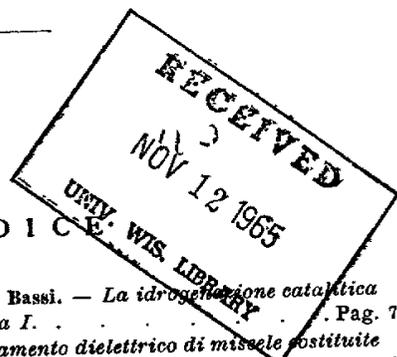


Chem

ANNALI DI CHIMICA



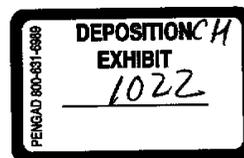
INDICE

- 72. T. Pozzo-Balbi, G. Romano e M. T. Bassi. — *La idrogenazione catalitica della 2-(2-furil)-chinolina. - Nota I.* Pag. 763
- 73. M. Sauesi e R. Riccardi. — *Comportamento dielettrico di miscele costituite dall'acetofenone con ciascuno dei cresoli isomeri* > 777
- 74. G. Porcelli e G. B. Marini-Bettolo. — *Ricerche sulla ficina Gruppi terminali e idrolisi con tripsina e chimotripsina. - Nota II.* > 792
- 75. G. Battaglino, S. Fumasoni e G. Schippa. — *Clorurazione degli acetati della cellulosa con cloruro di tionile e reazione dei prodotti ottenuti con trietilammina* > 802
- 76. G. Tacconi e S. Pietra. — *Derivati indolici. Indolizzazione di alcuni 4-piridilidrazone-1-ossidi* > 810
- 77. A. Bellomo, S. Sergi e O. N. Klug. — *Uso delle armoniche nelle titolazioni in A-F* > 822
- 78. A. Bellomo, S. Sergi e O. N. Klug. — *Misure oscillometriche sulla composizione di sistemi binari* > 832
- 79. C. Runti e A. Colautti. — *Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce. - Nota XIII. Derivati nucleo-sostituiti della dulcina* > 840
- 80. C. Runti e F. Ulian. — *Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce. - Nota XIV. Derivati ureici e tioureici di aminoacidi* > 845
- 81. D. Sianesi e R. Fontanelli. — *Fluoroolefine. - Nota I. Cis e trans 1,2,3,3,3-pentafluoropropilene* > 850
- 82. R. Fontanelli e D. Sianesi. — *Fluoroolefine. - Nota II. Sulle reazioni di alcune olefine fluorurate con reagenti litio-organici* > 862

Segue in 2ª pagina di copertina

ROMA - SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA - VIALE LIEGI, 48 - AGOSTO-SETTEMBRE 1965

SPED. IN ABB. POST. - GRUPPO III



Arkema France
IPR2015-00916
Arkema France v. Honeywell
Exhibit 1029-00001

COMITATO DI REDAZIONE

TOMMASO AJELLO
MARIO BACCAREDDA
G. BATTISTA BONINO
DANIELE BOVET
VINCENZO CAGLIOTTI
GIACOMO COSTA
MARIO COVELLO
FELICE DE CARLI
REMO DE FAZI
GIORDANO GIACOMELLO

MARIO GIORDANI
GIOVANNI MALQUORI
ANGELO MANGIMI
G. B. MARINI BETTOLO
LUIGI MAZZA
MARIO MILONE
LUIGI MUSAJO
GIULIO NATTA
LUIGI PANIZZI
ADOLFO QUILICO
GUIDO SARTORI

DIRETTORE

DOMENICO MAROTTA

-
83. D. Sianesi e R. Fontanelli. — *Fluoroolefine. - Nota III. Ricerche sulla sintesi del 1,1,3,3,3-pentafluoropropilene* Pag. 872
84. F. Bordin, F. Baccichetti e G. Fattori. — *Dialchil-idrazine derivate dalla 2-fenil-piridina* » 882
85. G. Maura e L. Tulli. — *Preparazione di trimeri ciclici di tioaldeidi da trimeri ciclici di aldeidi* » 892
86. W. Marconi, A. Mazzei, S. Cucinella e M. Greco. — *Reazioni di $AlHCl_2O$ (C_2H_5)₂ con sostanze contenenti ossigeno basico* » 897
87. F. Cappellina e A. Speranza. — *Calore di soluzione di Kainite, Schoenite e Langbeinite. - Nota I.* » 911
88. F. Cappellina e S. Millefiori. — *Riduzione dei cationi alcalini in polarografia oscillografica* » 926
89. G. Palazzo e L. Balocchi. — *Derivati mesoionici con un anello piridico condensato: 3-oxo-s-triazolo[4,3-a]piridine sostituite in posizione 1* » 935
-

Prezzo di abbonamento anno: L. 50.000 per l'Italia - L. 60.000 per l'Estero
Non si cedono fascicoli separati.

NON SI INVIANO DUPLICATI DI FASCICOLI

81. Dario SIANESI e Renzo FONTANELLI. — Fluoroolefine — Nota I. Cis e trans 1,2,3,3-pentafluoropropilene. (*)

Riassunto. — Per deidrofluorurazione con alcali di $\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_2\text{H}$, preparato per idrogenazione catalitica di esafluoropropilene, sono ottenute due olefine isomere $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$. Con reazioni di ossidazione, idrogenazione e bromurazione è dimostrata per esse la struttura di isomeri geometrici $\text{CF}_3\text{-CF=CFH}$.

Mediante la RMN, sono assegnate le relative configurazioni ed è studiato l'equilibrio tra i due isomeri nell'intervallo $300\text{-}550^\circ\text{C}$: esso è espresso dall'equazione:

$$\log \frac{[\text{cis}] \text{ eq}}{[\text{trans}] \text{ eq}} = -0,34 + \frac{870}{T}$$

e ne deriva, per la trasformazione $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$, $\Delta H = + 3,9 \text{ Kcal/mole}$ e $\Delta S_{400^\circ} = - 1,45 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$.

Résumé. — Par déhydrofluoruration à l'aide d'alcalis de $\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_2\text{H}$, préparé par hydrogénation catalytique d'hexafluoropropylène, on obtient deux oléphines isomères $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$.

Par réaction d'oxydation, hydrogénation et bromuration on démontre pour celles-ci la structure d'isomères géométriques $\text{CF}_3\text{-CF=CFH}$.

Au moyen de la RMN, on établit les configurations relatives et on étudie l'équilibre entre les deux isomères, dans l'intervalle $300\text{-}550^\circ\text{C}$, contenu dans l'équation:

$$\log \frac{[\text{cis}] \text{ eq}}{[\text{trans}] \text{ eq}} = -0,34 + \frac{870}{T}$$

d'où, pour la transformation $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$, $\Delta H = + 3,9 \text{ Kcal/mole}$ et $\Delta S_{400^\circ} = - 1,45 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$.

Summary. — Dehydrofluorination of $\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_2\text{H}$, prepared by catalytic hydrogenation of perfluoropropene, yielded two isomeric olefins $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$. On the basis of oxidation, hydrogenation and bromination reactions, these two olefins have been demonstrated to be the cis, trans isomers of $\text{CF}_3\text{-CF=CFH}$; their absolute configuration has been assigned by NMR.

(*) Milano-Linate. — Soc. Montecatini. Istituto Unificato per le Ricerche di base « Guido Donegani ».

The isomerization equilibrium in the range of temperature 300-550°C, can be expressed by the equation:

$$\log \frac{[\text{cis}] \text{ eq}}{[\text{trans}] \text{ eq}} = -0,34 + \frac{870}{T}$$

Accordingly, for the trans \rightarrow cis isomerization, $\Delta H = + 3,9$ Kcal/mole, $\Delta S_{400^\circ} = - 1.45$ cal/mole °K.

Studi condotti in questi laboratori sulla sintesi di nuovi polimeri fluorurati, hanno messo in evidenza le favorevoli possibilità offerte in tale campo da alcuni propileni sostituiti con più atomi di fluoro.

Tra questi, sono apparsi di particolare interesse gli isomeri pentafluorurati nei quali il residuo atomo di idrogeno è in posizione vinilica e, specialmente, l'1,2,3,3,3-pentafluoropropilene, $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CFH}$, più brevemente di seguito indicato come 1-idropentafluoropropilene. Questo composto è stato descritto da R. N. Haszeldine e B. R. Steele, che ne hanno ottenuto la sintesi attraverso un metodo particolarmente laborioso (1).

Tenendo presente l'importanza che l'olefina potrebbe assumere quale monomero e comonomero nelle polimerizzazioni, ci siamo proposti di ricercare e sviluppare metodi che ne consentissero una più facile sintesi. Inoltre, poichè essa può evidentemente presentarsi in due diverse configurazioni geometriche, ci siamo anche proposti di identificare i due possibili isomeri cis-trans e di determinare le stabilità relative delle due strutture.

Abbiamo preso in considerazione un possibile procedimento di sintesi, già da altri indicato nelle sue linee generali (2), che consiste nella sostituzione di un atomo di fluoro con un atomo di idrogeno nel perfluoropropilene, mediante idrogenazione di questo a $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}_2$ e successiva deidrofluorurazione a $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$. Ovviamente quest'ultima reazione può fornire tutti gli isomeri del pentafluoropropilene, e cioè il 3-idro-, il 2-idro- e l'1-idropentafluoropropilene, quest'ultimo a sua volta presente nei due possibili isomeri geometrici. Era peraltro prevedibile che, ricercando opportune condizioni di deidrofluorurazione, fosse possibile indirizzare preferenzialmente la reazione verso l'uno o l'altro degli isomeri.

Idrogenazione di C_3F_6 . — Secondo informazioni della letteratura, l'idrogenazione di una olefina perfluorurata può essere facilmente realiz-

(1) J. Chem. Soc., 1592 (1953).

(2) I. L. KNUNYANTS, M. P. KRASUSKAYA e E. I. Mysov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk, 903 (1958) (C.A. 53, 1102); *ibid.*, 1412 (1960) (C.A. 55, 349).

zata, operando in fase gassosa, con l'aiuto di catalizzatori a base di palladio (2).

Abbiamo effettivamente rilevato, dopo alcune esperienze orientative, che l'impiego di allumina palladiata (0,5 — 2% di Pd) come catalizzatore consente rapide e quantitative idrogenazioni del perfluoropropilene a pressione atmosferica in fase gassosa, già a temperature di poco superiori a 50°C.

La reazione è notevolmente esotermica ed è necessario assicurare la dispersione del calore di reazione in modo che la temperatura dei gas nella zona di reazione non superi i 200-250°. Infatti, al di sopra di questa temperatura, insorgono facilmente reazioni secondarie di idrogenolisi che non solo abbassano la resa della reazione, ma in breve tempo inattivano il catalizzatore. Operando a temperature comprese tra 100 e 150°C con lieve eccesso di idrogeno, abbiamo invece ottenuto una trasformazione pressoché quantitativa del perfluoropropilene in 1,2-diidroesfluoropropano.

Deidrofluorurazione di $C_3F_6H_2$. — L'eliminazione di HF da una molecola di un composto altamente fluorurato può essere operazione poco agevole e richiedere l'impiego di metodi drastici. In particolare, i procedimenti più usuali sono la pirolisi oppure il trattamento ad elevate temperature con alcali concentrati. Entrambi questi metodi sono stati da noi adattati al caso del diidroesfluoropropano.

a) *Deidrofluorurazione pirolitica.* — Tentativi di eliminare una molecola di HF mediante riscaldamento a temperature assai elevate di $CF_3-CFH-CF_2H$, non hanno fornito risultati positivi. Sottoposta all'azione delle alte temperature, 700-850°, questa molecola ha dimostrato infatti un'elevatissima stabilità termica, finendo per fornire nelle condizioni limiti una complessa miscela di prodotti di scissione. Queste prove sono state condotte inviando una corrente gassosa del prodotto in reattori tubolari di acciaio, nichel o monel riscaldati dall'esterno.

Ugualmente negativi sono risultati alcuni tentativi di deidrofluorurare $C_3F_6H_2$ a temperature meno elevate, 600-700°, sia operando sotto una pressione ridotta che in presenza di possibili catalizzatori, quali allumina o sali di vari metalli depositati su carbone attivo. Abbiamo invece conseguito migliori risultati conducendo la pirolisi in presenza di sostanze dotate di un certo carattere basico, nei confronti dell'acido fluoridrico, come NaF e, specialmente, KCl. Abbiamo infatti osservato che inviando $C_3F_6H_2$ in un reattore tubolare riempito di KCl e riscaldato ad una temperatura prossima a 700°, tempi di contatto di qualche secondo sono sufficienti per provocare una elevata conversione del prodotto in una miscela di isomeri C_3F_5H . Per analisi gas-cromatografica, questa miscela è risultata essen-

zialmente costituita da tre componenti, presenti rispettivamente in porzioni del 30, 53 e 17%. Questa composizione relativa, sempre operando nell'intorno di 700°, è risultata all'incirca indipendente dal grado di conversione ottenibile nella deidrofluorurazione.

L'isomero presente in proporzione del 30%, separato puro per distillazione frazionata, è risultato essere il 2-idropentafluoropropilene, $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CF}_2$.

Gli altri due prodotti di reazione, I° e II°, sono isomeri $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$ ben difficilmente separabili tra loro per distillazione: p.eb. — 18, — 18,5°C.

Poichè per il 3-idropentafluoropropilene è stata riportata una temperatura di ebollizione di + 1,8°C⁽³⁾, è apparso logico assegnare a I° e II° la costituzione di isomeri geometrici dell'1-idropentafluoropropilene. Abbiamo del resto ottenuto una prima conferma di questa ipotesi ossidando una miscela di questi composti con permanganato in acetone e rilevando unicamente la formazione di acido trifluoroacetico.

La conclusione che si è potuta trarre da queste esperienze è che la deidrofluorurazione pirolitica dell'1,2-diidroesfluoropropano, che appare del resto realizzabile solo in presenza di adatti catalizzatori, è una reazione che non si presta agli scopi proposti. Essa è infatti troppo poco specifica nei confronti della sintesi dell'uno o dell'altro degli isomeri $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$; ciò è del resto comprensibile, vista la necessità di condurre questa reazione a temperature eccessivamente elevate.

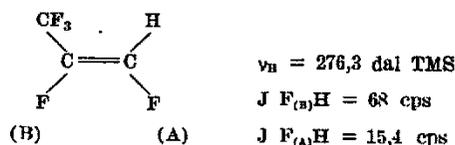
b) *Deidrofluorurazione con agenti basici.* — Il metodo più immediato per la deidrofluorurazione di $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$ è risultato il semplice passaggio del composto allo stato gassoso attraverso una fase liquida costituita da una soluzione acquosa di KOH ad alto titolo (70-80%), mantenuta ad una temperatura di circa 150°. Tale operazione ha infatti fornito una deidrofluorurazione praticamente quantitativa: prodotto della reazione è unicamente l'1-idropentafluoropropilene, prevalentemente costituito dall'isomero I°, con limitati tenori, ca. 5%, di isomero II°.

Questa completa specificità nella posizione e direzione dell'eliminazione di HF per opera di un agente basico, è evidentemente attribuibile al forte effetto elettron-accettore del gruppo trifluorometilico che attiva il protone sull'atomo di carbonio adiacente, promuovendo l'attacco da parte della base.

Cis 1-idropentafluoropropilene. — Con un'accurata rettifica per distillazione frazionata, dalla miscela di isomeri abbiamo potuto separare un campione puro di I°. Esso è stato esaminato mediante la risonanza magnetica nucleare, per la determinazione della sua configurazione.

(3) A. H. FAINBERG e W. T. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4170 (1957).

Gli spettri del composto, sia per il fluoro che per l'idrogeno, sono stati eseguiti a 40 Mc/sec, in soluzione al 10% in CCl_4 . Per l'idrogeno abbiamo usato come riferimento interno il tetrametilsilano (TMS), per il fluoro l'anidride trifluoroacetica. I «chemical shift» e le costanti di accoppiamento sono stati misurati con l'usuale tecnica delle bande laterali, facendo la media su dieci spettri. I valori, qui sotto riportati, delle costanti di accoppiamento, confrontati con i dati in letteratura (4), indicano la configurazione *cis* per questo isomero.



- $\nu_{\text{F}_{(\text{A})}}$ = 3240 cps dal $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
 $\nu_{\text{F}_{(\text{B})}}$ = 3270 cps dal $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
 ν_{CF_3} = -115 cps dal $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
 $J_{\text{H},\text{CF}_3} \cong 0$; $J_{\text{F}_{(\text{A})},\text{CF}_3} = 13,5 \text{ cps}$; $J_{\text{F}_{(\text{B})},\text{CF}_3} = 6,4 \text{ cps}$
 $J_{\text{F}_{(\text{A})},\text{F}_{(\text{B})}}$ = non determinata; dell'ordine di grandezza di $J_{\text{F}_{(\text{B})},\text{CF}_3}$

Cis e trans 1-idropentafluoropropilene. — Abbiamo condotto prove allo scopo di accertare con sicurezza che l'olefina II° è effettivamente un isomero geometrico dell'1-idropentafluoropropilene, e precisamente che ne è l'isomero *trans*.

In primo luogo abbiamo voluto dimostrare che un unico composto è ottenibile per idrogenazione dei due isomeri; a tal fine abbiamo sottoposto ad idrogenazione in fase gassosa, su allumina palladiata, una miscela costituita dal 60% di I° e 40% di II°. Ne è derivato, accanto ad una piccola quantità di un sottoprodotto di idrogenolisi, riconosciuto come 1,1,1,2-tetrafluoropropano, un composto di formula $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}_2$ che è risultato unicamente costituito dal 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

Abbiamo in seguito trattato con bromo, in un recipiente chiuso ed esposto alla luce a temperatura ambiente, un campione di I° puro: esso ha quantitativamente fornito un dibromo derivato, $\text{C}_3\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}$, che, per gascromatografia, è risultato costituito da due composti, III° e IV°, in proporzioni tra loro rispettivamente del 70 e 30% ca. Essi non sono risultati separabili per distillazione e sono prevedibilmente i due diastereoisomeri di $\text{CF}_3\overset{*}{\text{C}}\text{FBr}-\overset{*}{\text{C}}\text{HFBr}$.

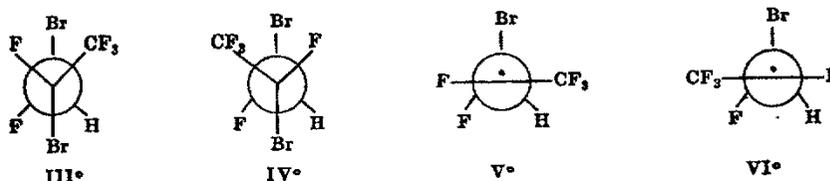
Questo dibromoderivato, dealogenato quantitativamente con zinco, ha fornito entrambe le olefine I° e II°, in proporzioni tra loro ancora pari

(4) E. G. BRAME, Anal. Chem., 34, 591 (1962); Beaudet Boldeschwieler, J. Mol. Spectros., 9, 30 (1962); Tiers Lanterbur, J. Chem. Phys., 36, 1110 (1962).

rispettivamente al 70 e 30% ca. Bromurando una miscela 60:40 di I° e II° abbiamo riottenuto i due dibromoderivati III° e IV°, ancora in proporzioni del 70 e 30% ca.

Possiamo interpretare questi risultati, tenendo conto che la eliminazione con Zn di due atomi Br adiacenti è una reazione che procede con meccanismo (E₂) trans-stereospecifico⁽⁵⁾: il *treo*-dibromoderivato III° fornisce di conseguenza il *cis*-1-idropentafluoropropilene, mentre l'isomero *trans* dell'olefina deriva dalla forma *eritro* IV°.

Per debromurazione quantitativa di CF₃-CFBr-CFBrH, è possibile quindi ottenere i due isomeri geometrici di CF₃-CF=CFH in un rapporto che equivale a quello dei due diastereoisomeri presenti nel dibromoderivato. Nelle condizioni descritte la bromurazione dell'olefina procede invece per via radicalica e verosimilmente l'intermedio comune ottenuto per somma di un atomo Br ad entrambi gli isomeri geometrici è il radicale CF₃-CF-CFBrH. Nel sommare un altro atomo Br, questo radicale può reagire, per ragioni steriche, con una certa preferenza nella conformazione V°, piuttosto che nella conformazione VI°. Di conseguenza, indipendentemente dalla composizione isomerica del CF₃CF=CFH di partenza, la bromurazione fornisce una maggior proporzione della forma *treo* III°, piuttosto che della forma *eritro* IV° del 1-idro-1,2 dibromo-pentafluoropropano.



Il rapporto sperimentalmente osservato per i due diastereoisomeri (70:30) corrisponde ad una differenza di energia libera fra le due conformazioni V° e VI° di ~ 0,5 Kcal/mole, differenza in accordo con quanto prevedibile per conformazioni del tipo indicato.

Isomerizzazione cis-trans dell'1-idropentafluoropropilene. — Stabilito con certezza che i due composti ottenuti per deidrofluorurazione con alcali del diidroesafluoropropano sono i due isomeri geometrici dell'1-idropentafluoropropilene, e riconosciuta la loro configurazione, abbiamo condotto un esame riguardante la stabilità termodinamica relativa dei due isomeri.

A tale fine abbiamo determinato le composizioni all'equilibrio di una loro miscela, a diverse temperature nell'intervallo 300-550°.

(⁵) S. WINSTEIN, PRESSMAN e YOUNG, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1645 (1939); YOUNG et al., *ibid.*, 61, 1640 (1939); 65, 2099 (1943).

Il procedimento adottato consisteva nel riscaldare in un recipiente chiuso o un isomero puro o una miscela dei due isomeri, per un tempo sufficiente al raggiungimento di una composizione costante per ogni temperatura.

In qualche caso, specialmente alle temperature meno elevate, per accelerare il raggiungimento di una composizione di equilibrio si è aggiunta una piccola proporzione (ca. 0,1%) di bromo come catalizzatore. I risultati di queste esperienze sono riportati nella tabella 1. Come si può vedere, ad una data temperatura le composizioni raggiunte all'equilibrio partendo dall'isomero cis puro sono uguali a quelle ottenute a partire da miscele dei due isomeri: si tratta quindi di un reale equilibrio.

La costante di equilibrio $K = \frac{[\text{cis}]_{\text{eq}}}{[\text{trans}]_{\text{eq}}}$, relativa all'isomerizzazione $\text{trans} \rightleftharpoons \text{cis}$, varia sensibilmente con la temperatura. Si può osservare nel diagramma n. 1 che la variazione di $\log K$ con l'inverso della temperatura assoluta, nell'intervallo esaminato, è lineare con molta buona approssimazione; essa risulta esprimibile con l'equazione:

$$\log K = -0,34 + \frac{870}{T}$$

Abbiamo potuto accertare che mediante irradiazione con luce U.V., in assenza di possibili catalizzatori, si può ottenere l'isomerizzazione anche a temperatura ambiente tra le forme cis e trans. Una miscela 40:60 di trans e cis 1-idropentafluoropropilene, irradiata a temperatura ambiente in fase gassosa, si è trasformata infatti con notevole rapidità dando origine ad una miscela contenente più del 99% di isomero cis. Questa composizione è in completo accordo con la composizione di equilibrio estrapolabile dal diagramma 1 per la temperatura ambiente.

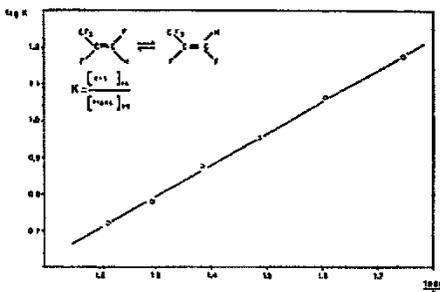


Fig. 1. - Composizione di equilibrio alle diverse temperature di cis e trans 1-idropentafluoropropilene

I risultati ottenuti consentono di ricavare con notevole accuratezza i dati termodinamici relativi all'isomerizzazione trans-cis dell'olefina. Risultata: $\Delta H = + 3,9 \pm 0,1$ Kcal/mole; $\Delta S_{300c} = - 1,45 \pm 0,05$ cal/mole °K.

Si può osservare che mentre la variazione di entropia è praticamente dello stesso ordine di grandezza di quello usualmente osservato per queste isomerizzazioni, una differenza di stabilità di quasi 4 Kcal a favore della forma cis dell'1-idropentafluoropropilene è sensibilmente elevata. Probabilmente questo può essere in parte dovuto alla possibile formazione di legami idrogeno tra il protone in 1 e gli atomi di fluoro del gruppo CF_3 ; ciò è anche confermato dal valore molto basso della costante di accoppiamento $JF_{(A)}, F_{(B)}$ che indica una probabile deformazione degli angoli di legame.

TABELLA I.

ISOMERIZZAZIONE TRANS-CIS DI 1-IDROPENTAFLUOROPROPILENE

Temperatura °C	Durata ore	% cis nella miscela iniziale	% cis nella miscela finale	$K = \frac{[\text{trans}] \text{ eq}}{[\text{cis}] \text{ eq}}$
300 (*)	3	100	97,5	—
300 (*)	10	100	93,7	14,9
300 (*)	24	100	93,9	15,4
350 (*)	10	100	92,0	11,5
400	1	95	94,2	—
400 (*)	3	95	90,0	9,0
450	1	95	93,0	—
450 (*)	3	95	88,1	7,4
450 (*)	3	77	88,5	7,7
450 (*)	3	60	88,3	7,5
500	0,2	95	91,4	—
500	1	95	86,0	6,1
500	3	95	85,5	5,9
500	5	95	86,0	6,1
500	5	60	85,5	5,9
550	1	95	84,0	5,25
550	3	95	84,0	5,25

(*) In presenza di circa 0,1% vol. di bromo.

E' anche da ricordare a questo proposito, che se nei derivati etilenici 1,2 disostituiti la configurazione *trans* è normalmente quella di minore energia, in numerosi casi di derivati sostituiti con atomi di alogeno è invece quella *cis* la configurazione risultata più stabile (6).

PARTE SPERIMENTALE

1,2-diidroesafluoropropano. — L'idrogenazione dell'esafluoropropilene è stata effettuata inviando un flusso di 18 Nl/ora di C_3F_6 (prodotto Montecatini, titolo sup. 99,5%) e di 20 Nl/ora di idrogeno, in un reattore tubolare in vetro, 5 × 25 cm, contenente 120 g di Al_2O_3 palladiata (1,5% Pd) in polvere, disposta su strati di lana di vetro. Il reattore era immerso in un bagno d'olio termoregolato a 130°C ed una coppia termoelettrica forniva un'indicazione della temperatura nella zona interna di reazione (170-180°C). I gas uscenti, lavati prima con soluzione di KOH 10% e poi con acido solforico conc., erano raccolti per condensazione a -78°C. Da 605 g di C_3F_6 , sono stati ottenuti 600 g di prodotto grezzo che all'analisi gas-cromatografica (colonna a gel di silice, 80°) è risultato costituito dal 5% di C_3F_6 non convertito e 95% di $C_3F_6H_2$. Resa 98%. Il diidroesafluoropropano è stato ottenuto puro per rettifica: p.eb. 6-6,5°C. Peso molecolare, per densità di gas a 25°C, trov. 153, calc. 152.

Deidrofluorurazione di $CF_3-CFH-CF_2H$ mediante pirolisi. — E' stato impiegato un reattore tubolare in acciaio, d.i. 22 mm, mantenuto orizzontale e riempito con granuli di KCl fuso. Il tubo è stato riscaldato, con un forno esterno, per una lunghezza utile di 70 cm, ad una temperatura di $700 \pm 10^\circ C$, mentre in esso sono stati alimentati, con portata costante, 300 g di $C_3F_6H_2$ in un periodo di 4 ore. I gas uscenti dal reattore sono stati lavati con soluzione 10% di KOH, essiccati per passaggio su $CaCl_2$ granulare e raccolti per condensazione a -78°C. Sono stati così ottenuti 220 g di prodotto grezzo di pirolisi. La gas-cromatografia (colonna a gel di silice) ha rivelato la presenza di ca. 3% di prodotti di testa, non identificati, 20% di $C_3F_6H_2$ non convertito e 77% di un prodotto apparentemente unitario, avente tempo di ritenzione intermedio. Questo prodotto è stato separato per distillazione, p.eb. -18, -22°C, ed ha dimostrato di possedere un peso molecolare di 133 (per densità di vapore a 25°C) (teorico per $C_3F_5H = 132$). Sottoposto ad analisi gas-cromatografica con colonna di 1 m di zeolite sodica ed 1 m di allumina + 2% squalano ($t = 40^\circ$) esso

(6) R. E. WOOD e D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1650 (1941); K. S. PITSEN e J. L. HELLENBERG, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1493 (1954); N. C. CRAIG e E. A. ENTENMANN, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3047 (1961).

è stato risolto in tre composti. Il componente avente minor tempo di ritenzione e presente in proporzione di circa il 30% è stato separato puro per gas-cromatografia ed anche per accurata distillazione frazionata: p.eb. -21°C . Alla spettrofotometria I.R. esso è risultato identico ad un campione di $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CF}_2$ preparato per altra via (⁷). I due altri isomeri, I° (53%) e II° (17%) a tempo di ritenzione crescente, sono stati separati puri solo per gas-cromatografia (colonna 2 m di allumina + 10% squalano, 80°C) e di essi è stato registrato lo spettro di assorbimento I.R. in fase gas.

I° (cis $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CFH}$)	C-H 3135 cm^{-1} ; C=C 1740 cm^{-1} ; altre bande a: $1395, 1320, 1212, 1180, 1075, 865, 830, 730\text{ cm}^{-1}$.
II° (trans $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CFH}$)	C-H 3092 cm^{-1} ; C=C 1720 cm^{-1} ; altre bande a: $1410, 1265, 1225, 1177, 1130, 845, 638, 575, 525\text{ cm}^{-1}$.

Ossidazione della miscela di I° e II°. — Grammi 3,8 di una miscela costituita dal 76% di I° e 24% di II°, sono stati quantitativamente ossidati in soluzione di 75 cm^3 di acetone con 25 g di KMnO_4 , mantenendo per due ore a ricadere con refrigerante a -78°C . Al termine, l'acetone è stato filtrato ed evaporato a secchezza; i sali residui sono stati trattati in un palloncino da distillazione con 5 cm^3 di H_2SO_4 conc. Riscaldando, sono stati distillati 2,8 g (85%) di $\text{CF}_3\text{-COOH}$, p.eb. $73\text{-}6^{\circ}\text{C}$.

Deidrofluorurazione di $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$ con KOH. — In un recipiente metallico sono stati riscaldati a $140\text{-}150^{\circ}\text{C}$ 1000 g di KOH 80%. Mediante un tubo pescante per 5 cm sono stati gorgogliati in questa fase liquida, nel periodo di un'ora, 600 g di $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$, raccogliendo il prodotto uscente per condensazione a -78°C . Per distillazione, sono stati separati 34 g di diidroesafluoropropano non trasformato e 480 g di olefina $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$ (conversione: 92%; resa 98%). Questa olefina, all'analisi gas-cromatografica, è risultata unicamente costituita dagli isomeri I° e II°, in rapporto tra loro 95:5. Mediante un'accurata distillazione frazionata, condotta a pressione atmosferica con una colonna termoisolata, d.i. 20 mm, riempita per un'altezza di 130 cm con Heli-pack 2917 Podbielniak, è stato possibile separare da questa miscela, 420 g di composto I° puro, p.eb. $-18,5^{\circ}\text{C}$, e 54 g di miscela 60% I° e 40% II°, p.eb. -18°C .

Idrogenazione di cis e trans 1-idropentafluoropropilene. — Nelle condizioni prima descritte per l'idrogenazione di C_3F_6 , 30 g di $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$

(⁷) R. N. HASZELDINE e B. R. STEELE. J. Chem. Soc., 923 (1954).

costituito dal 60% di isomero I° e 40% di II°, hanno fornito 27 g di prodotto grezzo che è stato analizzato per gas-cromatografia e sottoposto a distillazione frazionata. Esso è risultato costituito da: 0,9% I°; 0,8% II°; 5,0% di $\text{CF}_3\text{-CFH-CH}_3$ (2), p.eb. -1.0°C , peso molecolare trov. 117, calc. 116; 93,3% di $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH}_2$ (2), p.eb. 20.2°C , peso molecolare (per densità di vapore a 100°C) trov. 134,5, calc. 134. Analizzato con diverse colonne gas-cromatografiche, quest'ultimo composto si è dimostrato sicuramente unitario.

Bromurazione di cis e trans 1-idropentafluoropropilene. — Sono stati introdotti, a -78°C , in una fiala di vetro di capacità 20 cm^3 , 13 g di bromo e 10 g di $\text{cis-C}_3\text{F}_5\text{H}$. La fiala, saldata, è stata mantenuta per una decina di ore a temperatura ambiente, esposta alla luce ed in lieve agitazione. Il contenuto della fiala è stato quindi lavato con una soluzione di metabisolfito sodico, essiccato e distillato. Sono stati così ottenuti 21,5 g di dibromoderivato, p.eb. 89.90°C ; $n_D^{20} = 1,3812$; $d_4^{25} = 2,157$. Analisi:

trov. % : F 31,90; Br 54,30;
per $\text{C}_3\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}$ calc. : 32,55; 54,77.

Questo dibromoderivato è stato cromatografato con colonna di 1 m carbowax e 2 m sebacato dietilico ($t = 70^\circ\text{C}$) ed è risultato composto da due sostanze, presenti in proporzioni del 70 e 30%. Un campione di 14,6 g (0,05 g moli) di $\text{CF}_3\text{-CFBr-CFBrH}$ è stato debromurato per azione di 13 g di Zn in polvere in 35 cm^3 di etanolo bollente. Il prodotto gassoso sviluppatosi è stato prima raccolto in trappola raffreddata con aria liquida e quindi gasificato in una buretta da gas su Hg. Sono stati ottenuti 1130 cm^3 (ca. 95%) di $\text{CF}_3\text{-CF=CFH}$, che è risultato costituito dal 70% di isomero cis e 30% di isomero trans.

In analoghe condizioni è stata condotta la bromurazione di 7 g di una miscela 60:40 di cis e trans $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$. Sono stati ottenuti 15 g di $\text{C}_3\text{F}_5\text{Br}_2\text{H}$, risolto per gas-cromatografia nei due diastereoisomeri ancora nel rapporto di circa 70:30.

Isomerizzazione cis trans di $\text{CF}_3\text{-CF=CFH}$. - Termica. — Come contenitore è stata impiegata una fiala di quarzo di forma allungata ($2 \times 20\text{ cm}$) chiusa ad un'estremità e collegata all'altra estremità, mediante un tubo capillare, ad un manometro a mercurio e ad un rubinetto a tre vie. La fiala veniva posta all'interno di un forno tubolare termoregolabile; la misura della temperatura era fornita da una sottile coppia termoelettrica posta a contatto con la parete della fiala, nella zona centrale. La fiala, già alla temperatura voluta, veniva posta sotto alto vuoto e quindi in essa veniva introdotta l'olefina $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$ fino al raggiungimento della pressione

atmosferica. Nelle prove che sono state condotte in presenza di bromo, questo è stato introdotto prima dell'olefina e dosato in base a misura di tensione di vapore.

Trascorso il tempo voluto per l'isomerizzazione, il gas contenuto nella fiala veniva rapidamente e quantitativamente raccolto in un contenitore posto sotto alto vuoto e raffreddato con aria liquida. Il prodotto veniva quindi gasificato ed analizzato per gas-cromatografia.

Fotochimica. — L'isomerizzazione è stata, in questo caso condotta in un pallone di vetro di capacità 4l, munito di termometro, manometro a mercurio e di una guaina interna in quarzo nella quale era alloggiato il generatore di radiazioni U.V. (Hanau, tipo Q 81, assorb. 70 watt) raffreddato con circolazione di acqua. Il recipiente è stato posto sotto alto vuoto e quindi in esso è stata introdotta, fino ad una pressione di 600 mmHg, una miscela 60:40 di cis e trans 1-idropentafluoropropilene. L'irradiazione è stata effettuata per cinque ore, durante le quali la temperatura del gas nell'interno del pallone si è mantenuta intorno a 25°C e non si è osservata alcuna variazione di pressione. Un campione di gas è stato quindi analizzato: esso si è dimostrato costituito praticamente da cis-CF₃-CF=CFH puro, contenente meno di 1% di isomero trans. Proseguendo per altre cinque ore l'irradiazione U.V., la composizione del gas non è ulteriormente cambiata.

La parte relativa alla risonanza magnetica nucleare è dovuta alla dr.ssa A. L. Segre, dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, che vivamente ringraziamo.

Milano-Linate. - 26 aprile 1965.