



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 111 T2 2004.10.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 175 380 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 111.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/22530**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 954 114.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/014294**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **01.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **10.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.10.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07C 17/23**

**C07C 21/18, C07C 22/08, C07C 41/24,  
C07C 43/17**

(30) Unionspriorität:

**99118168 20.08.1999 RU**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, NL**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(72) Erfinder:

**BELEN'KII, Gennadii Gerskovich, Moscow, RU;  
PETROV, Viacheslav Alexandrovich, Hockessin,  
US; POSTOVOI, Sergei Arnol'dovich, Moscow, RU;  
RESNICK, Raphael, Paul, Cary, US; ZEIFMAN, Yurii  
Vilovich, Moscow, RU**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON AUSGEWÄHLTEN FLUOROLEFINEN**

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****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung bestimmter Fluorkohlenstoffe, die eine olefinische Bindung haben, durch Defluorierung eines Fluorkohlenstoffausgangsmaterials mit einer entsprechenden gesättigten Bindung.

**HINTERGRUND**

**[0002]** Fluorierte Olefine werden verwendet, um Fluorpolymere herzustellen. Diese Polymere weisen typischerweise eine einzigartige Kombination von Eigenschaften auf. Zu diesen gehören unter anderen hohe thermische Stabilität, chemische Inaktivität, ungewöhnliche Oberflächeneigenschaften, niedrige Dielektrizitätskonstante und geringe Entflammbarkeit.

**[0003]** 2-Trifluormethyl-3,3,3-trifluorpropen (d. h.  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  oder HFIB) ist ein Beispiel eines Fluorolefins, das verwendet worden ist, um verschiedene Polymere herzustellen. Zum Beispiel ist es mit Vinylidenfluorid copolymerisiert worden, um ein alternierendes Copolymer mit außergewöhnlichen thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften herzustellen. Zahlreiche Wege zu HFIB sind offenbart worden. Zum Beispiel offenbart die US-Patentschrift 4705904 die Herstellung von HFIB durch Umsetzen von Hexafluoraceton oder Hexafluorpropylenoxid, seinem Vorprodukt, mit Keten oder einem Ketenvorprodukt bei 500°C bis 700°C. Spesen von Perfluorisobutylen, einem hochgiftigen Olefin, werden in dem rohen Produktgemisch gefunden. Die US-Patentschrift 4766238 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von HFIB durch die Umsetzung von Monochlormethyl-2-trifluormethyl-3,3,3-trifluorpropionat mit einem Amin. Der Propionatester wird durch Chlorierung des Methylsters hergestellt. Die Verwendung von Chlor oder chlorhaltigen Vorprodukten stellt ein Abfallsorgungsproblem dar. Weitere Nachteile der Verfahren des Stands der Technik sind in der US-Patentschrift 4705904 beschrieben.

**[0004]** Die US-Patentschrift 4820884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Perfluorkohlenstoffs, der mindestens sechs Kohlenstoffatome aufweist und mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist, umfassend Inkontaktbringen des entsprechenden Perfluoralkans oder Perfluorcycloalkans, das mindestens zwei benachbarte tertiäre Kohlenstoffatome aufweist, mit Aktivkohle bei einer Temperatur von etwa 300°C bis etwa 500°C.

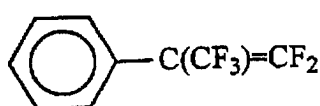
**[0005]** Es gibt ein Interesse an der Entwicklung effizienterer Verfahren für die Herstellung von ungesättigten Fluorkohlenstoffen, insbesondere fluorierten Olefinen. Weiterhin enthalten die ungesättigten Fluorkohlenstoffe, die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, auch Wasserstoff. Diese Verbindungen, ungleich perfluorierten ungesättigten Fluorkohlenstoffen, werfen ein geringeres Umweltproblem auf und sind typischerweise weniger teuer als ihre perfluorierten Analoga.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

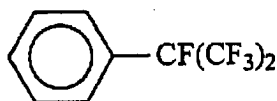
**[0006]** Ein Verfahren zur Herstellung eines olefinischen Fluorkohlenstoffs, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CHF}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ , wird bereitgestellt. Das Verfahren umfaßt Inkontaktbringen des entsprechenden Fluorkohlenstoffausgangsmaterials, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHF}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , in der Dampfphase mit einem Defluorierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Kupfer, Eisen, Nickel und Zink, bei einer erhöhten Temperatur von mindestens 300°C.

**AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG**

**[0007]** Gemäß dem Verfahren dieser Erfindung defluorieren (d. h. verlieren zwei Fluoratome) bestimmte wasserstoffhaltige Fluorkohlenstoffausgangsmaterialien überraschenderweise, anstatt daß sie dehydrofluorieren (d. h. Fluowasserstoff verlieren). Insbesondere ist gefunden worden, daß  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$  hergestellt werden kann;  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$  aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CHF}$  hergestellt werden kann;  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CHF}_2$  aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  hergestellt werden kann; und



aus



hergestellt werden kann.

**[0008]**  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$  kann durch Umsetzung von Difluormethan, Antimonpentafluorid und Perfluorpropylen in einem Autoklaven bei  $80^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Weitere Einzelheiten sind in der internationalen Veröffentlichung WO 98/42645 beschrieben.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHF}$  (227ea) kann durch die Addition von HF an Hexafluorpropen in Gegenwart von Aktivkohle hergestellt werden, wie in der britischen Patentbeschreibung 902590 beschrieben ist.  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  ist eine bekannte Verbindung (siehe Beispiel 7).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  kann nach einem Verfahren hergestellt werden, das von W. A. Sheppard, J. Am. Soc., 87, 2410(1965) beschrieben ist.

**[0009]** Das Kohlenstoffdefluorierungsmittel schließt Aktivkohle und säuregewaschene Kohlen ein (z. B. Kohlen, die mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure, gefolgt von Fluorwasserstoffsäure, behandelt worden sind). Geeignete Säurebehandlung von Kohlen ist in der US-Patentschrift 5136113 beschrieben. Der Kohlekatalysator schließt auch poröse kohlenstoffhaltige Materialien mit dreidimensionaler Matrix ein. Beispiele sind diejenigen, die in der US-Patentschrift 4978649 beschrieben sind. Beachtenswert sind kohlenstoffhaltige Materialien mit dreidimensionaler Matrix, die erhalten werden, indem gasförmige oder dampfförmige kohlenstoffhaltige Verbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffe) in eine Masse von Körnchen aus einem kohlenstoffhaltigem Material (z. B. Ruß) eingeführt werden; die kohlenstoffhaltigen Verbindungen zersetzt werden, um Kohlenstoff auf der Oberfläche der Körnchen abzuscheiden; und das so erhaltene Material mit einem Aktivierungsgas, umfassend Wasserdampf, behandelt wird, um ein poröses kohlenstoffhaltiges Material bereitzustellen. Es wird so ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundmaterial erzeugt.

**[0010]** Die Kohle-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- und Zink-Defluorierungsreagenzien können in einer beliebigen geeigneten Form, wie beispielsweise Pulver, Körnchen und Chips, sein. Die Eisen- und Nickel-Reagenzien können auch in Netzform sein. Die Metalldefluorierungsreagenzien (d. h. Cu, Fe, Ni und Zn) können durch Reaktion mit Wasserstoff bei Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  regeneriert werden.

**[0011]** In dem Verfahren der Erfindung wird ein Fluorkohlenstoffausgangsmaterial, ausgewählt aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHF}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , mit dem Defluorierungsreagenz bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $350^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$ , in Kontakt gebracht. Das Fluorkohlenstoffausgangsmaterial wird in der Dampfphase umgesetzt und kann mit dem Defluorierungsmittel in reiner Form oder verdünnt mit einem Inertgas, wie beispielsweise Argon und Stickstoff, in Kontakt gebracht werden.

**[0012]** Die Kontaktzeit beträgt typischerweise von 0,1 Sekunden bis 30 Minuten.

**[0013]** Das Dampfphasenverfahren dieser Erfindung kann unter Verwendung bekannter Praxis der chemischen Verfahrenstechnik ausgeführt werden. Das Verfahren wird bequemerweise bei atmosphärischem Druck ausgeführt, obwohl unteratmosphärische oder überatmosphärische Drücke verwendet werden können. Typischerweise werden Reaktorgefäße aus Edelstahl verwendet, obgleich andere Materialien, wie beispielsweise auf Nickel basierende korrosionsfeste Legierungen, wie beispielsweise Hastelloy®-Nickellegierung, verwendet werden können.

**[0014]** Ohne weitere ausführliche Behandlung ist anzunehmen, daß der Fachmann unter Verwendung der Beschreibung hier die vorliegende Erfindung in ihrem vollsten Umfang nutzen kann. Die folgenden speziellen Ausführungsformen sind als veranschaulichend und nicht als für den Rest der Offenbarung in irgendeiner Weise wie auch immer begrenzend anzusehen.

#### BEISPIELE Legende

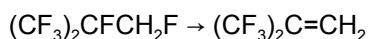
338myq ist  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$   
227ea ist  $(\text{CF}_3)_2\text{CHF}$

HFIB ist  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$   
1225zc ist  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$

**[0015]** Der für alle Beispiele verwendete Reaktor war ein Edelstahlrohr von 510 mm Länge  $\times$  14 mm Durchmesser, die Arbeitszone betrug 360 mm.

#### BEISPIEL 1

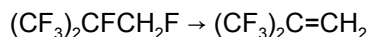
**[0016]**



**[0017]** Eisenfeilspäne (70 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt. Wasserstoff wurde für 3 Stunden bei 500°C über die Eisenfeilspäne geschickt. Der Wasserstoff-Fluß wurde gestoppt, und  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$  (338myq, 5 g) in Argon wurde für 2,5 Stunden durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (4,5 g), enthaltend  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  (Hexafluorisobuten oder HFIB, 22%) und  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$  (78%), wie durch Gaschromatographie und  $^{19}\text{F}$ -NMR bestimmt, wurde gefunden. Die Ausbeute an HFIB betrug 67% und die Umwandlung von 338myq betrug 30%.

## BEISPIEL 2

**[0018]**

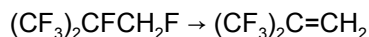


**[0019]** Aktivkohle (22 g) wurde in das Stahlrohr eingefüllt. 338myq (5 g) in Argon wurde für 5 Stunden bei 350°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (4,5 g), enthaltend HFIB (34%) und 338myq (66%), wie durch Gaschromatographie, Massenspektroskopie,  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR bestimmt, wurde gefunden. Die Ausbeute an HFIB betrug 57%.

**[0020]** Die Reaktion wurde bei 450°C wiederholt. Die Reaktorprodukte enthielten, wie durch Gaschromatographie, Massenspektroskopie,  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR bestimmt, HFIB (87%) und 338myq (13%). Die Ausbeute an HFIB betrug 67%.

## BEISPIEL 3

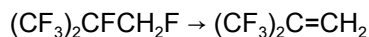
**[0021]**



**[0022]** Nickelchips (37 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt. 338myq (6,2 g) in Argon wurde für 2 Stunden bei 500°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (5,8 g), enthaltend HFIB (6,3%) und 338myq (93,7%), wurde gefunden. Die Ausbeute an HFIB betrug 57% und die 338myq-Umwandlung betrug 13%.

## BEISPIEL 4

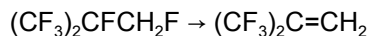
**[0023]**



**[0024]** Zinkchips (72 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt. 338myq (7,5 g) in Argon wurde für 2 Stunden bei 500°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (6 g), enthaltend HFIB (12%) und 338myq (88%), wurde gefunden. Die Ausbeute an HFIB betrug 72% und die 338myq-Umwandlung betrug 16%.

## BEISPIEL 5

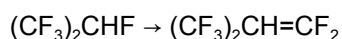
**[0025]**



**[0026]** Kupferchips (54 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt. 338myq (5 g) in Argon wurde für 2 Stunden bei 500°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (4,5 g), enthaltend HFIB (10%) und 338myq (90%), wurde gefunden. Die Ausbeute an HFIB betrug 58% und die 338myq-Umwandlung betrug 15,4%.

## BEISPIEL 6

**[0027]**



**[0028]** Eisenfeilspäne (80 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt. 227ea (10 g) wurde für 4 Stunden bei 500°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (6,1 g), enthaltend 1225zc (9,5%) und 227ea (90,5%), wurde gefunden. Die Ausbeute an 1225zc betrug 16% und die 227ea-Umwandlung betrug 55%.

## VERGLEICHBSBEISPIEL A

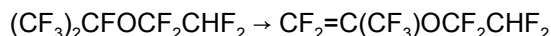
Herstellung von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 

**[0029]**  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$  kann durch die Reaktion von Difluormethan, Antimonpentafluorid und Tetrafluorethylen in einem Autoklaven bei 50°C hergestellt werden. Weitere Einzelheiten sind in der internationalen Veröffentlichung WO 98/42645 beschrieben.

**[0030]**  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$  reagierte nicht, weder wenn es mit Eisenfeilspänen noch wenn es mit Kohle unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 beschrieben in Kontakt gebracht wurde.

## BEISPIEL 7

**[0031]**

Herstellung von  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$ 

**[0032]** Eine Lösung von  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$  (21,3 g) in Isopropanol (8 ml) wurde tropfenweise zu einer Suspension von Al-Chips (1 g) und  $\text{HgCl}_2$  (0,4 g) in Isopropanol (30 ml) hinzugegeben. Nachdem die exotherme Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsgemisch für 1 Stunde bei 55°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann destilliert und eine Fraktion mit einem Sdp. von weniger als 80°C wurde gesammelt. Diese Fraktion wurde mit einer wässrigen HCl-Lösung gewaschen und dann über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destilliert, wobei sich  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  (11,8 g, 80% Ausbeute), Sdp. 44 bis 46°C, ergab. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR waren in Übereinstimmung mit der bezeichneten Struktur.

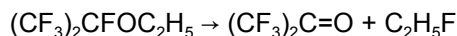
**[0033]** Eisenfeilspäne (70 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt und mit Wasserstoff bei 500°C aktiviert.  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  (4,6 g) in Argon wurden bei 500° durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (–78°C) kondensiert und ein Gemisch (3,9 g), enthaltend  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  (96,7%) und  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CHF}_2$  (3,3%) wurde gefunden. Die Ausbeute an  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CHF}_2$  betrug 18%.

## VERGLEICHBSBEISPIEL B

**[0034]**  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}_2$  reagierte nicht, weder wenn es mit Eisenfeilspänen noch wenn es mit Kohle unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 beschrieben in Kontakt gebracht wurde.

## VERGLEICHBSBEISPIEL C

**[0035]**



**[0036]**  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOC}_2\text{H}_5$  wurde nach dem Verfahren hergestellt, das in der französischen Patentveröffentlichung 1508638 (1967); Chem. Abstr. 70: 1122a, beschrieben ist.

**[0037]**  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOC}_2\text{H}_5$  defluorierte nicht, wenn es mit Eisenfeilspänen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 beschrieben in Kontakt gebracht wurde. Der Ether zersetzte sich zu Hexafluoracetone und Ethylfluorid sogar bei Temperaturen, die so niedrig wie 200°C waren.

## VERGLEICHBSBEISPIEL D

**[0038]**



Herstellung von  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_3$ 

**[0039]** Ein Gemisch von Perfluorisopropyljodid (56 g, 0,19 mol), Ethylen (5 l, 0,2 mol) und Benzoylperoxid (3,2 g) wurde in einem 100-ml-Stahlautoklaven für 6 Stunden unter Rühren auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt enthielt Perfluorisopropyljodid und  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$  in einem 1 : 1-Verhältnis. Destillation des Reaktionsgemisches ergab  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$  (Sdp. 118 bis 124°C) in 33% Ausbeute.  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$  (10 g) wurde tropfenweise zu einem Gemisch von Zinkstaub (5 g) und Essigsäure (30 ml) hinzugegeben. Nachdem die exotherme Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei 60°C gerührt, mit Wasser verdünnt und destilliert, um eine Fraktion mit einem Sdp. von weniger als 100°C zu sammeln. Das Destillat wurde von Wasser abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und erneut destilliert, wobei sich  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_3$  ergab (Sdp. 39 bis 42°C, 56% Ausbeute). Die  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{19}\text{F-NMR}$  stimmten mit der bezeichneten Struktur überein.

**[0040]** Eisenchips (70 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt und mit Wasserstoff bei 500°C aktiviert.  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_3$  (3,8 g) in Argon wurde bei 500°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (-78°C) kondensiert und ein Gemisch (1,5 g), enthaltend  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_3$  (75%) und  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  (25%), wurde gefunden. Die Ausbeute an  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  betrug 17,3%. Spuren von  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{CHC}_2\text{H}_5$  wurden ebenfalls gefunden.

## BEISPIEL 8

**[0041]**

**[0042]** Eisenchips (60 g) wurden in das Stahlrohr eingefüllt, für 4 Stunden in Argon erhitzt und dann mit Wasserstoff bei 500°C für 1,5 Stunden aktiviert.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (3,6 g) in Argon wurde bei 500°C durch das Rohr geschickt. Die Reaktorprodukte wurden in einer Falle (-78°C) kondensiert und ein Gemisch (1,5 g), enthaltend  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (79%),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$  (14%) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CF}_3)_2$  (7%), wurde gefunden. Die Ausbeute an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$  betrug 11% und die Umwandlung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  betrug 67%.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines olefinischen Fluorkohlenstoffs, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CHF}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ , umfassend: Inkontaktbringen des entsprechenden Fluorkohlenstoffausgangsmaterials, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHF}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CHF}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , in der Dampfphase mit einem Defluorierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Kupfer, Eisen, Nickel und Zink, bei einer erhöhten Temperatur von mindestens 300°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{F}$  hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen