

## Dismutierungs- und Isomerisierungsreaktionen an C–Cl–F-Verbindungen

Von L. KOLDITZ, G. KAUSCHKA und W. SCHMIDT

Berlin, Sektion Chemie der Humboldt-Universität

**Inhaltsübersicht.** Es werden die Ergebnisse von heterogenen Dismutierungs- und Isomerisierungsuntersuchungen der Verbindungsklasse  $C_2Cl_{6-n}F_n$  ( $n = 1$  bis  $5$ ) mitgeteilt, wobei vornehmlich die Vorgänge an Chromoxid- und Aluminiumfluorid-Katalysatoren betrachtet werden. Aus den Ergebnissen werden Reaktionsmechanismen abgeleitet. Die Bedingungen sind so gewählt, daß thermische Zersetzungen das Reaktionsergebnis nicht beeinflussen. Untersuchungen über die thermische Beständigkeit der Verbindungen werden angegeben.

### Dismutation and Isomerization Reactions of C–Cl–F Compounds

**Abstract.** Results of dismutation and isomerization reactions of the compounds  $C_2Cl_{6-n}F_n$  ( $n = 1$  to  $5$ ) are shown. Chromium oxides and aluminium fluoride are used as catalysts in heterogeneous reactions. Reaction mechanisms are formulated. Under the applied conditions no thermal decompositions occur. Thermal stability of the compounds is described.

#### A. Allgemeiner Teil

##### 1. Einleitung

Die industrielle Produktion der als Kältemittel, Spray-Treibmittel, Speziallösungsmittel, Feuerlöschmittel und als Zwischenprodukte für Fluorpolymere verwendeten Kohlenstoff-Chlor-Fluor-Verbindungen ( $CCl_2F_2$ ,  $C_2Cl_3F_3$ ,  $CHClF_2$  usw.) gelingt auf dem Wege eines Chlor-Fluor-Austauschs an entsprechenden Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen als Ausgangssubstanzen. In der Regel wird HF als fluorliefernde Verbindung eingesetzt. Die Reaktion



bedarf einer katalytischen Beschleunigung. Als Katalysatoren wurden für eine Reaktion in homogener Phase gemischte Antimon(V)-Halogenide, besonders  $SbF_3Cl_2$ , eingesetzt. Über den Mechanismus dieser Reaktionen haben wir bereits berichtet [1].

Der Nachteil dieser Katalysatoren besteht darin, daß sie von Verunreinigungen des Fluorwasserstoffs, vor allem  $SO_2$  und  $H_2O$  reduziert und hydrolysiert werden [2], wobei feste Substanzen entstehen, die mit den Ausgangsverbindungen und den Reaktionsprodukten flüchtig sind und so zu Verstopfungen im Reaktorsystem Anlaß geben. Die Reaktionstemperatur darf unter Normalbedingungen  $80^\circ C$  nicht übersteigen, weil sonst Chlorabspaltung eintritt und ebenfalls reduzierte Sb-halogenide gebildet werden. Durch Erhöhung des Chlorderdruckes kann dieser Abspaltung begegnet werden, die

Reaktionstemperatur läßt sich geringfügig steigern, aber auch dann sind höhere Fluorierungsgrade bei den schwerer reagierenden Verbindungen der C<sub>2</sub>-Reihe in ökonomischen Ausbeuten nicht erreichbar.

Die für Antimonkatalysatoren aufgezeigten Nachteile treten bei heterogenen katalytischen Reaktionen nicht auf, in denen die gasförmigen Austauschpartner im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 400°C an einer festen Katalysatoroberfläche zur Umsetzung gebracht werden. Die Katalysatoren sind über lange Zeiträume belastbar, die Raum-Zeit-Ausbeute ist höher als im Antimonverfahren, und es können Bedingungen gefunden werden, unter denen bestimmte Isomere in praktisch reiner Form entstehen.

Bei den an Katalysatoren ablaufenden Reaktionen sind grundsätzlich drei Typen zu unterscheiden

I. Die zur Erhöhung des Fluorierungsgrades führende Cl—F-Austauschreaktion, z. B.  $\text{CCl}_3\text{F} + \text{HF} \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{HCl}$ .

II. Die Dismutierungs- bzw. Konmutierungsreaktion, z. B.  $2 \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$

III. Die Isomerisierungsreaktion, z. B.  $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2 \rightarrow \text{CCl}_3-\text{CF}_3$ .

Bei allen heterogenen katalytischen Reaktionen im System fest-gasförmig laufen neben der gewünschten Austauschreaktion vom Typ I die Reaktionstypen II und III gleichzeitig ab, so daß sich zur Interpretation der Austauschergebnisse eine gesonderte Betrachtung der Dismutierungs- und Isomerisierungsvorgänge notwendig macht, was der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

## 2. Thermodynamische und kinetische Betrachtungen

Die C—F-Bindung hat eine um über 30 kcal/Mol höhere Bindungsenergie als die C—Cl-Bindung. Sie ist abhängig von den übrigen Substituenten am Kohlenstoff. PATRICK [3] gibt die in Tab. 1 aufgeführten Bindungsenergien an, für die Reihe  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{CF}_4$  gelten nach dem gleichen Autor ähnliche Werte. Den Werten von PATRICK sind die von uns [4] berechneten Werte in der Tabelle gegenübergestellt.

Tabelle 1 Energien von C—F-Bindungen in kcal/mol, A nach PATRICK, B von uns berechnete Werte

Substanz	A	B
$\text{CCl}_3\text{F}$	109,3	113,3
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	111,5	114,6
$\text{CClF}_3$	115,5	116,1

Die Energien von C—Cl- bzw. C—Br-Bindungen ändern sich dagegen nicht in so starkem Maße; auch wenn verschiedene Fluorliganden am Kohlenstoff gebunden sind, kann mit praktisch konstanten Werten von 78 bzw. 66 kcal/Mol gerechnet werden. Die freien Reaktionsenthalpien liegen so, daß bei einem

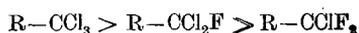
Cl—F-Austausch immer die Bildung der C—F-Bindung bevorzugt ist. Eine ausführliche thermodynamische Abschätzung der Cl—F-Austauschreaktionen ist in unserer Arbeit [4] enthalten.

Die Austauschreaktion (Typ I, s. o.) verläuft immer nur in der angegebenen Richtung, dies gilt sowohl für die heterogene Katalyse als auch für die Anwendung von Antimonkatalysatoren in homogenen Systemen. Die Reaktion



ist z. B. nicht umkehrbar [1]. Bei Dismutierungs- und Isomerisierungsreaktionen liegen andere Verhältnisse vor, die weiter unten beschrieben werden.

Aus der thermodynamischen Betrachtung folgt für die Verbindungen der C<sub>2</sub>-Reihe, daß die Bildung der asymmetrischen Isomeren begünstigt ist vor der Bildung der symmetrischen Verbindungen, also CClF<sub>2</sub>—CCl<sub>3</sub> vor CCl<sub>2</sub>F—CCl<sub>2</sub>F. Doch die zahlreichen experimentellen Ergebnisse zeigen, daß vor allem bei den höher fluorierten Verbindungen die Bildung der asymmetrischen Isomeren kinetisch gehemmt ist. Es tritt eine deutliche Abstufung der Reaktivität der Chloratome in der Reihenfolge



ein. Der Einfluß von R = —CCl<sub>3-n</sub>F<sub>n</sub> ist zwar vorhanden, aber doch nach den experimentellen Ergebnissen von sekundärer Bedeutung. Die Ursache für die Abstufung der Reaktivität oder für die unterschiedlichen Aktivierungsenergien des Cl—F-Austauschs bei den genannten Gruppen liegt in erster Linie bei den Halogensubstituenten am Reaktions-C-Atom, die nicht ausgetauscht werden. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß bei R = Cl die Reaktivität wesentlich heraufgesetzt wird. Alle Verbindungen der C<sub>1</sub>-Reihe sind unter milderen Bedingungen herstellbar oder mit weniger aktiven Katalysatoren als Verbindungen der C<sub>2</sub>-Reihe, also solchen mit C—C-Bindung.

### 3. Pyrolytische Reaktionen der C—Cl—F-Verbindungen

Bei der Untersuchung von Dismutierungs- und Isomerisierungsreaktionen würden thermische Zersetzungen und Dehalogenierungen das Reaktionsergebnis verfälschen. Wir haben uns daher zunächst mit der thermischen Beständigkeit der C<sub>2</sub>-Verbindungen beschäftigt, weil in diesem Falle die Gefahr von Zersetzungsreaktionen wegen der höheren Reaktionstemperatur als bei C<sub>1</sub>-Verbindungen besonders groß ist.

An den Katalysatoren traten in keinem Falle im Arbeitsbereich bis 450°C Kohlenstoffabscheidungen auf, auch konnten keine C<sub>1</sub>-Spaltprodukte unter diesen Bedingungen im Gasgemisch nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse stimmen überein mit Versuchen der thermischen Spaltung von C<sub>2</sub>-Verbindungen in einem Quarzströmungsrohr, bei denen die Substrate jeweils mit einer Geschwindigkeit von 1—5 l Gas/h durch eine Heizstrecke von 20 cm Länge geleitet und die Produkte gaschromatographisch analysiert wurden. Die thermische Zersetzung tritt auch unter diesen Bedingungen merklich erst bei 500°C ein, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Aus Tab. 2 folgt, daß die thermische Beständigkeit der Verbindungen in der angegebenen Reihenfolge ansteigt. Die letzte Verbindung C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub> zeigte im Gaschromatogramm nach Behandlung bei 550°C keine Zersetzungsprodukte.

Tabelle 2 Thermische Zersetzung von C-Cl-F-Verbindungen im Quarzrohr

Substanz	Temperatur	Zersetzungsanteil	Spaltprodukte
CCl <sub>2</sub> F—CCl <sub>2</sub> F	500°C	5%	CCl <sub>3</sub> F, CCl <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
	550°C	25%	15% CCl <sub>3</sub> F, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , wenig CClF <sub>3</sub> 5% C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> , wenig C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F 5% C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , Spuren Cl <sub>2</sub> , SiF <sub>4</sub>
CCl <sub>2</sub> F—CClF <sub>2</sub>	500°C	1%	CCl <sub>3</sub> F, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	550°C	10%	5% CCl <sub>3</sub> F, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 3% C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub> Rest C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub> , SiF <sub>4</sub>
CClF <sub>2</sub> —CClF <sub>2</sub>	550°C	0%	
	630°C	20%	10% CCl <sub>3</sub> F <sub>2</sub> , CClF <sub>3</sub> , wenig CCl <sub>3</sub> F 5% C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl, C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Rest C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub> , SiF <sub>4</sub>

Auf Grund der Pyrolyseversuche haben wir als obere Temperaturgrenze für die Untersuchung der Umlagerung von C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 400°C und für C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 450°C eingehalten. Damit ist eine genügende Sicherheit gegeben, daß die Ergebnisse nicht durch thermische Zersetzungen verfälscht werden, auch wenn am Katalysator die Pyrolyse bei etwas niedrigeren Temperaturen eintreten sollte als im leeren Rohr. Eine merkliche Pyrolyse würde sich nach den Ergebnissen der Tabelle vor allem im Auftreten von C<sub>1</sub>-Verbindungen bemerkbar machen.

#### 4. Die Katalysatoren

Dismutierungsreaktionen treten bei C<sub>1</sub>-Verbindungen leichter ein als bei C<sub>2</sub>-Verbindungen. Auf diese Reaktivitätsabstufung wurde bereits in Abschn. 2 hingewiesen. Die C<sub>1</sub>-Verbindungen wurden deshalb in dieser Hinsicht bisher mehr untersucht als die C<sub>2</sub>-Verbindungen. Wir haben vorrangig die C<sub>2</sub>-Verbindungen untersucht, weil dabei die Anforderungen an die Katalysatoren deutlicher hervortreten und außerdem gleichzeitig die Isomerisierung studiert werden kann.

Im fest/flüssigen System sind an AlCl<sub>3</sub> oder AlBr<sub>3</sub> als Katalysator Isomerisierungsreaktionen von Verbindungen der C<sub>2</sub>-Reihe beschrieben [5–9], wobei in diesen Arbeiten jedoch nie das Auftreten von Dismutierungsreaktionen beschrieben wird. Wir beobachteten bei entsprechenden Versuchen jedoch auch geringe Mengen an fluorreicheren organischen Produkten im Reaktionsgemisch, die durch Dismutierung entstanden sein dürften (siehe unten). Dismutierungs- und Isomerisierungsreaktionen der C<sub>2</sub>-Verbindungen im System fest/gasförmig sind bisher lediglich in einigen Patenten beschrieben [10–14], wobei der Einfluß der verschiedenen Parameter auf diese Reaktionen nicht studiert wurde.

Wir haben daher diese Reaktionen der verschiedenen C<sub>2</sub>-Verbindungen an Chrom- und Aluminiumverbindungen als Katalysator systematisch untersucht, um dabei Unterschiede der verschiedenen Katalysatoren deutlicher zu zeigen und außerdem die Abhängigkeit der beiden Reaktionen von den verschiedenen Größen wie Temperatur, Kontaktzeit, Katalysatorvorbehandlung usw. festzustellen. Kristalline Cr(III)-Verbindungen wie CrCl<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrF<sub>3</sub> weisen nahezu keine katalytische Aktivität auf. Amorphes Chrom(III)-oxid besitzt hingegen eine wesentlich höhere Aktivität, wobei die Aktivitätssteigerung nicht auf die Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen sein dürfte, da andere oberflächen-

reiche Stoffe wie Aktivkohle oder Oxide (MgO und ZnO), die durch milde thermische Zersetzung der Carbonate erhalten wurden, nur eine sehr geringe katalytische Aktivität zeigen.

Die höchste katalytische Wirksamkeit haben aber solche Chromoxide, deren mittlere Oxydationsstufe wenig über +3 hinausgeht, wie Tab. 3 zeigt. Diese Katalysatoren werden im folgenden als aktiviertes Chromoxid bezeichnet.

Tabelle 3 Dismutierung von  $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ 

Katalysator	T °C	t <sub>k</sub> sec	Umsatz %	F 112	F 113	F 114	Rest
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorph	400	3	2	1	98	1	
(aus Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · aq bei 300°C im N <sub>2</sub> -Strom)	450	3	24	13	76	11	
	475	3	40	20	60	18	[C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , F 111]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3,1</sub> amorph	300	5	55	25	45	26	F 111, C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
(Oxydation von Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · aq bei 300°C mit Luft und anschließend Überleiten von Cl <sub>2</sub> bzw. s-F 113)	350	4	67	24	33	34	F 111, F 115, C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>

Aluminiumverbindungen werden durch Chlorfluoralkane in Aluminiumfluorid umgewandelt. Über die Formierung dieser Aluminiumfluoridkontakte werden wir noch berichten [15]. Wir haben die Dismutierung und Isomerisierung von C<sub>2</sub>-Verbindungen daher nur an AlF<sub>3</sub>-Kontakten untersucht, wobei hier keine so großen Unterschiede in der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen auftreten, wie dies bei den Chromoxiden der Fall ist.

In Tab. 3 benutzen wir die international üblichen Abkürzungen F<sub>xyz</sub>, wobei z die Zahl der F-Atome in der Molekel angibt, y die Zahl der H-Atome +1 und x die Zahl der C-Atome -1. Der Rest sind Chloratome. Die Kontaktzeit ist in der Tabelle als t<sub>k</sub> angegeben.

## 5. Ergebnisse der Dismutierungs- und Isomerisierungsversuche

In Tab. 4—9 werden Ergebnisse von Dismutierungs- und Isomerisierungsversuchen an aktivierten Chromoxid- und an AlF<sub>3</sub>-Katalysatoren dargestellt. Für die C—Cl—F-Verbindungen werden die unter 4 erläuterten Abkürzungen verwendet.

Unter symmetrischen Isomeren, gekennzeichnet durch ein vorgestelltes s, sind diejenigen Verbindungen mit einer weitestgehenden Verteilung der F-Atome auf die beiden C-Atome zu verstehen. Die asymmetrischen Isomeren weisen eine maximale Konzentration der F-Atome an einem C-Atom auf und sind durch as gekennzeichnet. s-F 113 bedeutet also die Verbindung  $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$  und as-F 113 die Verbindung  $\text{CCl}_3-\text{CF}_3$ . Die Werte in Klammern geben immer den prozentualen Anteil des jeweiligen asymmetrischen Isomeren in der entsprechenden Fraktion an. Die reine Verbindung s-F 112 stand uns nicht zur Verfügung, wir haben stets ein Gemisch aus 70% symmetrischen und 30% asymmetrischen Isomeren in diesem Falle eingesetzt, in Tab. 4 als F 112 gekennzeichnet.

Tabelle 4 Dismutierung und Isomerisierung von F 112 an Chromoxid

Verbindung	T °C	t <sub>k</sub> sec	Produktzusammensetzung Mol-%					
			C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	F 111	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	F 112	F 113	F 114
F 112 (70% s + 30% as)	335	15	4	14	1	64 (60)	17 (2)	—
as-F 112	335	15	6	8	4	73 (95)	10 (84)	—
F 112 (70% s + 30% as)	370	9	9	12	5	45 (80)	26 (14)	4
as-F 112	370	9	11	16	4	49 (90)	19 (13)	1

Tabelle 5 Dismutierung und Isomerisierung von F 113 an Chromoxid

Verbindung	T °C	t <sub>k</sub> sec	Produktzusammensetzung Mol-%						
			C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	F 111	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	F 112	F 113	G 114	F 115
s-F 113	300	5	—	1	3	25 (95)	45 (10)	26 (12)	—
s-F 113	350	7,5	1	5	1	31 (95)	28 (28)	33 (21)	1
s-F 113	375	2	—	2	2	14 (95)	55 (8)	26 (17)	1
s-F 113	375	5	2	4	4	20 (95)	28 (48)	40 (17)	4
as-F 113	370	9	—	1	2	1 (>99)	88 (95)	8	—

Tabelle 6 Dismutierung und Isomerisierung von F 114 an Chromoxid-Katalysatoren

Verbindung	T °C	t <sub>k</sub> sec	Produktzusammensetzung Mol-%					Rest
			F 112	F 113	F 114	F 115		
s-F 114	270	8,0	—	3 (30)	93 (5)	4		
s-F 114	365	6,5	4	10 (42)	62 (9)	21	F 111, C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	
s-F 114	420	6,0	4	14 (45)	46 (12)	30	F 111, C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	
as-F 114	370	8	2	13 (90)	45 (>99)	40		

Tabelle 7 Dismutierung und Isomerisierung von F 112 an Aluminiumfluorid

Verbindung	T °C	t <sub>k</sub> sec	Produktzusammensetzung Mol-%					
			C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	F 111	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	F 112	F 113	F 114
F 112 (70% a + 30% as)	325	9	4	10	1	44 (80)	37 (72)	4
F 112 (70% s + 30% as)	380	9	24	22	15	25 (95)	23 (89)	1
as-F 112	380	9	7	10	10	38 (95)	27 (73)	2

Tabelle 8 Dismutierung und Isomerisierung von F 113 an Aluminiumfluorid

Verbindung	T °C	t <sub>k</sub> sec	Produktzusammensetzung Mol-%						
			C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	F 111	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	F 112	F 113	F 114	F 115
s-F 113	350	39	2	4	6	10 (80)	58 (57)	19	1
s-F 113	450	34	3	3	16	7	32 (80)	24 (80)	13
as-F 113	380	24	—	1	2	4	83 (95)	10 (93)	—
as-F 113	440	22	4	5	13	11	45 (85)	17 (80)	6

## 6. Diskussion der Ergebnisse

CALLINGAERT u. Mitarb. [16—21] haben in mehreren Veröffentlichungen gezeigt, daß bei gemischten Verbindungen des Typs MY<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub> (M = Si, Ge, Sn, Pb; X, Y = Cl, Br, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in Gegenwart von Lewis-Säuren intermolekulare Austauschreaktionen eintreten, wobei alle Verbindungen der Reihe im statistischen Gemisch gebildet werden. Das gleiche fanden FORBES u. ANDERSON [22] in den Systemen CCl<sub>4</sub>/CBr<sub>4</sub> und CCl<sub>3</sub>Br/CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> in Gegenwart von Aluminiumchlorid. PETERSON u. PITZER [23] stellten bei Untersuchungen der Dismutierung von CCl<sub>3</sub>F bzw. CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> an AlCl<sub>3</sub> jedoch fest, daß das erreichte Produktgemisch nicht dem statistisch erwarteten Wert entspricht. Sie erhielten in beiden Fällen jeweils CCl<sub>4</sub> und CClF<sub>3</sub> sowie geringe Mengen an CF<sub>4</sub> als Endprodukte. Nach thermodynamischer Berechnung sollte eine vollständige Dismutierung zu CCl<sub>4</sub> und CF<sub>4</sub> eintreten. Die unvollständige Gleichgewichtseinstellung in bezug auf die Bildung von CF<sub>4</sub> führen die Autoren auf eine große kinetische Hemmung beim Austausch des letzten Chloratoms in der Verbindung CClF<sub>3</sub> zurück. Thermodynamische Überlegungen zum Verhalten der C<sub>2</sub>-Verbindungen [4] zeigen ebenfalls, daß im Gleichgewicht eine vollständige Dismutierung zu C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> eintreten sollte. Dies wird, wie die Ergebnisse der Tabellen 4—8 zeigen, nicht erreicht. Eine statistische Produktverteilung ergibt sich bei den C<sub>2</sub>-Verbindungen auch nicht.

Zum Beispiel würden die Werte für statistische Produktverteilung bei s-F 113 folgendermaßen lauten: 1,5% C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, 9,5% F 111, 23,4% F 112, 31,2% F 113, 23,4% F 114, 9,5% F 115, 1,5% C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, vgl. damit die Werte aus Tab. 5, Zeile 1—4.

Das unterschiedliche Verhalten der C—Cl—F-Verbindungen hinsichtlich der Produktverteilung im Vergleich zu den anderen oben genannten Systemen liegt am Unterschied der C—F-Bindungsenergien relativ zu den anderen C-Halogen-Bindungsenergien. Daß der thermodynamische Gleichgewichtszustand bei der Dismutierung der C—Cl—F-Verbindungen nicht erreicht wird, hängt mit der bereits unter 2 genannten Abstufung der Reaktivität der C-Halogengruppierungen zusammen.

Auf die Katalysatoren besonders auch auf die Wirkungsweise verschiedener Oxydationsstufen in den Katalysatoren gehen wir an anderer Stelle ein [15, 24]. Hier soll nur so viel gesagt werden, daß Lewis-Säureeigenschaften allein nicht zur

Erklärung der katalytischen Aktivität herangezogen werden können, da z. B.  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{SbCl}_5$  keine Dismutierung bei s-F 112, ja nicht einmal bei dem leichter reagierenden  $\text{CCl}_3\text{F}$  hervorrufen, wie PROBER [25] fand. Die Verbindung s-F 113 wird durch  $\text{SbCl}_5$  ebenfalls nicht verändert, wie in unserem Arbeitskreis festgestellt wurde. Aus den Ergebnissen in Tab. 4–8 können folgende Schlüsse gezogen werden.

1. Die Dismutierungs- und Isomerisierungsreaktionen laufen stets nebeneinander ab. Wir haben keinen Fall gefunden, in dem nur die eine Reaktionsart verwirklicht war.

2. Die Isomerisierung verläuft bevorzugt in Richtung von den symmetrischen zu den asymmetrischen Isomeren.

3. Die Chromoxidkatalysatoren begünstigen stärker die Dismutierungs-, die Aluminiumfluoridkatalysatoren die Isomerisierungsreaktionen.

4. Die fluorreicheren Verbindungen zeigen eine geringere Reaktionsfähigkeit als die fluorärmeren, was mit der bei Austauschreaktionen festgestellten und bereits im Abschn. 1 genannten Abstufung der Reaktivität der Gruppen  $\text{CCl}_{3-n}\text{F}_n$  übereinstimmt.

5. Die Abstufung der Reaktivität in der Reihenfolge  $\text{R}-\text{CCl}_3 > \text{R}-\text{CCl}_2\text{F} \gg \text{R}-\text{CClF}_2 \gg \text{R}-\text{CF}_3$  bezieht sich sowohl auf die Reaktivität der C–Cl- als auch auf die der C–F-Bindung.

### 6.1. Vorgänge an Chromoxidkatalysatoren

Diese Feststellungen stehen mit der Annahme folgenden Reaktionsschemas am Chromoxidkatalysator in Übereinstimmung: Das Substrat wird an einer Störstelle der Katalysatoroberfläche, die Akzeptoreigenschaften besitzen muß, so angelagert, daß ein Cl-Atom in Wechselwirkung mit dieser Störstelle tritt und

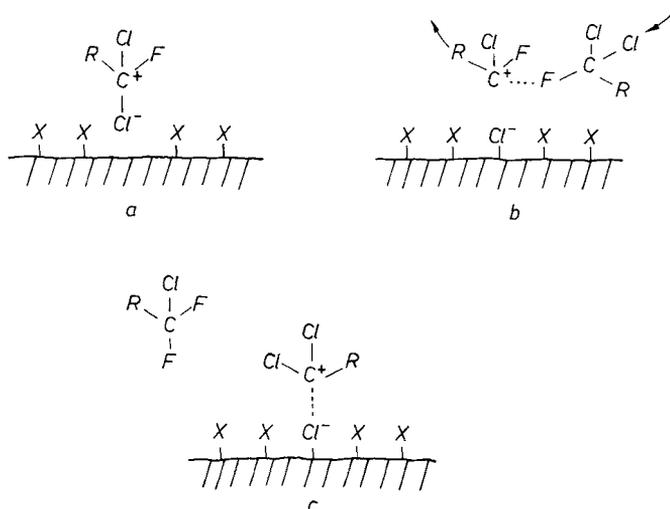
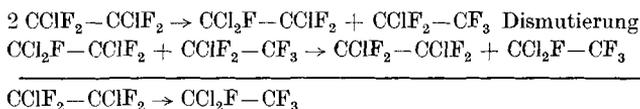


Abb. 1 Reaktionsschema am Katalysator nach dem dimolekularen Mechanismus

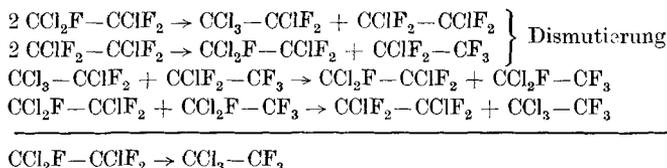
dabei die betreffende C—Cl-Bindung polarisiert wird (Abb. 1a). Das auf diese Weise aktivierte und positivierte C-Atom übernimmt von einer weiteren Substratmolekel ein F<sup>-</sup>-Ion unter gleichzeitiger Lösung der C—Cl-Bindung (Abb. 1b), die fluorabgebende Molekel übernimmt das von der ersten Molekel stammende Cl<sup>-</sup>-Ion auf der Katalysatoroberfläche (Abb. 1c). Nach Desorption dieser Molekel ist die Dismutierungsreaktion abgelaufen und die Störstelle zur nächsten Reaktion wieder frei. Eine solche Reaktion wird um so leichter ablaufen, je weniger Energie aufgewendet werden muß, um den polaren Übergangszustand zu erreichen. Es ist einleuchtend, daß wegen des weichen Chlors der Übergangszustand um so leichter ausgebildet wird, je mehr C—Cl-Bindungen am reagierenden C-Atom vorhanden sind und daß andererseits eine F-Abgabe auch um so leichter möglich ist, je mehr Cl-Atome am F-abgebenden C-Atom gebunden sind.

Da wir wissen, daß Dismutierungs- und Isomerisierungsreaktionen immer nebeneinander ablaufen, läßt sich unter Beachtung der genannten Reaktivitätsabstufung zwanglos die Isomerisierung als Reaktionsfolge formulieren, wobei sich gleichzeitig auch die festgestellte Richtung der Isomerisierung ergibt.

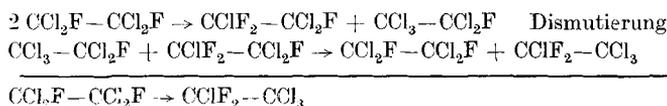
Für die Isomerisierung von s-F 114 zu as-F 114 lautet die Reaktionsfolge



Die Isomerisierung von s-F 113 zu as-F 113 ergibt sich folgendermaßen



Schließlich ist für die Isomerisierung von s-F 112 zu as-F 112 zu formulieren



Diese Reaktionsgleichungen geben die Hauptreaktionen wieder. Die getroffenen Annahmen stimmen mit der Feststellung überein, daß bei Verlängerung der Kontaktzeit unter sonst gleichen Bedingungen der Umsatz steigt und dabei die Menge an gebildeten asymmetrischen Isomeren auf Kosten der symmetrischen zunimmt (vgl. Tab. 5, Zeile 3 und 4). Neben den formulierten Reaktionen treten am Katalysator noch weitere Dismutierungen und Cl<sub>2</sub>-Abspaltungen in untergeordnetem Maße ein, wie die festgestellten geringen Mengen an C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> zeigen. Das im Produktgemisch gefundene C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> entsteht aus s-F 114 durch Chlorabspaltung.

Konmutierungsreaktionen, also die Umkehr der Dismutierung, sind thermodynamisch möglich [4], und treten am Katalysator sinngemäß entsprechend dem

in Abb. 1 dargestellten Reaktionsprinzip ein, wobei aber zu beachten ist, daß sich gebildete  $CF_3$ -Gruppen praktisch nicht mehr an den Reaktionen beteiligen.

## 6.2. Vorgänge an Aluminiumfluoridkatalysatoren

Die für Chromoxidkatalysatoren formulierten Reaktionen laufen auch an Aluminiumfluoridkatalysatoren ab, allerdings in untergeordnetem Maße. Ein Vergleich von Tab. 9, Zeile 2 mit Tab. 6, Zeile 3, zeigt, daß bei Aluminiumfluorid der Gesamtumsatz unter sonst praktisch gleichen Bedingungen geringer ist, aber die Bildung der asymmetrischen Isomeren anteilig höher ist als bei Chromoxidkatalysatoren. Die Isomerisierung wird gegenüber der Dismutierung bevorzugt. Wir nehmen an, daß die Haftfähigkeit der Substrate an Aluminiumfluoridkatalysatoren größer ist als bei Chromoxidkatalysatoren (vgl. dazu [15, 24]) und daß auf diese Weise der in Abb. 2 dargestellte monomolekulare Reaktionsweg die Oberhand gewinnt. Die Wahrscheinlichkeit für die intramolekulare F-Umlagerung an der aktivierten Molekel wird mit steigender Haftfähigkeit der Molekel größer, und die Ausbildung der  $CF_3$ -Gruppe ist erklärbar mit dem damit verbundenen Stabilitätsgewinn (vgl. Tab. 1). Analog ist die Reaktion für die Isomerisierung von s-F 12 zu formulieren. Es ist unwahrscheinlich, daß der höhere Anteil an asymmetrischen Isomeren im Produktgemisch bei der Dismutierung und Isomerisierung von s-F 113 hauptsächlich auf die wesentlich längere Kontaktzeit bei diesen Versuchen im Vergleich zu analogen Umsetzungen an den Chromoxiden zurückzuführen ist

Tabelle 9 Dismutierung von s-F 114 an Aluminiumfluorid

Verbindung	T °C	$t_k$ sec	Produktzusammensetzung Mol-%			
			F 113	F 114	F 115	Rest
s-F 114	375	6	—	100 (4)	—	—
s-F 114	420	8	3 (85)	88 (23)	7	F 112, $C_2F_4$

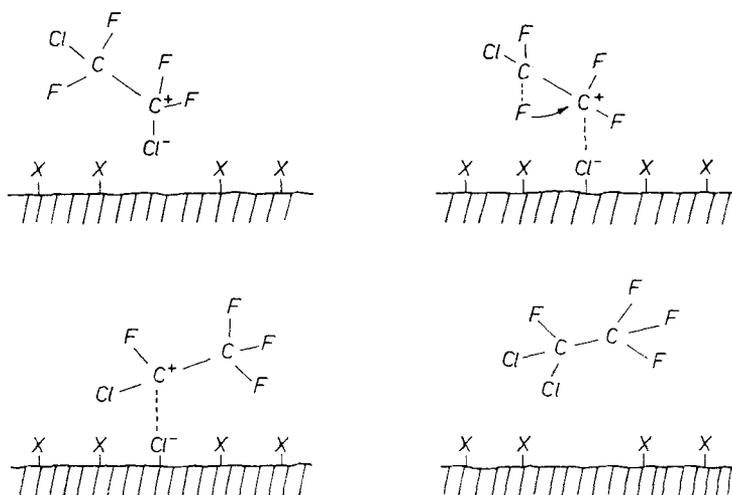


Abb. 2 Reaktionsschema am Katalysator nach dem monomolekularen Mechanismus

(vgl. Tab. 8 und Tab. 3), denn die Reaktionen von F 112 und von F 114 wurden an beiden Katalysatorsystemen mit vergleichbaren Kontaktzeiten durchgeführt, wobei an  $\text{AlF}_3$  stets ein erheblich höherer Anteil an asymmetrischen Isomeren im Produktgemisch auftritt. Bei der Reaktion von  $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$  (s-F 113) führt die Anlagerung der leichter reagierenden  $\text{CCl}_2\text{F}$ -Gruppe zu einem identischen Produkt. Die Isomerisierung kann auf dem hier dargestellten Weg nur ablaufen, wenn die  $\text{CClF}_2$ -Gruppe angelagert wird.

Obwohl wir im System flüssig/fest bei der Isomerisierung von s-F 113 an  $\text{AlCl}_3$  keine systematischen Untersuchungen durchgeführt haben, stützen aber einige Beobachtungen in diesen Systemen auch unsere Annahme. Wir erhielten bei diesen Versuchen neben dem gewünschten Isomerisierungsprodukt  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  stets geringe Mengen (0,5–1%) an  $\text{CF}_3-\text{CFCl}_2$ , das durch eine Dismutierungsreaktion entstanden sein dürfte. Das bedeutet, daß auch bei diesen Systemen ähnliche Verhältnisse in bezug auf die ablaufenden Reaktionen herrschen sollten wie im System gasförmig/fest an  $\text{AlF}_3$ .

## B. Experimenteller Teil

### 1. Aufbau der Apparatur

1.1. Strömungsrohr aus Quarz. Die Dismutierungsreaktionen an den Chromoxidkontakten wurden hauptsächlich im Quarzreaktor untersucht, dessen Aufbau in Abb. 3 dargestellt ist. Der Katalysator befindet sich auf einer Siebplatte in einem senkrecht beheizten Quarzrohr von 25 mm

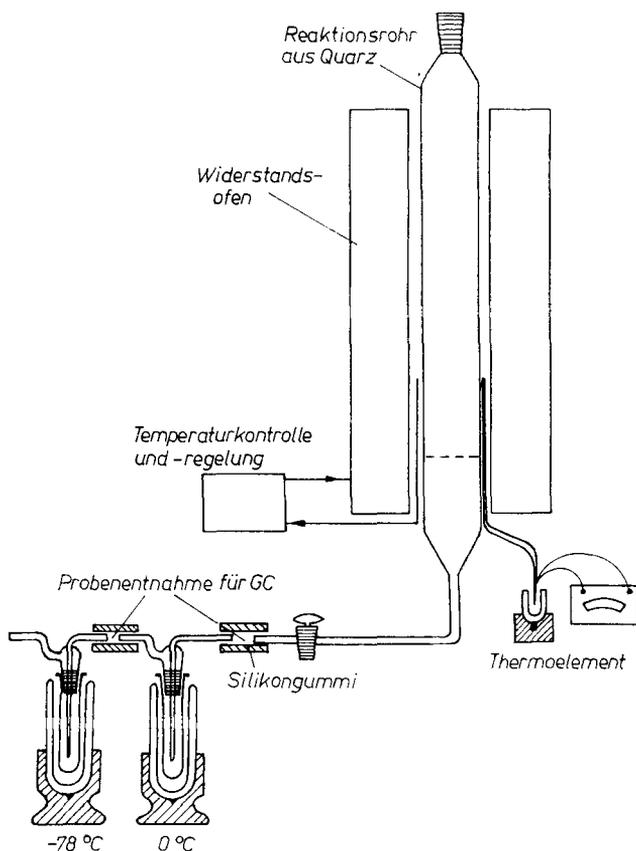


Abb. 3 Strömungsrohr aus Quarz

Durchmesser. Die Temperaturmessung erfolgte entweder außen am Reaktor oder direkt im Kontaktbett mittels eines Thermoelements. Die C—Cl—F-Verbindungen wurden von oben nach unten durch den Reaktor gelcitet, die Reaktionsprodukte wurden in Kühlfallen bei 0°C bzw. —78°C kondensiert. Die Verbindungen F 112 und F 113 wurden mittels einer Schlauchpumpe oder eines durch Synchronmotor betriebenen Spritzensystems dosiert und vor dem Reaktor verdampft. Die F 114-Isomeren wurden als Gas aus einer Stahlflasche entnommen, über ein Nadelventil und einen Strömungsmesser dosiert.

1.2. Nickelreaktor. Im Nickelreaktor (Abb. 4) wurden vornehmlich die Reaktionen an Aluminiumfluoridkatalysatoren untersucht. Der Reaktor hatte einen Innendurchmesser von 40 mm, eine Länge von 75 cm und war auf einer Strecke von 60 cm mit einer elektrischen Heizwicklung versehen. Diese war so angeordnet, daß im mittleren Teil des Reaktors auf einer Strecke von etwa 40 cm eine Temperaturkonstanz von  $\pm 5^\circ\text{C}$  im Temperaturbereich von 300—400°C herrschte.

Zur Temperaturmessung und zur Regelung des Ofens waren in bestimmten Abständen an der Außenseite des Rohres fünf NiCr—Ni-Thermoelemente angebracht, die wahlweise an den zur Regelung benutzten Tastbügelregler angeschlossen werden konnten. Die Temperaturen wurden gleichzeitig auf einem 6-Punkte-Schreiber registriert.

In der Achse des Reaktors war ein Nickelkapillarrohr von 2,5 mm Innendurchmesser angebracht, in dem mit Hilfe eines verschiebbaren Thermoelements die Temperatur in verschiedenen Höhen der

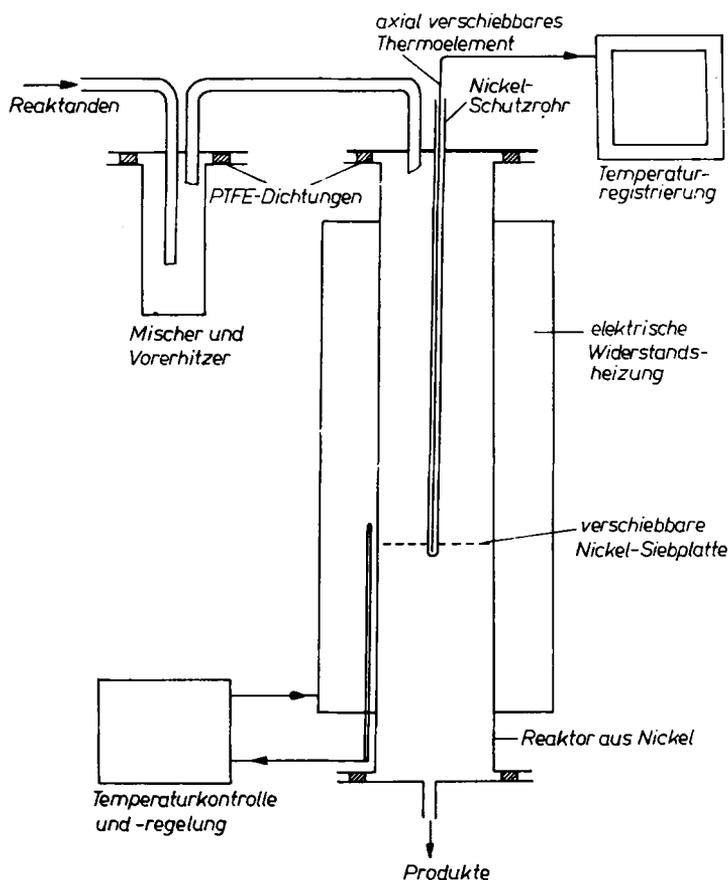


Abb. 4 Nickelreaktor

Kontaktschicht gemessen werden konnte. Diese Temperatur wurde ebenfalls auf dem 6-Punkte-Schreiber registriert und auch jeweils als Reaktionstemperatur angegeben. Der Kontakt befand sich auf einer Nickelsiebplatte, die verschiebbar an dem zentralen Kapillarrohr befestigt war.

Es wurden Siebfraktionen des Kontaktes von 0,1–1,0 mm bzw. 1,0–1,5 mm eingesetzt, die Schütthöhe betrug mindestens 3 cm. Die Gaseinleitung ist mit dem Reaktor durch einen Flansch verbunden; als Dichtung wird eine Teflonscheibe verwendet. Das Gasgemisch wird von oben eingeleitet, um ein Aufwirbeln des Kontaktes und Kanalbildung zu verhindern. Unmittelbar am unteren Ende befindet sich ein Ansatz für den Anschluß der Produktisolierung.

1.3. Produktisolierung. Die Produktisolierung (Kühlfallen) gestattet es, alle flüssigen und gasförmigen Bestandteile quantitativ zu erfassen. Weiterhin ist die Möglichkeit gegeben, zu jedem Zeitpunkt während des Versuchs Proben für die gaschromatographische Identifizierung zu entnehmen.

## 2. Kontakte

Herstellung und Analyse der Kontakte ist in den Arbeiten [15] und [24] beschrieben.

## 3. C—Cl—F-Verbindungen

Die Substanzen F 112 (Isomerenmischung 70% s und 30% as), s-F 113 und s-F 114 wurden uns vom VEB Chemiewerk Nünchritz, Betriebsteil Dohna, zur Verfügung gestellt. Die Produkte wurden vor Verwendung nochmals fraktioniert destilliert. Die Verbindung as-F 112 erhielten wir durch Behandlung des isomeren Gemisches mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlBr}_3$  nach HUDLICKY u. LEJKANOVÁ [9], as-F 113 nach MILLER u. a. [6] mit  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator in einer Reinheit von über 99%. Zur Erhöhung der Ausbeute wurden die Ausgangsprodukte über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, da Feuchtigkeitsspuren die Aktivität der Katalysatoren herabsetzen. Das Isomere as-F 114 wurde durch Cl—F-Austausch mit HF [24] aus  $\text{CF}_3\text{—CCl}_3$  an einem Chromoxidkontakt bei 330°C und anschließend fraktionierter Destillation mit einer Reinheit von 95% hergestellt.

## 4. Gaschromatographische Analyse

Die Produkte aus der ersten Kühlfalle (0°C) wurden als Flüssigkeitsprobe gaschromatographisch analysiert (Säule 2 m × 3 mm; Sterchamol 0,2–0,3 mm mit 10% NM 1-1000 Silikonöl; T = 120°C; 2,5 l  $\text{H}_2$ /h). Die Zusammensetzung der leichtflüchtigen Produkte wurde durch Entnahme von Gasproben nach der ersten Kühlfalle gaschromatographisch bestimmt (Säule 2 m × 3 mm; Poropak Q 80–100 Mesh; T = 180°C; 3 l  $\text{H}_2$ /h).

## 5. Isomerenzusammensetzung

Die Analyse der Zusammensetzung der Isomerenmischung F 112, F 113 und F 114 erfolgte IR-spektroskopisch. Aus dem Produktgemisch wurden zunächst destillativ möglichst reine Fraktionen der genannten Verbindungen abgetrennt. Die Proben wurden dann in evakuierte Gasküvetten (10 cm, lang, KBr-Fenster) gebracht. Durch Vergleich der Intensitäten der charakteristischen Banden im Spektrum des isomeren Gemisches mit den Intensitäten der entsprechenden Banden bei den reinen Komponenten wurde die Zusammensetzung des Isomeren-Gemisches nach dem Grundlinienverfahren bestimmt. Der Druck in den Gasküvetten betrug bei F 112-Gemischen 10 Torr, bei F 113 Gemischen 7 Torr und bei F 114-Gemischen 33 Torr, um die charakteristischen Banden im optimalen Intensitätsbereich zu erhalten. Für die Bestimmung wurden folgende charakteristische Banden herangezogen:

$\text{CFCl}_2\text{—CFCl}_2$ : 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 1150  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CF}_2\text{Cl—CCl}_3$ : 635  $\text{cm}^{-1}$ , 1185  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CF}_2\text{Cl—CFCl}_2$ : 820  $\text{cm}^{-1}$ , (1050  $\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CF}_3\text{—CCl}_3$ : 720  $\text{cm}^{-1}$  (860  $\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CF}_2\text{Cl—CF}_2\text{Cl}$ : 620  $\text{cm}^{-1}$ , (680  $\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CF}_3\text{—CFCl}_2$ : (560  $\text{cm}^{-1}$ ), 740  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Banden, deren Werte in Klammern angegeben sind, können zur Identifizierung der entsprechenden Verbindungen herangezogen werden, sind aber für Intensitätsmessungen nicht so gut geeignet. Inzwischen wurde von uns auch mit Erfolg die Kapillargaschromatographie zur Isomerenanalyse eingesetzt (vgl. [26]).

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf die entsprechenden Teile der Dissertation von G. KAUSCHKA, Humboldt-Universität Berlin 1972, verwiesen.

**Literatur**

- [1] L. KOLDITZ u. S. SCHULTZ, *J. Fluorine Chem.* **5**, 141 (1975).
- [2] M. JATKOWSKI u. H. WITTRICH, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1966.
- [3] C. R. PATRICK, *The Thermochemistry of Organic Fluorine Compounds*, in *Advan. Fluorine Chem.*, Bd. 2, S. 1, Butterworth, London 1961.
- [4] G. KAUSCHKA u. L. KOLDITZ, *Z. Chem.* **16**, 377 (1976).
- [5] W. T. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 993 (1940).
- [6] W. T. MILLER, E. W. FAGER u. H. GRISWALD, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 705 (1950).
- [7] US Pat. 2598411 (1951) W. T. MILLER
- [8] D.B.P. 1039503 (1958) D. GOERRIG; D.B.P. 1668346 Kali-Chemie AG.
- [9] M. HUDLICKY u. J. LEJKANOVA, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **30**, 2491 (1965).
- [10] US Pat. 3087974 (1963) M. HAUPTSCHNEIN u. A. H. FAINBERG.
- [11] D.B.P. 1154797 J. W. CLARK, J. W. HENRY, C. E. RECTENWALD.
- [12] Brit. Pat. 921796 Pennsalt Chemicals Corp.
- [13] Brit. Pat. 649253 Kinetic Chemicals Inc.
- [14] D. A. S. 1568617 O. SCHERER, J. KORINTH.
- [15] L. KOLDITZ, U. CALOV, G. KAUSCHKA u. W. SCHMIDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **434**, 55 (1977).
- [16] G. CALINGAERT u. H. A. BEATTY, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2748 (1939).
- [17] G. CALINGAERT, H. A. BEATTY u. H. R. NEAL, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2755 (1939).
- [18] G. CALINGAERT u. H. SOROOS, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2758 (1939).
- [19] G. CALINGAERT, H. A. BEATTY u. L. HESS, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3300 (1939).
- [20] G. CALINGAERT, H. A. BEATTY u. H. SOROOS, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1099 (1940).
- [21] G. CALINGAERT, H. SOROOS u. H. SHAPIRO, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1104 (1940).
- [22] G. S. FORBES u. H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 931 (1944).
- [23] D. E. PETERSON u. K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.* **61**, 1252 (1957).
- [24] L. KOLDITZ, V. NITZSCHE u. G. HELLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [25] M. PROBER, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4189 (1954).
- [26] G. MICHEAL u. E. EIFLER, *Z. Chem.* **15**, 198 (1975).

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. L. KOLDITZ, Dr. GÜNTHER KAUSCHKA u. Dr. WERNER SCHMIDT, Sektion  
Chemie d. Univ., DDR-104 Berlin, Hessische Str. 1/2