



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 118 T2 2005.07.07**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 222 154 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 118.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/09490**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 967 818.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/025176**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **12.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07C 17/278**

**C07C 17/275, C07C 19/01, C07C 19/08,  
C07C 17/20**

(30) Unionspriorität:

**99203270 06.10.1999 EP**

(73) Patentinhaber:

**Solvay (Société Anonyme), Brüssel/Bruxelles, BE**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**MATHIEU, Veronique, B-1300 Wavre, BE;  
ANCIAUX, Charles-Marie, B-1180 Bruxelles, BE**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALOGENIERTEN KOHLENWASSERSTOFFEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die wenigstens 3 Kohlenstoffatome umfassen, durch katalytische Umsetzung zwischen einem Halogenalkan und einem Olefin.

**[0002]** Die Addition eines Halogenalkans an ein Olefin ist eine allgemein bekannte Reaktion. Manchmal ist es jedoch schwierig, die Reaktion derart zu steuern, daß sich nur ein einziges Olefinmolekül an ein Halogenalkanmolekül anlagert (Ausbildung eines Additionsproduktes oder Adduktes 1:1).

**[0003]** Die Patentanmeldung WO 97/07083 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen unter der katalytischen Wirkung von Kupfer(I)chlorid in Gegenwart von tert.-Butylamin als Co-Katalysator. In einem solchen Verfahren ist die Ausbeute an Telomerisationsprodukt jedenfalls sehr schwach.

**[0004]** Die Patentanmeldung EP-A-0 787 707 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan unter der katalytischen Einwirkung von Kupfer(I)chlorid in Gegenwart von Co-Katalysatoren vom Amintyp. Die Ausbeute und die Selektivität an Telomerisationsprodukt sind jedoch nicht hervorragend.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, ein Telomerisationsverfahren zu schaffen, das die Herstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen durch katalytische Umsetzung zwischen einem Halogenalkan und einem Olefin mit verbesserten Ausbeuten und Selektivitäten gestattet.

**[0006]** Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die wenigstens 3 Kohlenstoffatome umfassen, wonach man ein Halogenalkan und ein Olefin in Gegenwart eines Katalysators in einem Reaktionsmilieu umsetzt, in welchem Verfahren das Reaktionsmilieu im wesentlichen wasserfrei ist.

**[0007]** In der Tat wurde überraschenderweise gefunden, daß dann, wenn man ein Halogenalkan und ein Olefin in Gegenwart eines Katalysators in einem im wesentlichen wasserfreien Reaktionsmilieu umsetzt, gleichzeitig die Selektivität zu den wünschenswerten Monoaddukten aus Halogenalkan und Olefin und die Umwandlung des Olefins erhöht werden, was zu einer gesteigerten Produktivität an wünschenswerten halogenierten Kohlenwasserstoffen führt, die wenigstens 3 Kohlenstoffatome umfassen.

**[0008]** Im Verfahren gemäß der Erfindung umfaßt das Reaktionsmilieu wenigstens den Katalysator, das Halogenalkan und das Olefin. Das Reaktionsmilieu kann zusätzlich beispielsweise einen Co-Katalysator und/oder ein Lösungsmittel enthalten, vorzugsweise einen Co-Katalysator.

**[0009]** Das Reaktionsmilieu enthält im allgemeinen höchstens 1.300 mg/kg an Wasser. Häufig enthält das Reaktionsmilieu höchstens 1.000 mg/kg an Wasser. Ein Reaktionsmilieu, das höchstens 700 mg/kg Wasser enthält, ist gut geeignet. Vorzugsweise enthält das Reaktionsmilieu höchstens 400 mg/kg Wasser. Ein Reaktionsmilieu, das höchstens 300 mg/kg Wasserstoffatom enthält, wird ganz besonders bevorzugt. Das Verfahren kann natürlich in einem vollständig wasserfreien Reaktionsmilieu ausgeführt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Vorliegen von Spuren von Wasser in geringen Mengen nicht störend ist. Typisch wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einem Reaktionsmilieu ausgeführt, das über 20 mg/kg Wasser, sogar über 50 mg/kg Wasser enthält.

**[0010]** Der Gehalt des Reaktionsmilieus an Wasser kann geregelt werden, beispielsweise durch Eliminieren von Spuren von Wasser aus dem eingesetzten Reaktor. Beispielsweise kann vor dem Einbringen des Reaktionsmilieus der Reaktor erhitzt werden, und/oder es können Reaktorspülungen mit einem trockenen Gas vorgenommen werden. Außerdem kann der Wassergehalt in den Bestandteilen des Reaktionsmilieus verringert werden, beispielsweise im Katalysator, im Halogenalkan und im Olefin, und gegebenenfalls im Co-Katalysator und/oder im Lösungsmittel. Zum Verringern des Wassergehaltes in den Bestandteilen des Reaktionsmilieus anwendbare Vorgänge sind beispielsweise ein Trocknungsvorgang, wie z.B. eine Absorption an einem festen Absorptionsmittel oder ein Destillationsvorgang.

**[0011]** In industriellen Anlagen ist es wünschenswert, bestimmte Verbindungen, die zum Reaktionsende im Reaktionsmilieu zugegen sind, zu jener Stufe zu recyceln, in der das Olefin und das Halogenalkan in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion gebracht werden.

**[0012]** Das Verfahren gemäß der Erfindung betrifft somit ein Verfahren, worin man

- (a) ein Halogenalkan und ein Olefin in Gegenwart eines Katalysators in einem im wesentlichen wasserfreien Reaktionsmilieu umsetzt;
- (b) wenigstens eine Fraktion des aus der Stufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisches einer Behandlung zur Verringerung des Wassergehaltes unterzieht;
- (c) wenigstens einen Teil der in Stufe (b) behandelten Fraktion zur Stufe (a) recycelt.

**[0013]** Dieses Verfahren ist besonders nützlich, wenn man wenigstens eine Fraktion eines Reaktionsgemisches, das aus der Stufe stammt, worin man das Olefin und das Halogenalkan in Gegenwart eines Katalysators umsetzt und das einen Gehalt an nicht verbrauchten Reaktionsmitteln aufweist, wenigstens einer Behandlung mit einem wäßrigen Milieu unterzieht. Im gegebenen Falle hat die Behandlung mit dem wäßrigen Milieu insbesondere zum Ziel, die Reaktion zwischen dem Olefin und dem Halogenalkan anzuhalten und den Katalysator und gegebenenfalls den Co-Katalysator von anderen Bestandteilen des Reaktionsmilieus abzutrennen. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der Co-Katalysator aus dem wäßrigen Milieu durch einen Trennvorgang isoliert, wie z.B. ein Strippen oder eine Destillation, und, falls erforderlich, wird der abgetrennte Co-Katalysator einer ergänzenden Behandlung zur Verringerung des Wassergehaltes unterzogen, bevor er zur Umsetzung zwischen dem Olefin und dem Halogenalkan recycelt wird.

**[0014]** Die der Behandlung zur Verringerung des Wassergehaltes unterworfenen Fraktion kann nicht verbrauchte Reaktionskomponenten (Olefin und/oder Halogenalkan), Katalysator, Co-Katalysator, Lösungsmittel oder Gemische dieser Verbindungen enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält sie das Olefin. In einer anderen bevorzugten Variante enthält sie den Co-Katalysator. In einer weiteren Variante enthält sie das Halogenalkan.

**[0015]** Das Verfahren gemäß der Erfindung kann ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren sein. In einem diskontinuierlichen Verfahren wird es bevorzugt, im Laufe der Reaktion wenigstens einen Teil wenigstens einer Reaktionskomponente, ausgewählt unter dem Olefin und dem Halogenalkan, und gegebenenfalls den Co-Katalysator und/oder das Lösungsmittel progressiv zuzusetzen.

**[0016]** Im Verfahren gemäß der Erfindung kann der Katalysator unter den Metallverbindungen ausgewählt werden, von denen bekannt ist, daß sie die Umsetzung eines Halogenalkans mit einem Olefin katalysieren. Als Beispiele seien die Salze und die organischen Verbindungen von Metallen der Gruppen VIA, VIIA, VIII und IB des Periodensystems der Elemente angeführt. Unter diesen Metallen führen Nickel, Eisen und Kupfer zu guten Ergebnissen. Kupferverbindungen sind als Katalysator gut geeignet. Die Kupfersalze und die organischen Kupferverbindungen werden als Katalysator speziell bevorzugt. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in den Patentanmeldungen WO-A-98/50329 und WO-A-98/50330 beschrieben, deren Inhalt zu diesem Gegenstand durch Bezugnahme hier aufgenommen wird. Das Kupfer(I)chlorid, das Kupfer(II)chlorid oder das Kupfer(II)acetylacetonat führen zu guten Ergebnissen. Hydratisierte Kupfersalze können eingesetzt werden, sofern sie nicht einen Wassergehalt über dem weiter oben spezifizierten Gehalt in das Reaktionsmilieu einführen.

**[0017]** Es wird jedoch bevorzugt, wasserfreie Kupfersalze anzuwenden. In ganz besonders bevorzugter Weise wird ein wasserfreies Kupfer(II)salz angewendet. Besonders gut geeignet ist ein wasserfreies Kupfer(II)salz, ausgewählt unter den Kupfer(II)halogeniden oder dem Kupfer(II)acetat, insbesondere das wasserfreie Kupfer(II)chlorid.

**[0018]** Im Verfahren gemäß der Erfindung wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart eines Co-Katalysators ausgeführt, der beispielsweise in der Gruppe ausgewählt wird, die aus Aminen und Trialkylphosphinoxiden besteht.

**[0019]** Es wird bevorzugt, ein Amin als Co-Katalysator zu verwenden, insbesondere ein primäres Amin. Die einsetzbaren Amine sind insbesondere das tert.-Butylamin und die tert.-Alkylamine PRIMENE® 81-R und JM-T, vertrieben von der Firma Rohm and Haas Company. Das tert.-Butylamin, die Amine PRIMENE® 81-R und PRIMENE® JM-T werden ganz besonders bevorzugt. Das Amin PRIMENE® 81-R ist ein Gemisch von primären tert.-Alkylaminen, deren Kohlenstoffatomanzahl 12 bis 14 beträgt. Das Amin PRIMENE® JM-T ist ein Gemisch von primären tert.-Alkylaminen, deren Kohlenstoffatomanzahl 18 bis 22 beträgt.

**[0020]** Unter den als Co-Katalysator verwendbaren Trialkylphosphinoxiden können insbesondere die Verbindungen mit der Formel (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)PO genannt werden, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleiche oder verschiedene, vorzugsweise gerade C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen darstellen. Insbesondere werden das Tri-(n-butyl)phosphinoxid, das Tri-(n-hexyl)phosphinoxid, das Tri-(n-octyl)phosphinoxid, das n-Octyl-di-(n-hexyl)phosphinoxid und das n-He-

xyl-di-(n-octyl)phosphinoxid und deren Gemische verwendet.

**[0021]** Das im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugte Katalysator-Co-Katalysator-System ist das System, das aus einer Kupferverbindung und einem primären Amin besteht, dessen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe benachbartes Kohlenstoffatom ein quaternäres Kohlenstoffatom ist, d.h. frei von Wasserstoffatom ist. Speziell bevorzugt werden die aus Kupfer(II)acetylacetonat und tert.-Butylamin oder aus Kupfer(II)chlorid und tert.-Butylamin gebildeten Katalysator-Co-Katalysator-Systeme.

**[0022]** Ein ganz speziell bevorzugtes Katalysator-Co-Katalysator-System ist das aus Kupfer(II)acetylacetonat und PRIMENE<sup>®</sup> JM-T gebildete System.

**[0023]** Im Verfahren gemäß der Erfindung wird die Umsetzung vorzugsweise in Abwesenheit eines Lösungsmittels vorgenommen. Die Umsetzung kann aber auch in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeführt werden. Jedes Lösungsmittel, worin die Reaktionskomponenten das gewünschte Produkt mit einer zufriedenstellenden Ausbeute ausbilden, kann verwendet werden.

**[0024]** Die im Verfahren gemäß der Erfindung eingesetzten Halogenalkane sind im allgemeinen gesättigte organische Verbindungen. Vorzugsweise weisen sie von 1 bis 3 Kohlenstoffatome auf. Häufig enthalten sie wenigstens 2 Chloratome. Halogenalkane, worin wenigstens 2 Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, führen zu guten Ergebnissen. Halogenalkane, die eine Dichlormethyl- oder Trichlormethylgruppe umfassen, werden bevorzugt. Als Beispiele für Halogenalkane gemäß der vorliegenden Erfindung können Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und 1,1,1-Trichlorethan genannt werden. Tetrachlorkohlenstoff wird ganz besonders bevorzugt. Die Halogenalkane können auch andere Substituenten umfassen, wie andere Halogenatome, Alkyl- oder Halogenalkylgruppen. Halogenalkane, die nur Chlor als Halogene enthalten, werden jedoch bevorzugt.

**[0025]** Das im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzte Olefin ist im allgemeinen ein Ethylen, ein Propylen oder ein Buten, die gegebenenfalls durch einen Substituenten substituiert sind. Die Substituenten werden beispielsweise unter Halogenatomen, Alkyl- oder Halogenalkylgruppen, Nitrilgruppen (CN) oder Carbonsäuregruppen (COOH) gewählt. Die halogenierten Olefine sind besonders gut geeignet. Unter den halogenierten Olefinen führen die chlorierten Olefine zu guten Ergebnissen. Im Verfahren gemäß der Erfindung verwendbare chlorierte Olefine entsprechen generell der allgemeinen Formel



worin R1, R2 und R3 unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Chloratom, eine gerade, cyclische oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellen.

**[0026]** Als nicht beschränkende Beispiele für chlorierte Olefine können Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Trichlorethylen, die verschiedenen Isomeren von Chlorpropenen, wie 1-Chlorprop-1-en, 2-Chlorprop-1-en und 3-Chlorprop-1-en, angeführt werden. Hervorragende Ergebnisse können mit Vinylchlorid und 2-Chlorprop-1-en erhalten werden.

**[0027]** Die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen halogenierten Kohlenwasserstoffe gehören generell zur Familie der chlorierten Alkane, die wenigstens 3 Kohlenstoffatome umfassen. Häufig handelt es sich um Chlorpropane, Chlorbutane oder Chlorpentane. Die Kohlenstoffatome dieser Chlorpropane, Chlorbutane und Chlorpentane können auch durch andere funktionelle Gruppe substituiert sein, wie z.B. Alkyl- oder Arylgruppen, Nitrilgruppen (CN) oder Carbonsäuregruppen (COOH). Häufig enthalten die halogenierten Kohlenwasserstoffe ausschließlich Chlor als Halogene. Die durch andere funktionelle Gruppen nicht substituierten Chlorpropane und Chlorbutane werden bevorzugt.

**[0028]** Vorzugsweise entsprechen die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen halogenierten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)-p}\text{Cl}_p$ , worin n eine ganze Zahl ist und die Werte 3 oder 4 besitzt und p eine ganze Zahl mit Werten von 3 bis 7 ist. Beispiele für gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltene Verbindungen sind 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan, 1,1,2,3,3-Pentachlorpropan, 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan, 1,1,1,3-Tetrachlorpropan, 1,1,3,3-Tetrachlorbutan, 1,1,1,3,3,3-Hexachlorpropan und 1,1-Dichlor-2-trichlormethylpropan. Unter diesen Verbindungen werden 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan, 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan und 1,1,1,3,3,3-Hexachlorpropan bevorzugt. Das 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan und das 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan werden ganz besonders bevorzugt.

**[0029]** Das Reaktionsmilieu wird auf einer Temperatur und auf einem Druck gehalten, die für die katalytische Reaktion des Halogenalkans mit dem Olefin ausreichen. Die im Verfahren gemäß der Erfindung bevorzugten Reaktionsbedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck, Dauer und Verhältnis zwischen den Bestandteilen des Reaktionsmilieus und dergleichen sind in der Patentanmeldung WO-A-98/50330 beschrieben, deren Inhalt durch Bezugnahme hier aufgenommen wird.

**[0030]** Die nach dem Verfahren der Erfindung erhaltenen halogenierten Kohlenwasserstoffe sind Vorläufer für entsprechende fluorierte Analoga, die in einfacher Weise durch Behandlung mit vorzugsweise wasserfreiem Fluorwasserstoff erhalten werden können, gegebenenfalls in Gegenwart eines Fluorierungskatalysators, wie z.B. eines Antimonsalzes, Titansalzes, Tantalsalzes oder Zinnsalzes. Als Salz dieser Metalle werden die Halogenide bevorzugt. Andere anwendbare Fluorierungskatalysatoren werden unter den Verbindungen, vorzugsweise den Oxiden von Chrom, Aluminium und Zirkonium ausgewählt. Spezifische Beispiele für fluorierte Kohlenwasserstoffe entsprechen der Formel  $C_nH_{(2n+2)-p}F_p$ , worin n eine ganze Zahl ist und die Werte 3 oder 4 aufweist und p eine ganze Zahl mit den Werten 3 bis 7 ist. Bevorzugte fluorierte Kohlenwasserstoffe werden unter 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan und 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan ausgewählt.

**[0031]** Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Gewinnung eines fluorierten Kohlenwasserstoffes, das (a) die Synthese eines halogenierten Kohlenwasserstoffes gemäß dem Verfahren der Erfindung und (b) eine Behandlung des aus (a) erhaltenen halogenierten Kohlenwasserstoffes mit Fluorwasserstoff, wie weiter oben beschrieben, umfaßt.

**[0032]** Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

#### Beispiele 1 bis 4

**[0033]** Durch Umsetzung von 2-Chlorprop-1-en (2-CPe) mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Kupfer(II)chlorid und von tert.-Butylamin (tBu) in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen Wasser wurde 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan hergestellt. Dazu wurden die Reaktionskomponenten (2-CPe,  $CCl_4$ ), der Katalysator ( $CuCl_2$ ) und das Amin (tBu) in einen Glasflakon vom Penicillintyp mit den Molverhältnissen 2-CPe/ $CCl_4$ / $CuCl_2$ /tBu von 1/2/0,002/0,1 eingebracht und eine bestimmte Menge Wasser wurde zugefügt. Der Flakon wurde anschließend hermetisch verschlossen und in ein auf 80°C erwärmtes Ölbad eingebracht. Das Rühren wird mit einem Magnetstab sichergestellt. Nach einer halben Stunde Reaktionszeit wurde mit einer Spritze eine Flüssigkeitsprobe entnommen und chromatographisch untersucht, um den Umwandlungsgrad des Olefins zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt, ebenso die Selektivität auf 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan, erhalten nach dreistündiger Reaktion.

Tabelle

Beispiel	[H <sub>2</sub> O], mg/kg	Umwandlung von 2-Chlorprop-1-en, %	Selektivität auf HCC-360, %
1	249	83	96,4
2	639	60	95,6
3	679	30	91,2
4	1349	5	73,0

#### Beispiel 5

**[0034]** Durch Umsetzung von 2-Chlorprop-1-en (2-CPe) mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Kupferacetylacetonat und des Amins PRIMENE® JM-T (Rohm & Haas) in einem im wesentlichen wasserfreien Milieu wurde 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan hergestellt. Dazu wurden die Reaktionskomponenten (2-CPe,  $CCl_4$ ), der Katalysator ( $Cu(acac)_2$ ) und das Amin (JM-T) in den Molverhältnissen 2-CPe/ $CCl_4$ / $Cu(acac)_2$ /JM-T von 1/2/0,001/0,22 in einen Reaktor eingebracht. Der Reaktor wurde anschließend auf 90°C erwärmt. Nach zweistündiger Umsetzung wurde mit einer Spritze eine Flüssigkeitsprobe entnommen und chromatographisch untersucht, um die Zusammensetzung des Reaktionsmilieus zu bestimmen. Der Umwandlungsgrad von 2-CPe betrug 100% und die Selektivität auf 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan lag bei 95%.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die wenigstens 3 Kohlenstoffatome umfassen, wonach man
  - (a) ein Halogenalkan und ein Olefin in Gegenwart eines Katalysators in einem im wesentlichen wasserfreien Reaktionsmilieu umsetzt;
  - (b) wenigstens eine Fraktion des aus der Stufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisches einer Behandlung zur Verringerung des Wassergehaltes unterzieht;
  - (c) wenigstens einen Teil der in Stufe (b) behandelten Fraktion zur Stufe (a) recycliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Reaktionsmilieu höchstens 1000 mg/kg Wasser enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Reaktionsmilieu höchstens 700 mg/kg Wasser enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Reaktionsmilieu höchstens 400 mg/kg Wasser enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin man das Halogenalkan mit dem Olefin überdies in Gegenwart eines Co-Katalysators umsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Katalysator eine Kupferverbindung ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, worin der Co-Katalysator ein Amin ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das Olefin ein halogeniertes Olefin ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das halogenierte Olefin ein chloriertes Olefin entsprechend der allgemeinen Formel  $R_1ClC=CR_2R_3$  ist, worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig für H, Cl, gerades, cyclisches oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl stehen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin der hergestellte halogenierte Kohlenwasserstoff unter 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan, 1,1,2,3,3-Pentachlorpropan, 1,1,1,3,3-Pentachlorbutan, 1,1,1,3-Tetrachlorpropan, 1,1,3,3-Tetra-chlorbutan, 1,1,1,3,3,3-Hexachlorpropan und 1,1-Dichlor-2-trichlormethylpropan gewählt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die aus der Stufe (a) kommende Fraktion des Reaktionsgemisches, die nicht verbrauchte Reaktanten enthält, vor der Stufe (b) wenigstens einer Behandlung mit einem wässrigen Milieu unterworfen wird.
12. Verfahren zur Gewinnung eines fluorierten Kohlenwasserstoffes; umfassend
  - (a) die Synthese eines halogenierten Kohlenwasserstoffes nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 und
  - (b) eine Behandlung des in (a) erhaltenen halogenierten Kohlenwasserstoffes mit Fluorwasserstoff.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen