

Fluorierungen organischer Verbindungen mit Chlortrifluorid. V<sup>1)</sup>

## Einwirkung von Chlortrifluorid auf Vinylfluorid in der Gasphase<sup>2)</sup>

Von B. CORNILS, G. STÖCKELMANN und G. SCHIEMANN

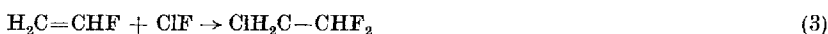
Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Vinylfluorid wurde zwischen 70 und 125°C mit  $\text{ClF}_3$  in zwei verschiedenen Reaktoren in der Gasphase umgesetzt. Dabei erfolgten Additionen der  $\text{ClF}_3$ -Bruchstücke  $\text{ClF}$ ,  $\text{F}_2$  und  $\text{Cl}_2$  an die Doppelbindung des Vinylfluorids und anschließende Substitutionen.  $\text{ClF}$  wurde nur nach MARKOWNIKOW addiert.

Der Vergleich der Reaktoren wurde durch die Chlorierung von Vinylfluorid mit elementarem Chlor vervollständigt.

Im Anschluß an Untersuchungen über die Einwirkung von Chlortrifluorid auf Äthylen in der Gasphase<sup>3)</sup> sollte die Reaktion zwischen Vinylfluorid und  $\text{ClF}_3$  untersucht werden. Da sich Chlortrifluorid ungesättigten Verbindungen gegenüber nach den Gln. (1) und (2) wie ein Gemisch aus  $\text{ClF}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{F}_2$  verhält, war als Hauptreaktionsschritt die Anlagerung von  $\text{ClF}$  an die Doppelbindung des Vinylfluorids nach (3) und (4) zu erwarten:



Dabei sollte im Sinne der MARKOWNIKOW-Regel gemäß (3) die Verbindung  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$  entstehen; falls die Addition nicht nach dieser Regel erfolgt, jedoch auch  $\text{FH}_2\text{C}-\text{CHClF}$  nach Gl. (4). Die letztere Verbindung war schon bei der Umsetzung von  $\text{ClF}_3$  mit Äthylen<sup>3)</sup> vermutet worden. Sie ist in der

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: B. CORNILS, R. ECKERMAN u. G. SCHIEMANN, Chem. Ber. **99**, 172 (1966).

<sup>2)</sup> G. STÖCKELMANN, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Hannover, 1966.

<sup>3)</sup> G. SCHIEMANN u. B. CORNILS, Chem. Ber. **98**, 3418 (1965).

Literatur noch nicht beschrieben. Sowohl MARKOWNIKOW- als auch Anti-MARKOWNIKOW-Additionen sind bei der Anlagerung von Halogenfluoriden an Doppelbindungen beobachtet worden<sup>4) 5) 6)</sup>.

### Zu den gewählten Reaktionsbedingungen

Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen konnte auf die Erfahrungen bei der Umsetzung von Äthylen mit  $\text{ClF}_3$  zurückgegriffen werden. So wurde die Umsetzung im Temperaturbereich zwischen  $75^\circ$  und  $125^\circ$  vorgenommen. Die Reaktionsteilnehmer Vinylfluorid und  $\text{ClF}_3$  wurden vor dem Einbringen in den Reaktor mit jeweils der gleichen Menge Stickstoff verdünnt. Das Verhältnis von Chlortrifluorid zu Vinylfluorid zu Stickstoff wurde von 1:1:12 bis 1:3:12 variiert, da sich gezeigt hat, daß zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an Additionsprodukten ein großer Unterschuß an  $\text{ClF}_3$  von Vorteil ist<sup>3) 7)</sup>. Die Umsetzung wurde sowohl in dem bereits bei Äthylen bewährten Reaktor (I), als auch in einem neu von R. ECKERMANN entwickelten (II)<sup>8)</sup> vorgenommen (vgl. Versuchsteil).

### Ergebnisse

Tab. 1 zeigt die im Reaktionsgemisch gaschromatographisch nachgewiesenen Verbindungen. Die gaschromatographischen Peaks sind dabei mit römischen Ziffern bezeichnet, die einzelnen Verbindungen mit arabischen. Die letzteren sind die gleichen wie die in der Mitteilung II dieser Reihe<sup>3)</sup> verwendeten. In dieser Mitteilung neu auftretende Verbindungen wurden in der Reihenfolge des Gaschromatogramms mit A oder B bezeichnet. Gleiche Verbindungen tragen also gleiche arabische Ziffern. Die letzten Spalten der Tab. 1 geben als Analysenbeispiele die Ausbeuten der Versuche 1, 3 und 7 an.

Außer den identifizierten Verbindungen wurden noch 10 andere Peaks gefunden, die zusammen jedoch nicht mehr als 4–5% der Gesamtmenge ausmachten. Die durch Addition der  $\text{ClF}_3$ -Bruchstücke  $\text{ClF}$ ,  $\text{F}_2$  und  $\text{Cl}_2$  an die Vinylfluoriddoppelbindung entstandenen Verbindungen (8), (4) und (14) wurden sämtlich nachgewiesen.

<sup>4)</sup> R. D. CHAMBERS, W. K. R. MUSGRAVE u. J. SAVORY, Proc. Chem. Soc. [London] **1961**, 113.

<sup>5)</sup> J. H. SIMONS u. T. J. BRICE, (Minnesota Mining & Manufg. Co.), USP 2.614.131 (1952), Chem. Abstr. **47**, 8770c (1953).

<sup>6)</sup> M. HAUPTSCHHEIN, M. BRAID u. H. FAINBERG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2495 (1961); **83**, 2383 (1961).

<sup>7)</sup> J. D. CALFEE, N. FUKUHARA u. L. A. BIGELOW, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3552 (1939).

<sup>8)</sup> R. ECKERMANN, Dissertation, Techn. Hochschule Hannover, 1967. Vgl. Vortrag G. SCHIEMANN, Z. Chem. **6**, 113 (1966).

Tabelle 1  
 Im Reaktionsgemisch gaschromatisch nachgewiesene  
 Verbindungen

Verbindung	Peak-Nr.	Verbindung Nr.	% -Gehalt in Versuch Nr.		
			1	3	7
Luft	I	1	—	—	—
CO <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	II	2	} 0,8	} 1,6	—
H <sub>2</sub> C=CHF	III	3			
FH <sub>2</sub> C—CHF <sub>2</sub>	IV	4	11,9	16,3	—
	V	5	wenig	—	—
F <sub>2</sub> CIC—CCIF <sub>2</sub>	VI	5 A	} 1,3	0,7	—
	VII	5 B		1,9	—
F <sub>2</sub> HC—CHCIF	VIII	6	27,4	27,3	—
	IX	7	—	0,4	—
ClH <sub>2</sub> C—CHF <sub>2</sub>	} X	8	} 48,8	} 41,6	—
Cl <sub>2</sub> HC—CH <sub>2</sub> F		8 A			—
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>x</sub> (?)		8 B			—
FCl <sub>2</sub> C—CHF <sub>2</sub>	XI	9	wenig	2,4	—
	XII	10 A	—	wenig	—
	XIII	10 B	—	0,9	—
ClH <sub>2</sub> C—CCIF <sub>2</sub>	XIV	11 A	} 2,0	0,4	—
	XV	11 B		0,6	—
Cl <sub>2</sub> HC—CHF <sub>2</sub>	XVI	12	3,7	3,5	—
	XVII	13 A	wenig	—	—
ClH <sub>2</sub> C—CHCIF	XVIII	14	1,7	1,0	94,0
	XIX	15 A	—	0,2	—
F <sub>2</sub> HC—CCl <sub>3</sub>	XX	16 B	0,3	0,2	—
CCl <sub>4</sub> <sup>10)</sup>	XXI	17	wenig	0,8	—
CCH <sub>2</sub> C—CCl <sub>2</sub> F	XXII	18	0,2	0,2	0,5
FCl <sub>2</sub> C—CCl <sub>2</sub> F	XXIII	19	0,2	0,2	—
Cl <sub>2</sub> HC—CHCIF	XXIV	20	0,2	wenig	—
	XXV	21	wenig	wenig	—
Cl <sub>2</sub> HC—CCl <sub>2</sub> F	XXVI	24	—	—	0,4
Cl <sub>3</sub> C—CCl <sub>2</sub> F	XXVII	28 A	—	—	0,4

Die in der Mitteilung II dieser Reihe ausgesprochene Vermutung, daß die dem Peak VIII entsprechende Verbindung dem Anti-MARKOWNIKOW-Produkt FH<sub>2</sub>C—CHCIF entspräche, konnte nicht bestätigt werden. Die im Peak VIII enthaltene Verbindung ist 1,1,2-Trifluor-2-chloräthan, F<sub>2</sub>HC—CHCIF (6). Das Anti-MARKOWNIKOW-Produkt konnte nicht gefunden werden, es ist auch nicht in dem Peak X enthalten, das die MARKOWNIKOW-Verbindung enthält. Das Peak X aus den Versuchen 1 bis 6 wurde gaschromatographisch-präparativ abgetrennt und im NMR-Spektrum untersucht.

<sup>9)</sup> Aus der Kältemischung der Vorlage.

<sup>10)</sup> Aus der Sperrflüssigkeit des ClF<sub>3</sub>-Strömungsmessers.

Das Spektrum läßt als Hauptbestandteil mit etwa 80% die Verbindung  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$  (8) erkennen, die durch MARKOWNIKOW-Addition von  $\text{ClF}$  an  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$  entsteht. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt Abb. 1.

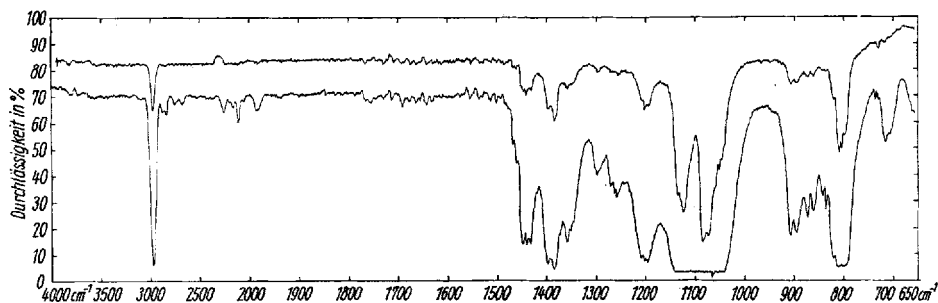
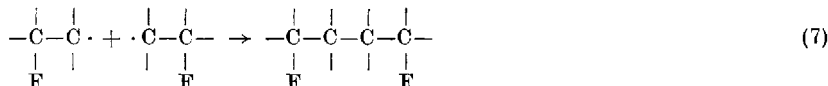
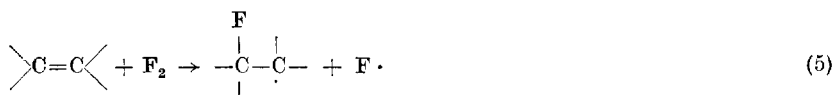


Abb. 1. IR-Spektrum von  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$  (Prisma  $\text{NaCl}$ , Gasküvette 10 cm)

Mit etwa 15% ist im Peak X die Verbindung  $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{F}$  (8A) enthalten. Das NMR-Spektrum zeigt neben diesen Verbindungen noch Signale, die auf eine Verbindung hindeuten, die vier Kohlenstoffatome in linearer Bindung, drei Protonen (von denen zwei verschiedenartig gebunden sind) und drei Fluoratome enthält. Das Auftreten eines solchen Butanderivates steht im Einklang mit Befunden von MILLER und Mitarb.<sup>11)12)13)</sup>, nach denen bei Fluorierungen von Olefinen niedrigere Polymere der eingesetzten ungesättigten Verbindungen wie folgt entstehen können:



Auf welche Weise  $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{F}$  gebildet wird, ist noch unsicher. Der an sich naheliegende Weg durch Addition von  $\text{HCl}$  an Vinylfluorid entsprechend

<sup>11)</sup> W. T. MILLER, R. L. EHRENFELD, J. M. PHELAN, M. PROBER u. S. K. REED, *Ind. Engng. Chem.* **39**, 401 (1947).

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

<sup>13)</sup> W. T. MILLER, A. C. CURRIE, G. FULLER and T. O. STOFFER, *Preprints of the 2<sup>nd</sup> Int. Symp. on Fluorine Chem.*, Estes Park, Colo., 1962, pag. 178.

Gl. (8) und Weiterchlorierung nach Gl. (9) konnte nicht bestätigt werden:



Unter den vorliegenden Bedingungen wurde kein HCl an Vinylfluorid addiert<sup>14)</sup> und kein  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$  im Reaktionsgemisch nachgewiesen.

Bei der Variation der Versuchsbedingungen konnten die bei der Umsetzung von Äthylen mit Chlortrifluorid gewonnenen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt werden<sup>3)</sup>, was den Ausbeutenverlauf der Additionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur und des Verhältnisses der Reaktionspartner zueinander betrifft. Dies zeigt Tab. 2.

Tabelle 2  
Ausbeuten in % des Gesamtreaktionsgemisches bei Änderung der Versuchsbedingungen

Versuch Nr.	2	3	4	5	6
$\text{FH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$ (4)	25,5	16,3	22,3	6,2	8,8
$\text{F}_2\text{HC}-\text{CHClF}$ (6)	25,6	27,3	26,5	17,9	20,6
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{F}$ (8A)	42,6	41,6	41,5	17,0	33,6
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$ (8)					
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$ (12)	1,7	3,5	2,5	7,7	6,9
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$ (14)	1,0	1,0	22,1	3,6	2,8

Den Einfluß der verschiedenen Reaktortypen bei gleichen Reaktionsbedingungen zeigt Tab. 1. Der Versuch 1 gibt die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches eines Versuches im Reaktor I wieder, der Versuch 3 die eines unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuches im Reaktor II. Die Ausbeuten unterscheiden sich im wesentlichen nur bei den Verbindungen  $\text{FH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$  (4),  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$  (8) und  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$  (14), also bei den Additionsprodukten von  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{Cl}_2$  an Vinylfluorid. Erstaunlich ist, daß im Reaktor II von diesen Additionsprodukten nur  $\text{FH}_2\text{C}-\text{CHF}_2$  in größerer Ausbeute als im Reaktor I erhalten wird; der Reaktor II erhöht also trotz der verminderten Rezirkulation der Reaktionsgase die Ausbeuten an den Additionsprodukten nicht. Andererseits unterbleibt dadurch die schnelle Vermischung der Reaktionspartner mit bereits abregiertem Reaktorinhalt, wodurch die Temperatur steigt. In Übereinstimmung damit stiegen die Temperaturen in der Reaktionszone bei einer Wandtemperatur von 100 °C im Reaktor II um fast 200 °C, während sie im Reaktor I 117 °C nicht

<sup>14)</sup> B. CORNILS u. G. SCHIEMANN, unveröffentlicht.

überschritten<sup>3)15)</sup>. Das Temperaturprofil des Reaktors II während des Versuches 3 zeigt Abb. 2.

Der Vorteil des Reaktors II macht sich erst dann bemerkbar, wenn es gelingt, die Reaktorinnentemperatur niedrig zu halten. In diesem Fall werden durch den Fortfall der Rezirkulationsvorgänge des Reaktors I hohe Aus-

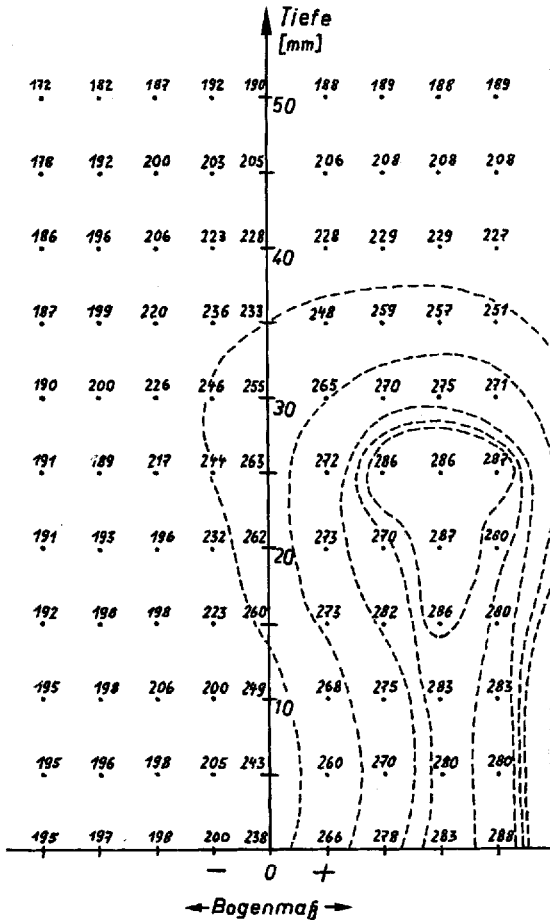


Abb. 2. Temperaturprofil des Reaktors II während des Versuches 3. Wandtemperatur 100 °C. Gestrichelt umrandet: Gebiete etwa gleicher Temperaturerhöhungen

beuten an den Additionsverbindungen neben nur geringfügiger Substitution erhalten. Dies zeigt der Versuch 7, bei dem Vinylfluorid unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen 1 bis 6 mit elementarem Chlor umgesetzt wurde. Die Ausbeuten dieses Versuches zeigt ebenfalls Tab. 1. Neben

<sup>15)</sup> K. BROMME, B. CORNILS, D. FRITZE u. G. SCHIEMANN, Chem.-Ing.-Techn. **37**, 843 (1965).

dem Additionsprodukt  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CHClF}$  (14) wurden nur geringe Mengen an Substitutionsverbindungen erhalten, wobei Peak X hierbei nur die Verbindung 8 A enthält.

### Beschreibung der Versuche

Die Versuchsanordnung und der Reaktor I wurden bereits in den Mitteilungen II und III dieser Reihe beschrieben<sup>3) 15)</sup>. Den Reaktor II zeigt die Abb. 3; dort sind auch die wichtigsten Maße angegeben. Er war aus Edelstahl (DEW Remanitstahl 1880) hergestellt. Der Reaktorkopf hatte einen Öffnungswinkel von  $14^\circ$ , die zur Eindüsung des  $\text{ClF}_3$ /Stickstoff-Gemisches dienende Monelkapillare einen lichten Durchmesser von 1 mm. Die Unsymmetrie des Temperaturprofils in Abb. 2 kam durch einen Riß in dieser Monelkapillare zustande und war nicht konstruktionsbedingt.

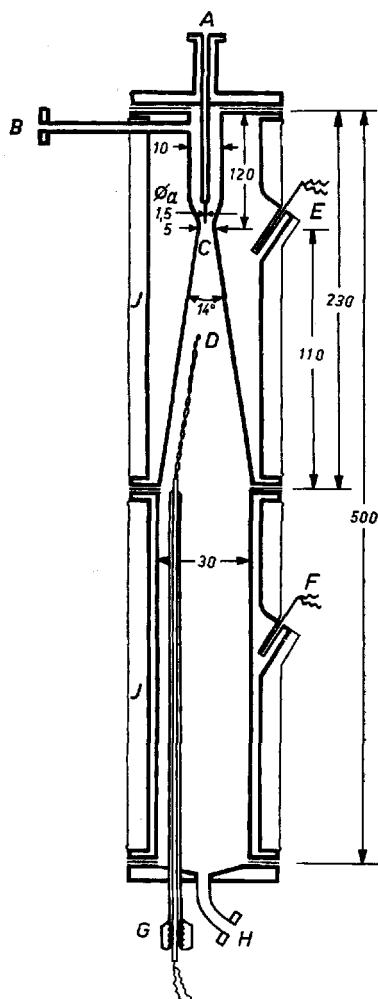


Abb. 3. Reaktor II. A:  $\text{ClF}_3/\text{N}_2$ -Einlaß; B: Vinylfluorid/ $\text{N}_2$ -Einlaß; C: Reaktorkopf, Öffnungswinkel  $14^\circ$ ; D: Thermoelement zur Aufnahme des Temperaturprofils (Abb. 2); E, F: Thermoelemente zur Regelung der Wandtemperaturen; G: Führung des Thermoelementes D; H: Auslaß der Reaktionsprodukte; J: Elektrischer Heizmantel

Nach Verlassen des Reaktors (Abb. 3) wurden die Reaktionsgase durch einen mit NaF-Stücken gefüllten HF-Absorber geleitet<sup>3)</sup>. Danach wurde das Reaktionsgemisch in zwei nacheinander angeordneten Kühlern bei  $-25^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}$  und bei  $-78^{\circ}$  kondensiert.

Die Reaktionsbedingungen der Versuche 1–7 sind in Tab. 3 zusammengestellt:

Tabelle 3  
Reaktionsbedingungen

Reaktortyp Versuchs-Nr.	I		II				
	1	2	3	4	5	6	7
Reaktorwand- temperatur $^{\circ}\text{C}$	100	70	100	125	100		100
$\text{ClF}_3$ l/h	2,8		1,8		3,8	2,6	—
Vinylfluorid l/h	$\sim 6$		5,4		3,7	5,0	4,4
Stickstoff l/h	33,6		22,4		22,4		22,4
Chlor l/h	—		—		—		3,0
$\text{ClF}_3$ : Vinylfluorid: $\text{N}_2$	1:2:12		1:3:12		1:1:12	1:2:12	2:3:12
Durchsatz Mol/h	$\sim 0,38$				$\sim 0,33$		
Ausbeuten g/h	—	7,6	6,1	6,3	10,8	9,7	10,4

Zur Durchführung der gaschromatographischen Analysen wurde ein Fraktometer 116 E der Firma Perkin Elmer & Co. mit Wärmeleitfähigkeitszelle als Detektor verwendet. Dazu wurde das Reaktionsgemisch undestilliert eingesetzt. Als stationäre Phasen haben sich besonders 28,5% Silikonöl Bayer M 1000 auf Chromosorb oder 15% Bis-[2-äthylhexyl]-sebacinat auf Chromosorb bewährt. Die Analysenbedingungen waren: Temperatur  $80^{\circ}\text{C}$ , Säulenlänge 4 m, Säulennendurchmesser 0,4 cm, Trägergas Wasserstoff 4,2 l/h an der Siliconöl-, 10,2 l/h an der Sebacinatsäule.

Zur gaschromatographisch-präparativen Trennung wurde das Reaktionsgemisch über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne destilliert und die einzelnen Fraktionen unter folgenden Bedingungen gaschromatographisch getrennt: Stationäre Phase: 20% Silikonöl Bayer M 100 auf Sterchamol 0,5–0,7 mm, Trägergas: 6 l/h Wasserstoff, Temperatur:  $50^{\circ}\text{C}$ , Säulenlänge: 8 m, Säulendurchmesser (innen/außen): 7,5/10 mm.

Der Chlor- und Fluorgehalt der gaschromatographisch-präparativ erhaltenen Fraktionen wurde nach Aufschluß in der Wurzschnittbombe bestimmt, und zwar das Chlor nach VOLHARD, das Fluor nach SEEL<sup>16)</sup>.

Für die Unterstützung der Arbeiten danken wir der Kalichemie AG, insbesondere Herrn Dr. Dr. Ing. e. h. W. HEYDER, für die Überlassung von Chlortrifluorid den Farbfabriken Bayer AG und Herrn Direktor Dr. JONAS. Für Hilfe bei den Analysen danken wir Herrn Dipl.-Chem. R. ECKERMANN, für die NMR-Spektren Herrn Dr. UFFMANN vom Institut für Organische Chemie (Direktor Prof. THEILACKER) der Technischen Hochschule Hannover.

<sup>16)</sup> F. SEEL, Angew. Chem. 76, 532 (1964).

Hannover, Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1966.