

DIE EINWIRKUNG VON CHLORTRIFLUORID
AUF VINYLCHLORID IN DER GASPHASE¹⁾

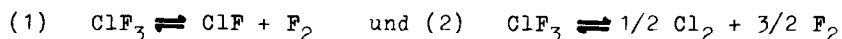
B. Cornils, B.R. Altmann²⁾, G. Schiemann

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Received 13 March 1967)

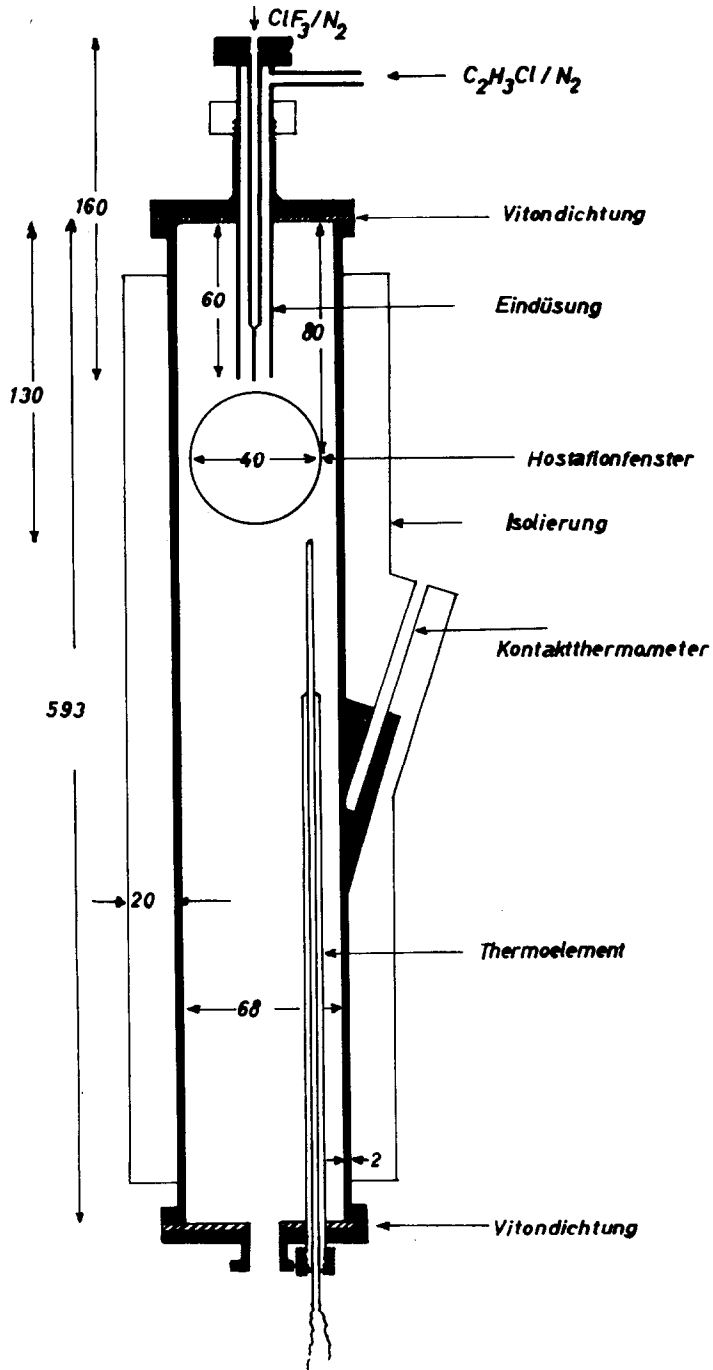
Im Anschluß an Untersuchungen über die Umsetzung von Chlortrifluorid mit Äthylen³⁾ und Vinylfluorid⁴⁾ wurde die Einwirkung von ClF_3 auf Vinylchlorid untersucht. Dazu wurden Vinylchlorid (3,0 l/h) und Chlortrifluorid (1,5 l/h) getrennt mit Stickstoff als Inertgas (zusammen 18 l/h) gemischt und einem bereits früher beschriebenen Düsenreaktor³⁾ zur Reaktion gebracht (ABB.). Dieses Verhältnis von ClF_3 zu Vinylchlorid zu Stickstoff wie 1:2:12 hat sich bereits bei der Umsetzung von Äthylen oder Vinylfluorid mit ClF_3 zur Erzielung maximaler Ausbeuten bewährt. Im Laufe der Untersuchungen wurden sowohl die Reaktionstemperatur als auch der Durchmesser der zur Eindüsung des ClF_3/N_2 -Gemisches dienenden Düse geändert.

Die Reaktionsprodukte passierten nach Verlassen des Reaktors einen HF-Absorber, wurden bei -78°C kondensiert und gaschromatographisch analysiert (Perkin-Elmer Fraktometer 116, stationäre Phasen 28,5 % Silikonöl Bayer M 1000 oder 15 % Diäthylhexylsebacinat, beide auf 60/80 mesh Chromosorb, Trägergas 10,2 (8,4) l/h Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen zwischen 46 und 125°C). Die Ergebnisse der Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 100°C und bei Änderung des Düsendurchmessers von 0,3 bis 2,0 mm zeigt TAB. 1. Entsprechend den Dissoziationsgleichgewichten des Chlortrifluorids



wurden im Reaktionsgemisch die Produkte der Addition der Bruchstücke ClF und Cl_2 an die Doppelbindung des Vinylchlorids, $\text{ClFHC-CH}_2\text{Cl}$ und $\text{Cl}_2\text{HC-CH}_2\text{Cl}$, nachgewiesen. Dabei wird ClF wie bei der Umsetzung mit Vinylfluorid⁴⁾ und wie bei der Addition anderer Halogenfluoride⁶⁾⁷⁾⁸⁾ nur nach Markownikow addiert. Das Additionsprodukt von F_2 an Vinylchlorid, die bisher nicht beschriebene Verbin-

Abb. Reaktor



Made in mm

dung $\text{FH}_2\text{C}-\text{CHClF}$, konnte nicht aufgefunden werden.

TABELLE 1

Umsetzung von Chlortrifluorid mit Vinylchlorid bei einer Reaktionstemperatur von 100°C und Änderung des Düsendurchmessers. Ausbeute in % des Gesamtreaktionsgemisches

Versuchs-Nr.			3	4	5	6
GC-Peak Nr.	Verbindung	Verbdg. Nr.*)	Düsendurchmesser [mm]			
			0,3	0,5	0,8	2,0
I	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{F}$	4	0,2	0,3	0,2	-
II			-	-	0,1	-
III			0,3	0,2	0,1	0,1
IV			-	0,2	0,2	-
V	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CHFCl}$	6	4,9	1,5	2,1	0,8
VI	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{Cl}$	8	10,6	23,8	28,0	0,8
VII	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CFCl}_2$	9	-	1,8	3,1	0,7
VIII			0,9	1,1	0,9	36,2
IX			2,4	1,3	3,2	12,4
X			2,0	1,3	-	-
XI	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$ und $\text{ClFHC}-\text{CHFCl}$	12/12A	12,3	14,0	16,3	8,7
XII	$\text{ClFHC}-\text{CH}_2\text{Cl}$	14	45,3	39,0	24,9	6,8
XIII			1,7	-	-	-
XIV	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CCl}_3$	16B	1,0	2,2	4,6	6,9
XV			-	-	-	2,7
XVI	$\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CH}_2\text{Cl}$	18	0,9	2,0	3,2	1,5
XVII			0,3	0,4	-	3,4
XVIII	$\text{ClF}_2\text{C}-\text{CCl}_3$	19A	0,3	0,4	0,9	2,7
XIX	$\text{ClFHC}-\text{CHCl}_2$	20	4,1	7,3	7,5	5,0
XX	$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{Cl}$	22	12,0	4,9	2,1	4,3
XXI	$\text{ClFHC}-\text{CCl}_3$	24	0,1	0,5	2,0	1,2
XXII	$\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CHCl}_2$	24A	0,4	0,3	0,3	0,1
XXIII	$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$	28	0,3	0,1	0,4	0,2
Temperaturerhöhung der Reaktionszone in $^\circ\text{C}$ während der Umsetzung			8	14	15	8
Ausbeute [g/h]			3,05	10,63	9,46	0,48

*) Über die Bezeichnung der Fluorchloräthane vergl. bei l.c. 3)4)

Das gaschromatographische Peak V enthielt neben F_2HC-CH_2Cl auch das unumgesetzte Vinylchlorid, dessen Gehalt durch gaschromatographische Auftrennung an Diäthylhexylsebacinat bestimmt und bei der Berechnung der Ausbeuten berücksichtigt wurde. Im Peak II waren $F_2HC-CHCl_2$ (12) und $ClFHC-CH_2Cl$ (14) enthalten, die nicht getrennt werden konnten.

Die neben den Additionsverbindungen 14 und 22 im Reaktionsgemisch enthaltenen Verbindungen entstanden durch Umsetzung von $ClFHC-CH_2Cl$ oder Cl_2HC-CH_2Cl mit ClF , F_2 oder Cl_2 unter Substitution von Wasserstoff durch Chlor oder Fluor und von Chlor durch Fluor, wie dies bereits früher beobachtet wurde ³⁾⁴⁾. Den Ausbeutenverlauf einiger Verbindungen bei Änderung der Versuchstemperatur zeigt TAB. 2 :

TAB. 2

Zusammensetzung der Reaktionsgemische bei Änderung der Reaktionstemperatur (Düsendurchmesser 0,5 mm), Ausbeute in % des Gesamtreaktionsgemisches

Versuchs-Nr.		11	12	13	14
Verbindung	Verbdg. Nr. *)	Ausbeuten in % bei			
		110°	140°	170°	200°
$ClFHC-CH_2Cl$	14	47,6	41,0	38,4	33,2
Cl_2HC-CH_2Cl	22	3,3	7,0	11,2	16,7
$F_2HC-CCl_3$	16B	1,4	1,8	2,3	2,6
ClF_2C-CCl_3	19A	wenig	0,1	0,2	0,6
$F_2HC-CHCl_2$	12	11,2	16,3	15,0	14,7

Aus TAB. 2 geht hervor, daß wie bei der Umsetzung von Chlortrifluorid mit Äthylen ³⁾ mit steigender Reaktionstemperatur der Gehalt der Reaktionsgemische an Additionsprodukten von ClF an die Doppelbindung absinkt. Anders als dort steigt bei der Umsetzung von Vinylchlorid mit Chlortrifluorid jedoch die Ausbeute des Chloradditionsproduktes. Dies deutet auf Konkurrenzreaktionen der einzelnen Bestandteile des ClF_3 (ClF , F_2 und Cl_2) hin, wie sie auch von Stöckelmann beobachtet wurden ⁴⁾.

Die Mengen der Substitutionsprodukte nahmen dagegen mit steigender Reaktionstemperatur zu; der Anstieg der Anteile der höherhalogenierten Substitutionsverbindungen wie $F_2HC-CCl_3$ oder ClF_2C-CCl_3 dauert bei 200 °C noch an, während

das Ausbeutenmaximum der Substitutionsverbindungen mit mittlerem Halogengehalt, z.B. $F_2HC-CHCl_2$ (12), bei einer Reaktionstemperatur von $200^\circ C$ bereits überschritten ist. Auch dies steht in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen 3)4).

Die in TAB. 1 angegebenen Ausbeuten sinken mit zunehmendem Düsendurchmesser stark ab; bei Versuch 6 war wegen des großen Düsendurchmessers von 2,0 mm die Vermischung der Reaktanden derart schlecht, daß während des Versuches eine starke Rußabscheidung und eine auffallende Verschiebung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beobachtet wurde. Die Deutung dieser Erscheinungen und die Erklärung der sich bei den verschiedenen Versuchen einstellenden Temperaturdifferenzen zwischen Reaktorwand und Reaktionszone wird in einer späteren Mitt. 5) gegeben.

-
- 1) Mitt. VII der Reihe über Umsetzungen mit Chlortrifluorid; Mitt. VI B. Cornils, B. Striefler, G. Schiemann, Z.anorg.allg.Chem. 1967, im Druck
 - 2) Diplomarbeit B.R. Altmann, Hannover 1967
 - 3) G. Schiemann, B. Cornils, Chem. Ber. 98, 3418 (1965)
 - 4) B. Cornils, G. Stöckelmann, G. Schiemann, J.prakt.Chem. [4] (1967), im Druck
 - 5) B. Cornils, B.R. Altmann, G. Schiemann, verfahrenstechnik, 1 (1967), im Druck
 - 6) R.D. Chambers, W.K.R. Musgrave, J. Savory, Proc.Chem.Soc. [London] 1961, 113
 - 7) J.H. Simons und T.J. Brice (übertragen auf Minnesota, Minig and Manufg.Co) USP 2 614 131 (1952), C.A. 47, 8770 (1953)
 - 8) M. Hauptschein, M. Braid, H. Fainberg, J.Amer.chem.Soc. 83, 2495 (1961) und J.Amer.chem.Soc. 81, 2383 (1961)