10°C bzw. durch Calciumchlorid- und Silicageltürme entwässert. Die Ergebnisse enthält die Tab. 1.

Oberhalb 960°C nahm allerdings der Abbau bis zum Kohlenstoff stark zu. Der Umsatz von (II) betrug im allgemeinen mehr als 90%. Bei übermäßiger Erhöhung der Verweilzeit wurden auch die obengenannten Nebenprodukte und wiederum Kohlenstoff vermehrt gebildet.

Die Strukturen für die erhaltenen Verbindungen (V) und (VI) konnten noch nicht eindeutig ermittelt werden. Wir nahmen zunächst folgenden Weg zu ihrer Entstehung an, woraus sich die Strukturen (Va) und (VIa) ergeben würden:

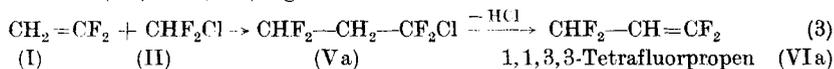


Tabelle 1
Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeuten an gebildetem (I)
und (IV)

Reaktions- temperatur °C	Verweilzeit*) sec.	Molverhältnis (II):(III)	Ausbeute**) bez. auf umges. (II)	
			an (IV) %	an (I) %
750	4	1	38	6
750	4	0,5	31	7
770	4	0,5	20	13,5
750	5,5	1	23	10
750	4	1	38	6
770	4	1	27	9
770	4	0,5	20	13,5
890	2	0,7	16,5	22,5
890	2	0,5	4	29,5
980	0,9	0,4	9	32

*) Die Verweilzeiten beziehen sich auf den gesamten beheizten Raum.

**) Die Ausbeuten wurden aus den Bromanlagerungsverbindungen (VII) und (VIII) berechnet.

Ausgehend von (II) oder (IV) und jeweils (III) ist aber die Darstellung von 1,1,1,2-Tetrafluorpropen (VIb) beschrieben worden⁵⁾. Offenbar ist die Verbindung mit dem von uns erhaltenen (VI) identisch.

Es wurden folgende physikalische und analytische Daten für die erhaltenen Produkte (V) und (VI), dessen Bromanlagerungs- $C_3H_2F_4Br_2$ (IX) und wiederum dessen Dehydrobromierungsprodukt, C_3HF_4Br (X), gefunden:

$C_3H_3F_4Cl$ (150,5)	n_D^{30} 1,3241; d_4^{20} 1,4416; Sdp. 54,7°C
(V)	ber.: C 23,94; H 2,01; F 50,50; Cl 23,56; gef.: C 24,4; H 2,3; F 51,9; Cl 23,9; Mol-Gew. 146.
$C_3H_2F_4$ (114,1)	Sdp. -27°C
(VI)	ber.: F 66,66; gef.: F 66,4; Mol-Gew. 113,2.
$C_3H_2F_4Br_2$ (273,9)	n_D^{20} 1,4057; Sdp. 101,5°C
(IX)	ber.: C 13,16; H 0,74; F 27,75; Br 58,36; gef.: C 12,8; H 0,9; F 28,3; Br 58,6.
C_3HF_4Br (193,0)	n_D^{25} 1,3396; d_4^{25} 1,737; Sdp. 34°C
(X)	ber.: C 18,67; H 0,52; F 39,39; Br 41,42; gef.: C 18,5; H 0,9; F 38,4; Br 41,1.

P. TARRANT⁶⁾ und Mitarbeiter stellten 1,1,3,3-Tetrafluor-3-brompropen dar und fanden n_D^{20} 1,3463; d_4^{25} 1,747; Sdp. 35°C.

Die Bildung von (I) bei obiger Copolyolyse wurde von MARQUIS⁵⁾ übersehen.

⁵⁾ D. M. MARQUIS, USP 2 931 840, C. A. (1960) 19482b,

⁶⁾ P. TARRANT, A. M. LOVELACE, M. R. LILQUIST, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2783 (1955).

Die bei der Pyrolyse von Difluorchlormethan allein zu Tetrafluoräthylen bekanntlich anfallenden Telomere der allgemeinen Formel $H(CF_2)_nCl$ traten bei günstig für die Darstellung des Vinylidenfluorids gewählten Bedingungen nur in untergeordneter Menge auf. Sie wurden durch Anwendung des unten beschriebenen Trennverfahrens einwandfrei abgeschieden. Auch Äthylen und andere Olefine, die sich durch Pyrolyse des Methylchlorids bilden können, entstanden nur in sehr kleinen Mengen.

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Bromieren zu 1,1-Difluor-1,2-dibromäthan (VII) und 1,1,2,2-Tetrafluor-dibromäthan (VIII)

Da die Addition von Brom an die Olefine (I) und (IV) auch in der Lösung der sich bildenden Anlagerungsprodukte bei zweckmäßig gebauter Apparatur schnell und vollständig erfolgte, wurde sie der Trennung durch Destillation vorgezogen. Die Hauptprodukte fielen dadurch in einer Form an, in der sie infolge der höheren Siedepunkte bequem zu lagern waren:



Die Bromierung des Olefingemisches wurde in einem Mehrhalskolben vorgenommen. Durch kräftige Kühlung ($-10^\circ C$) mußte dafür gesorgt werden, daß möglichst wenig Verluste auftraten. Das Bromierungsprodukt wurde dann aus dem Kolben abgezogen, in einem Gefäß mit Rührer mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Siedepunkte der Bromaddukte liegen weit auseinander, so daß sie leicht durch Destillation getrennt werden können. Man vermag die Olefine durch Debromieren, z. B. mit Zinkstaub in Alkohol, ohne Mühe in reiner Form zurückzugewinnen.

Analysenwerte und physikalische Daten:

$C_2H_2F_2Br_2$	(223,9)	n_D^{20} 1,4459; Sdp. 92,7–93,2°C
(VII)		ber.: F 16,97; Br 71,40;
		gef.: F 16,8; Br 70,7.
$C_2F_4Br_2$	(259,9)	d_4^{25} 2,153; Sdp. 46,2–46,8°C
(VIII)		ber.: F 29,25; Br 61,51;
		gef.: F 28,8; Br 60,4.

Die Bromanlagerungsverbindungen selbst stellen wichtige technische Produkte bzw. Ausgangsstoffe dar. Z. B. ist Dibromtetrafluoräthan (VIII) als hochwirksames Feuerlöschmittel verwendbar. Es kann ferner als Ausgangsstoff für das zur Herstellung von Fluorkautschuk wichtige Hexafluorpropen dienen. Dibromdifluoräthan (VII) läßt sich drucklos mit guter Ausbeute durch Fluorieren mit Antimontrifluorid zum 1,1,1-Trifluorbromäthan umsetzen, das ein wichtiges Zwischenprodukt für das Inhalations-Narkotikum 1,1,1-Trifluor-2-brom-2-chloräthan darstellt⁷⁾.

Wir danken Herrn Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER für Messung der physikalischen Werte sowie den Herren Dr. rer. nat. L. HEINRICH und Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE für Ausführung von Analysen.

⁷⁾ C. W. SUCKLING u. J. RAVENTOS, E. P. 767 779, C. A. (1957) 15547a.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1962.