

Über Fluorchemie. XII¹⁾

Über die Umsetzung von Chlorfluorkarbonen mit Silizium-Kupfer-Gemischen²⁾

VON RICHARD MÜLLER UND MANFRED DRESSLER

Inhaltsübersicht

Chlortrifluoräthylen und 1,1,2-Trichlortrifluoräthan wurden mit Silizium und Silizium-Kupfer-Gemischen umgesetzt. Nur mit 1,1,2-Trichlorfluoräthan findet beim Rühren der Kontaktmasse und unter milden Bedingungen eine direkte Synthese mit gleichzeitiger Dechlorierung unter Bildung von Trifluorvinyltrichlorsilan statt.

In dem allerdings nur bedingt erfolgreichen Bestreben, die günstigen Eigenschaften der Silikone mit denen der Fluorkarbone zu vereinen, hat man sich um die Darstellung von Fluororganohalogensilanen bemüht, die sich durch Hydrolyse und Kondensation zu Polysiloxanen umsetzen lassen. R. N. HASZELDINE und R. J. MARKLOW haben die Verfahren zu deren Darstellung zusammengestellt³⁾.

Wir beschäftigten uns mit der bisher noch nicht sehr ausführlich untersuchten Umsetzung eines mehrfach fluorierten Alkylhalogenids mit Silizium in Gegenwart von Kupfer („Direkte Synthese“).

IZARD und KWOLEK⁴⁾ fanden, daß Trifluorchlormethan und Pentafluorchloräthan sich unterhalb 500 °C mit Silizium-Kupfer-Gemischen bzw. -Legierungen nicht umsetzen. Zwischen 500 und 1000 °C tritt zwar Reaktion ein, es entstehen jedoch keine fluororganischen Siliziumverbindungen. Alles am Kohlenstoff gebundene Halogen wird an das Silizium unter Bildung von Halogensilanen abgegeben. Das Verfahren ist sogar zur analytischen Bestimmung der am Kohlenstoff gebundenen Halogene, besonders des Fluors, weiterentwickelt worden.

¹⁾ 11. Mitteilung über Fluorchemie von R. MÜLLER u. Mitarbeitern, J. prakt. Chem. (im Druck).

²⁾ Teil einer bei der TU Dresden einzureichenden Dissertation von MANFRED DRESSLER.

³⁾ R. N. HASZELDINE u. R. J. MARKLOW, J. chem. Soc. [London] 1956, 962.

⁴⁾ E. F. IZARD u. S. L. KWOLEK, J. Amer. chem. Soc. 73, 1156—1158 (1951).

SIMONS und DUNLAP⁵⁾ beschrieben die Umsetzung von Trifluorbrommethan und Pentafluorbromäthan mit Silizium und Kupfer als Katalysator bei Temperaturen von etwa 400 °C, wobei CF_3SiF_3 , $\text{CF}_3\text{SiBrF}_2$, C_2SiF_8 und $\text{C}_3\text{SiF}_{10}$ entstanden seien. Angaben über Ausbeuten fehlen, Mitteilungen von Analyseergebnissen sind sehr spärlich.

Ein Patent von PASSINO und RUBIN⁶⁾ scheint lediglich am Schreibtisch entstanden zu sein, zumal Analysen- und Ausbeuteangaben völlig fehlen.

HASZELDINE und MARKLOW³⁾ kündigten zwar Untersuchungen über die Umsetzung von Fluorhalogenalkanen an, bisher sind uns aber Ergebnisse noch nicht zugänglich geworden.

Wir versuchten, durch Umsetzung von Chlortrifluoräthylen $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ mit Silizium-Kupfer-Gemischen zu Verbindungen von der Art $(\text{C}_2\text{F}_3)_n\text{SiCl}_{(4-n)}$ [$n = 1 \rightarrow 4$], insbesondere zum $\text{CF}_2=\text{CFSiCl}_3$, zu gelangen. Diese Substanzen interessierten uns nicht nur wegen der Hydrolyse und Kondensation zu Perfluoralkenylpolysiloxanen, sondern auch wegen der gegebenenfalls möglichen Polymerisation der am Silizium gebundenen, perfluorierten Alkenylreste. Um die Eigenschaften der bis dahin noch unbekanntten Verbindung $\text{CF}_2=\text{CFSiCl}_3$ kennenzulernen, stellten wir sie uns in Anlehnung an die von AGRE⁷⁾ und WEYENBERG⁸⁾ für Alkenylchlorsilane gemachten Angaben aus Trichlorsilan mit Chlortrifluoräthylen her.

Etwa gleichzeitig wurde die Verbindung durch HALUSKA⁹⁾ in derselben Weise dargestellt.

Chlortrifluoräthylen reagierte in einem Glasrohr mit unbewegten Silizium-Kupfer-Gemischen unterhalb 450 °C so gut wie nicht. Zwischen 450 und 600 °C wurden neben fluor- und chlorenthaltenden Silanen, vor allem Siliziumtetrachlorid, Trichlortrifluoräthan und 1,4-Dichlorhexafluorocyclobutan gefunden. Besonders bei 550 bis 600 °C traten am Ausgang des Reaktionsrohres jeweils kleine, nicht näher bestimmte Mengen von farblosen bis leicht rosa gefärbten, nadelförmigen Kristallen von Hexachlorbenzol auf.

Eine direkte Synthese mit Chlortrifluoräthylen hatte also offenbar nicht stattgefunden. Dagegen traten durch die hohe Temperatur sehr starke Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung und die Bildung von niedrigsiedenden Fluor-Chlor-Silanen in den Abgasen ein. Die gefundenen chlor- und fluorhaltigen organischen Verbindungen sind offenbar lediglich das Ergebnis der hohen thermischen Beanspruchung.

⁵⁾ J. H. SIMONS u. R. D. DUNLAP, A. P. 2651651 (8. 9. 1953), C. A. **48** 10056 (1954).

⁶⁾ H. J. PASSINO u. L. C. RUBIN, A. P. 2686194 (10. 8. 1954), C. A. **49** 1363 (1955).

⁷⁾ C. L. AGRE, J. Amer. chem. Soc. **71** (300—304) 1949.

⁸⁾ D. R. WEYENBERG, DBP 936445 (15. 7. 1954), C. (1956), 7085.

⁹⁾ L. A. HALUSKA, A. P. 2800494 (23. 7. 1957), C. A. **51**, 17 982 (1957).

Anschließend setzten wir jeweils 4 Mol 1,1,2-Trichlortrifluoräthan mit Silizium-Kupfer-Gemischen in einem Glasrohr ohne Rührung um. Die entstehenden Reaktionsprodukte wurden zunächst, soweit möglich, durch Wasser- und durch Trockeneis-Alkohol-Kühlung niedergeschlagen. Die dabei nicht kondensierten Abgase leiteten wir bei -76°C durch Methylalkohol und dann bei $\sim 20^{\circ}\text{C}$ durch 25proz. Natronlauge. Der Hauptteil der in den Abgasen enthaltenen leicht flüchtigen Chlorfluorsilane setzte sich mit dem Methanol unter Bildung von Chlor- und Fluorwasserstoff zu Kieselsäureestern um. Der Rest reagierte schließlich mit der Natronlauge. Der Gehalt an Chlor- und Fluorionen im Alkohol und in der Natronlauge wurde jeweils bestimmt.

Die Auftrennung der kondensierten Reaktionsprodukte erfolgte zunächst durch Destillation. Die oberhalb 20°C siedenden Substanzen konnten leicht isoliert werden. Es wurden SiCl_4 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$ (UR) und C_2Cl_4 nachgewiesen.

In den unterhalb 20°C siedenden zwei Fraktionen mit Kpp. -28 bis -25°C und $+12$ bis $+20^{\circ}\text{C}$ konnte gaschromatographisch festgestellt werden, daß beide aus zwei Verbindungen bestanden, von denen die eine jeweils ein Chlorfluorsilan und die andere eine ungesättigte, chlor- und fluorenthaltende organische Verbindung sein mußten. In Anlehnung an früher beschriebene Verfahren¹⁰⁾¹¹⁾ wurden die einzelnen Fraktionen mit n-Butylalkohol bei etwa -76°C behandelt. Die nicht veresterten, ungesättigten organischen Bestandteile konnten dann mit Brom umgesetzt werden. Es gelang zu isolieren: aus der ersten Fraktion: Di-n-butoxydifluorsilan, aus der zweiten Fraktion: Tri-n-butoxyfluorsilan. Entsprechend wurden beim Aufarbeiten der Bromadditionsprodukte folgende Verbindungen erhalten: aus Fraktion 1: Dibromtrifluormonochloräthan, aus Fraktion 2: Dibromdifluordichloräthan.

Fraktion 1 bestand also aus Chlortrifluoräthylen und Dichlordifluorsilan und Fraktion 2 aus Dichlordifluoräthylen und Trichlormonofluorsilan. Nach der Literatur haben diese folgende Siedepunkte:

- | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1. $\text{CClF}=\text{CF}_2$ | Kp. $-26,8^{\circ}\text{C}$ | 4. SiF_2Cl_2 | Kp. -32°C |
| 2. $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ | Kp. $+21^{\circ}\text{C}$ | 5. SiFCl_3 | Kp. $+12^{\circ}\text{C}$ |
| 3. $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ | Kp. $+19^{\circ}\text{C}$ | | |

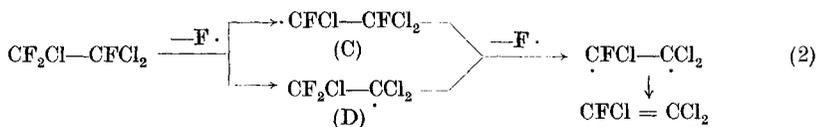
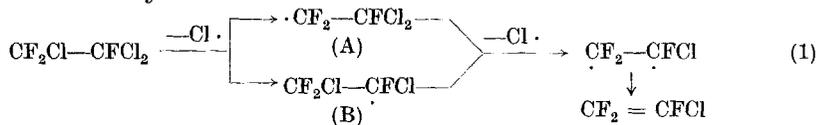
Ultrarotspektroskopisch konnte festgestellt werden, daß es sich bei uns um das asymmetrische $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ handelte.

In Tab. 3 im experimentellen Teil ist die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Molen wiedergegeben.

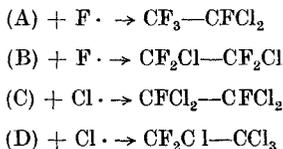
¹⁰⁾ R. S. SCHREIBER, A. P. 2465339 (29. 3. 1949), C. A. 43, 6220 (1949).

¹¹⁾ J. LINDSEY, jr., J. Amer. chem. Soc. 73, 371—373 (1951).

Die Versuche sind schon wegen der entstandenen siliziumfreien organischen Substanzen interessant. Offenbar erfolgte bei den angewandten Temperaturen durch das Silizium bzw. die Silizium-Kupfer-Gemische Abspaltung von Fluor- und Chlor-Radikalen unter Dechlorierung bzw. Defluorierung des 1,1,2-Trifluortrichloräthans und Bildung von Chlortrifluoräthylen und Trichlorfluoräthylen:

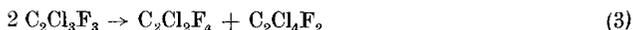


Man kann sich weiterhin vorstellen, daß im Reaktionsraum die Radikale (A), (B), (C) und (D) sowie F· und Cl· in einer Art Gleichgewicht vorhanden sind. Sie werden sich laufend vereinen und wieder neu bilden. Infolge ihrer größeren Masse wird die Geschwindigkeit von (A), (B), (C) und (D) geringer als die der F- und Cl-Radikale sein. Jene werden darum eher mit diesen als mit gleichartigen Radikalen zusammentreffen und sich vereinigen. Deshalb entstehen folgende Verbindungen:



Das 1,1,1,3-Tetrachlordifluoräthan haben wir isolieren können, während Tetrafluordichloräthane nicht vorhanden waren. Das läßt sich so erklären, daß Cl· und F· natürlich auch mit dem Silizium reagieren, wobei das Fluor- bevorzugt vor dem Chlor-Radikal abgefangen wird. Dieses stand dadurch nicht so ausreichend zur Verfügung, daß Tetrafluoräthan gebildet werden konnte.

Das 1,1-Dichlordifluoräthylen und das Tetrachloräthylen kann man sich schließlich aus dem 1,1,1,3-Tetrachlordifluoräthan durch Dechlorierung bzw. Defluorierung entstanden denken. Eine Disproportionierung des $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ nach



scheidet aus, weil Dichlortetrafluoräthan nicht nachgewiesen werden konnte. Um die Voraussetzungen zur Reaktion der organischen Radikale mit dem Silizium zu verbessern, wurden die Umsetzungen von C_2ClF_3 und $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ mit Silizium-Kupfer-Gemischen unter Rühren wiederholt. Bei der Umset-

zung der FeSi/Cu-Gemische mit $C_2Cl_3F_3$ traten die bisher gefundenen Chlorfluorkarbone mit Ausnahme des Chlortrifluoräthylens nur ganz verschwindend auf. Dagegen wurde nunmehr eine Substanz (Kp.: 76—77°C) gefunden, die Kohlenstoff, Silizium und hydrolysierbares Chlor enthielt, und die deutlich Brom addierte. Gaschromatographisch und analytisch wurde bestätigt, daß es sich um Trifluorvinyltrichlorsilan handelte. Gleichzeitig erhielt man aber in beträchtlichen Ausbeuten auch das wertvolle, als Ausgangsmaterial für viele hitze- und chemikalienbeständige Harze und Elastomere dienende Chlortrifluoräthylen. Diese Art der Darstellung des C_2ClF_3 hat den Vorteil, daß bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen das billige, vier Chloratome aufnehmende, Silizium zur Dechlorierung benutzt werden kann. Das auftretende Siliziumtetrachlorid ist technisch gleichfalls verwendbar.

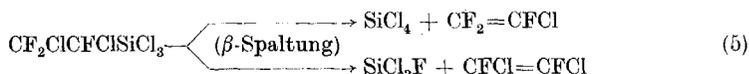
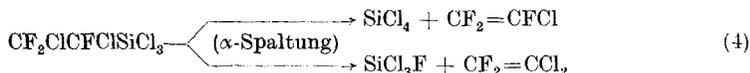
Beim Einsatz von C_2ClF_3 begann die Reaktion mit dem Silizium-Kupfer-Gemisch bei etwa 300°C. Ab 350°C trat allerdings z. T. schon sehr starke Zersetzung des Ausgangsmaterials ein. In dem sehr kleinen oberhalb 20°C siedenden Anteil des Ofenkondensates, der durch Destillieren schwer aufzutrennen war, konnten gaschromatographisch 1,1,2-Trichlortrifluoräthan, Siliziumchlorid und Trifluorvinyltrichlorsilan bestimmt werden. Dichlorhexafluorocyclobutan (s. o.) wurde nicht nachgewiesen.

Zur Ergänzung wurde 1,1,2-Trichlortrifluoräthan nur mit Kupfer bei 200—400°C umgesetzt. Es trat bereits bei 200°C mit steigender Temperatur zunehmende Dechlorierung unter Bildung von Chlortrifluoräthylen ein. Die Zersetzung des 1,1,2-Trichlortrifluoräthans blieb dagegen ziemlich konstant. Die von COUPER und Mitarbeitern¹²⁾ erwähnten über 200°C siedenden Kondensationsprodukte, die bei der Umsetzung von Kupferbronze mit 1,1,2-Trichlortrifluoräthan in Ausbeuten von ungefähr 50% auftreten sollen, wurden von uns nicht gefunden.

Bei der Umsetzung von 1,1,2-Trichlortrifluoräthan mit Silizium allein finden unter milden Temperaturbedingungen zwei Reaktionen, direkte Synthese und Dechlorierung, gleichzeitig statt. Die Einleitung der ersten erfolgt wahrscheinlich durch Angriff der bevorzugt vorhandenen Chlor- und der entsprechend den niedrigen Temperaturen in geringerem Ausmaß gebildeten Fluor-Radikale auf die am Rande des Siliziumgitters gelegenen Atome, ohne diese sofort aus ihrem Kristallverband herauszulösen. Zur gleichen Zeit treffen einzelne aus 1,1,2-Trichlortrifluoräthan nach (1) gebildete Radikale, z. B. $CF_2Cl-\dot{C}FCl$, $CFCl_2-\dot{C}F_2$ oder $\dot{C}FCl-\dot{C}F_2$ auf unbesetzte oder teilhalogenierte Siliziumatome und vereinigen sich mit ihnen. Aus dem letzten entsteht $CF_2=CFCl$, das zur direkten Synthese nicht mehr fähig ist, wie aus den Versuchen zur Umsetzung von $CF_2=CFCl$ mit Silizium-Kupfer-

¹²⁾ M. COUPER u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. **39**, 346 (1947).

Gemischen hervorgeht. Die Dechlorierung nach (1) verursacht einen Überschuß an Chlor-Radikalen. Er vermindert die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Angriffe von $\text{CF}_2\text{Cl}-\dot{\text{C}}\text{FCl}$ oder $\text{CFCl}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ auf Siliziumatome. Di- oder monofunktionelle Chlorsilane wurden nicht gebildet. Aus den nach (1) entstandenen Radikalen mit teilhalogenierten Siliziumatomen können $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{SiCl}_3$ bzw. $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{SiCl}_3$ hervorgehen. Eine Dechlorierung des ersten ergäbe schließlich das gefundene Trifluorvinyltrichlorsilan. Die beiden oben genannten Verbindungen können jedoch auch α - bzw. β -Spaltungen erleiden^{13) 14)}.



Ähnliche Spaltungen könnte das $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{SiCl}_3$ eingehen. Da im Reaktionsprodukt weder $\text{CF}_2\text{ClCFClSiCl}_3$ noch $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{SiCl}_3$ nachgewiesen, jedoch neben SiFCl_3 auch $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ gefunden wurden, kann man das Auftreten von α - bzw. β -Spaltungen als wahrscheinlich ansehen.

Keine dieser Reaktionen, auch nicht die Bildung von Trifluorvinyltrichlorsilan nach der Direkten Synthese, beherrscht den Ablauf der Umsetzung von 1,1,2-Trifluortrichloräthan mit Silizium-Kupfer-Gemischen, so daß darauf verzichtet wurde, Ausbeuten in Prozenten anzugeben.

Versuchsteil

1. Darstellung von Trifluorvinyltrichlorsilan nach dem Kondensationsverfahren

Trichlorsilan und Chlortrifluoräthylen wurden durch ein auf 470–490°C erhitztes Glasrohr von 1 m Länge und einem Durchmesser von etwa 20 mm geleitet.

Als Hauptprodukt erhielten wir dabei neben Siliziumtetrachlorid das Trifluorvinyltrichlorsilan. Sdp.₇₆₀ 77–78°C

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3\text{Si}$ (215,5) ber.: $\text{Cl}_{(h)}$ 49,37; Br-Zahl 0,742;
gef.: $\text{Cl}_{(h)}$ 49,0; Br-Zahl 0,737.

h = hydrolysierbar

2. Umsetzung von Chlortrifluoräthylen mit Si/Cu-Gemisch ohne Rührung

In einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von 1 m Länge und 20 mm Durchmesser wurde über ein Gemisch aus 80 g 94proz. Silizium und 20 g pulverisiertem Zementkupfer bei 450 bis 600°C Chlortrifluoräthylen (0,12 bis 0,2 Mol/Std.) geleitet. In Tabelle 1 sind die Analysenwerte der isolierten Hauptbestandteile angegeben. Da es sich nur um Vorversuche handelte, wurden die Substanzen nicht besonders gereinigt.

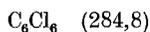
¹³⁾ R. N. HASZELDINE u. J. C. YOUNG, Proc. chem. Soc. [London] (1959) 394.

¹⁴⁾ W. I. BEVAN, R. N. HASZELDINE u. J. C. YOUNG, Chem. and. Ind. (1961) 789.

Tabelle 1

Sdp. ₇₆₀	C		Cl		F		Mol.-Gew.		Verbindung
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
1 47,5	12,82	13,5	56,76	55,1	30,42	30,4	187,4	186	C ₂ Cl ₃ F ₃
2 56—57	—	—	83,49	82,9	—	—	169,9	—	SiCl ₄
3 60	20,62	20,0	30,44	30,4	48,94	47,3	233,0	235	CF ₂ —CFCl CF ₂ —CFCl

Die bei höheren Temperaturen am Ausgang des Reaktionsrohres auftretenden nadel-förmigen Kristalle enthielten kein Silizium, lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung und ließen sich leicht sublimieren. Sie bestanden aus Hexachlorbenzol



ber.: C 25,30; Cl 74,70;

gef.: C 25,3; Cl 72,5; Mol.-Gew. 282.

3. Umsetzung von 1,1,2-Trichlortrifluoräthan mit Si/Cu-Gemisch ohne Rührung

Das unter 2. beschriebene Rohr wurde bei drei Versuchsreihen je mit 150 g 94proz. Silizium, mit 0, 50 und 125 g Kupferpulver gefüllt. Zwischen 250—450°C wurden 4 Mol 1,1,2-Trichlortrifluoräthylen (~0,2 Mol/Std.) über das ruhende Kontaktgemisch geleitet. Tabelle 2 gibt die Substanzen wieder, die aus den über 20°C siedenden Reaktionsprodukten isoliert wurden.

Tabelle 2

Sdp. ₇₆₀ (°C)	C		Cl		F		Mol.-Gew.		Verbindung
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
1 56—57	—	—	83,49	82,7	—	—	169,9	—	SiCl ₄
2 70,5—71	16,08	16,1	71,20	71,3	12,72	13,8	149,4	153	C ₂ Cl ₃ F
3 92	11,78	12,0	69,58	71,3	18,64	16,9	203,8	207	C ₂ Cl ₄ F ₂
4 119—120	14,48	14,8	85,52	86,0	—	—	165,8	172	C ₂ Cl ₄

Die unter 20°C siedenden Fraktionen mit den Sdp.₇₆₀ -28 bis -25°C und +12 bis +20°C wurden bei -76°C mit n-Butylalkohol behandelt, anschließend erwärmt und die nicht umgesetzten Halogenalkenyle in Brom aufgefangen.

Es konnten so folgende Verbindungen isoliert werden:

aus Fraktion 1: Di-n-butoxydifluorsilan Sdp.₆ 54—55°C

Dibrommonochlortrifluoräthan Sdp.₇₆₀ 92°C

aus Fraktion 2: Tri-n-butoxyfluorsilan Sdp.₆ 108°C

Dibromdichloridfluoräthan Sdp.₇₆₀ 120°C

In Tabelle 3 ist die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (Mol) angegeben. Die Bestimmung erfolgte gaschromatographisch.

Tabelle 3
Versuchsreihe a) Si:Cu = 100:0

Temp.	SiCl ₂ F ₂	C ₂ ClF ₃	SiCl ₃ F	C ₂ Cl ₂ F ₂	C ₂ Cl ₃ F ₃	SiCl ₄	C ₂ Cl ₃ F	C ₂ Cl ₄ F ₂	C ₂ Cl ₄
250 °C	Bei 250 °C trat ohne Kupferzusatz keine Umsetzung ein								
350 °C	0,196	0,141	0,118	0,611	1,321	0,073	0,169	0,061	0,101
450 °C	0,180	0,078	0,084	0,433	0,537	0,111	0,405	0,104	1,191

Versuchsreihe b) Si:Cu = 75:25

Temp.	SiCl ₂ F ₂	C ₂ ClF ₃	SiCl ₃ F	C ₂ Cl ₂ F ₂	C ₂ Cl ₃ F ₃	SiCl ₄	C ₂ Cl ₃ F	C ₂ Cl ₄ F ₂	C ₂ Cl ₄
250 °C	0,111	0,485	0,172	0,047	1,668	0,570	0,017	0,012	—
350 °C	0,521	0,146	0,416	0,458	0,625	0,386	0,151	0,051	0,027
450 °C	0,763	0,188	0,492	0,082	0,306	0,223	0,104	0,131	0,186

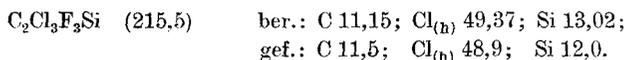
Versuchsreihe c) Si:Cu = 50:50

Temp.	SiCl ₂ F ₂	C ₂ ClF ₃	SiCl ₃ F	C ₂ Cl ₂ F ₂	C ₂ Cl ₃ F ₃	SiCl ₄	C ₂ Cl ₃ F	C ₂ Cl ₄ F ₂	C ₂ Cl ₄
250 °C	0,167	0,680	0,161	0,274	0,945	0,925	0,048	0,030	—
350 °C	0,525	0,236	0,283	0,188	1,205	0,328	0,055	0,024	—
450 °C	0,536	0,128	0,343	0,197	0,841	0,275	0,117	0,105	0,016

4. Umsetzung von 1,1,2-Trichlortrifluoräthan mit Si/Cu-Gemisch unter Rührung

Das verwendete eiserne Rohr mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 80 cm war mit einer Rührwelle versehen und wurde von außen elektrisch beheizt. Wir beschickten es bei der einen mit einem Gemisch aus 75 Teilen Silizium und 25 Teilen Kupfer, bei der anderen Versuchsreihe mit 50 Teilen Silizium und 50 Teilen Kupfer. Jedesmal wurden 4 Mol C₂Cl₃F₃ mit einer Geschwindigkeit von 0,18 bis 0,2 Mol/Std. übergeleitet. Es erwies sich als vorteilhaft, die Gemische vor jedem Versuch im Stickstoffstrom ~ 5 Stdn. lang auf 500—550 °C vorzuerhitzen.

Aus den Reaktionsprodukten wurde u. a. eine bei 76—77 °C siedende Substanz abgetrennt, die elementaranalytisch und gaschromatographisch als Trifluorvinyltrichlorsilan gekennzeichnet werden konnte.



(Die Reinheit der Substanz betrug nach gaschromatographischer Bestimmung 93,4%.)

Eine Zusammenstellung der in den Reaktionsprodukten aufgetretenen Substanzen in Molen ist in Tabelle 4 wiedergegebenen

5. Umsetzung von Chlortrifluoräthylen mit Si/Cu-Gemisch unter Rührung

Wir verwendeten das unter 4. beschriebene mit einem Silizium-Kupfer-Gemisch (50:50) gefüllte Rohr. Bei 350—450 °C wurden jeweils 4 Mol C₂ClF₃ durchgeleitet.

Die Ergebnisse in Molen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Es sind auch die an Silizium gebundenen Mengen Fluor und Chlor mit angegeben, die in den Abgasen mit Methylalkohol und Natronlauge bestimmt wurden. Sie unterstreichen die bei dieser Versuchsreihe auftretende starke Zersetzung.

Tabelle 4
Si:Cu = 75:25

Versuchsreihe d)

Temp.	SiCl ₂ F ₂	C ₂ ClF ₃	SiCl ₃ F	C ₂ Cl ₂ F ₂	C ₂ Cl ₃ F ₃	SiCl ₄	C ₂ Cl ₃ F	C ₂ Cl ₃ F ₃ Si	C ₂ Cl ₄ F ₂	C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₃ F ₃ (zersetzt)*
200 °C	0,094	0,901	0,118	0,022	2,450	0,248	—	0,284	0,007	0,004	0,30
250 °C	0,228	1,111	0,188	0,132	0,634	0,380	—	0,426	0,022	0,051	0,74
300 °C	0,265	2,077	0,108	0,141	0,283	0,885	—	0,634	0,022	0,008	0,79
350 °C	0,048	1,040	0,432	0,238	0,145	0,715	—	0,460	0,016	0,005	1,67
400 °C	0,088	1,080	0,632	0,563	0,161	0,587	Spur	0,119	0,004	—	1,50

Versuchsreihe e)

Si:Cu = 50:50

Temp.	SiCl ₂ F ₂	C ₂ ClF ₃	SiCl ₃ F	C ₂ Cl ₂ F ₂	C ₂ Cl ₃ F ₃	SiCl ₄	C ₂ Cl ₃ F	C ₂ Cl ₃ F ₃ Si	C ₂ Cl ₄ F ₂	C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₃ F ₃ (zersetzt)*
200 °C	Spur	0,830	—	0,018	1,495	0,132	—	0,212	—	—	0,43
250 °C	0,023	1,088	—	0,014	1,076	0,428	—	0,726	0,010	0,011	0,42
300 °C	0,044	2,110	0,272	0,015	0,532	0,570	—	0,563	0,077	—	0,85
350 °C	0,038	1,635	0,239	0,065	0,167	0,767	—	0,600	—	—	0,98

* C₂Cl₃F₃(zersetzt) wurde aus der im Ofenrückstand abgeschiedenen Menge Kohlenstoff errechnet.

Tabelle 5

Temp. °C	In den Abgasen		C_2ClF_3	$C_2Cl_3F_3$	$SiCl_4$	$C_2Cl_3F_3Si$	C_2ClF_3 (zersetzt)*
	hydrolysierb. Fluor	hydrolysierb. Chlor					
300	0,042 F	0,016 Cl	3,575	—	—	—	0,225
350	1,242 F	0,032 Cl	1,863	0,061	0,017	0,034	1,088
400	4,532 F	0,556 Cl	1,115	0,017	0,005	0,029	1,625
450	4,464 F	0,564 Cl	1,407	0,034	0,006	0,035	2,070

* C_2ClF_3 (zersetzt) wurde aus dem im Ofenrückstand enthaltenen Kohlenstoff errechnet.

6. Umsetzung von 1,1,2-Trichlortrifluoräthan mit Kupferpulver

Verwendung fanden einmal ein Glasrohr von 1 m Länge und 20 mm Durchmesser, zum anderen ein Eisenrohr mit Rührwelle von 80 cm Länge und 50 mm Durchmesser. Beide wurden mit dem bei der direkten Synthese verwendeten Kupferpulver gefüllt und 1,1,2-Trichlortrifluoräthan darüber geleitet. Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich neben nicht umgesetztem $C_2Cl_3F_3$ vor allem Chlortrifluoräthylen isolieren.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 6 zusammengefaßt:

Tabelle 6

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
Einsatz $C_2Cl_3F_3$ (Mol)	2	2	2	4	4
°C	200	250	300	350	400
Rohr-Durchmesser	20 mm	20 mm	20 mm	50 mm	50 mm
Rohrmaterial	Glas	Glas	Glas	Eisen	Eisen
Reaktionsprodukte (Mol)					
C_2ClF_3	0,066	0,102	0,114	0,354	0,809
$C_2Cl_3F_3$	1,450	1,448	1,193	2,315	1,992
$C_2Cl_3F_3$ (zersetzt)*	0,111	0,193	0,155	0,238	0,210

* $C_2Cl_3F_3$ (zersetzt) wurde aus dem im Reaktionsrohr abgeschiedenen Kohlenstoff errechnet.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1963.