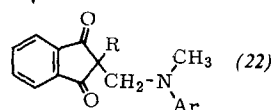
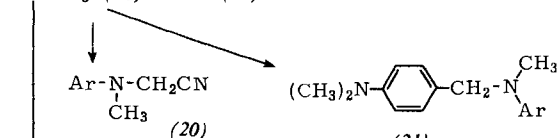
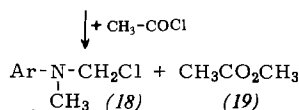
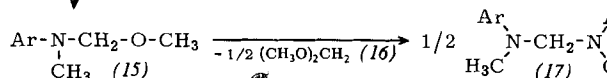
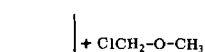
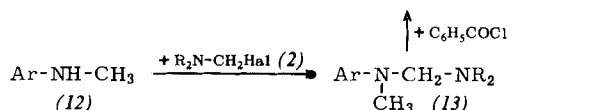
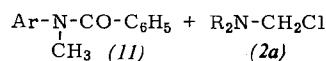


und bei der Carbonsäurechlorid-Spaltung Chlormethyldialkylamin (2a) neben substituiertem Benzanilid (11) lieferten. Ausgehend von Chlormethyl-methyläther und (12) wurden O,N-Acetale (15) gewonnen, die gleichfalls bei $\approx 80^\circ\text{C}$ zu (17) und (16) symmetrisierten; bei der Spaltung mit Acetyl-



chlorid lieferten die Acetale (15) neben Carbonsäureestern (19) die N-Chlormethyl-anilinderivate (18), die mit Cyanwasserstoff (20), mit Dimethylanilin (21) und mit monosubstituierten Indandionen (22) bilden.

[VB 13]

Herstellung und Eigenschaften von Substanzen mit an Stickstoff oder Schwefel gebundenen Perhalogenmethylgruppen

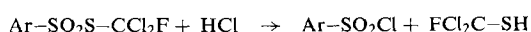
E. Klauke, Leverkusen

Vortrag beim Chemischen Colloquium am 20. Mai 1966 in Göttingen

Perchlormethanthiol (Trichlormethansulfensäurechlorid) wird durch wasserfreie HF selektiv zum Dichlorfluormethansulfensäurechlorid fluoriert. Der Ersatz weiterer Chlor-Atome durch Fluor erfordert kräftigere Fluorierungsmittel, z.B. SbF_3 oder NaF .

Während beim Umsatz von Perchlormethanthiol mit NH_3 3,6-Dichlor-1,4,2,5-dithiadiazin entsteht [1], erhält man aus Dichlorfluor- und Chlordinfluormethansulfensäurechlorid mit NH_3 die entsprechenden Säureamide $\text{FCl}_2\text{C}-\text{SNH}_2$, $K_p = 54-56^\circ\text{C}/50$ Torr bzw. $\text{F}_2\text{ClC}-\text{SNH}_2$, $K_p = 89,5^\circ\text{C}$.

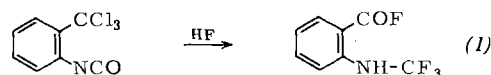
Arylthiosulfonsäure-perhalogenmethylester lassen sich mit HCl zum Thiol spalten. Trichlormethanthiol zerfällt allerdings



unter HCl -Abspaltung in Thiophosgen. Thiophosgen und andere Thiocarbonyldihalogenide erhält man auch durch thermische Spaltung der Thiosulfonsäure-perhalogenmethylester.

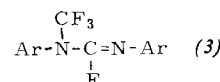
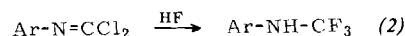
Umsetzungsprodukte des Perchlormethanthiols sind als organische Blattfungizide von praktischer Bedeutung. Der Ersatz der CCl_3 - durch die CCl_2F -Gruppe führt zu Präparaten mit erheblich breiterem Wirkungsspektrum [2].

2-Trichlormethyl-phenylisocyanate reagieren in wasserfreier HF unter $\text{Cl}-\text{F}$ -Austausch. Gleichzeitig tritt Isomerisierung ein, und es können 2-N-Trifluormethylamino-benzoylfluoride (1) isoliert werden.



N-Trifluormethylanilin-Derivate (2) werden präparativ leicht aus aromatischen Isocyaniddichloriden [3] erhalten.

Bei der Herstellung der N-Trifluormethylamine (2) lassen sich je nach Substitution und Reaktionsführung Fluorformamide, z.B. (3), in wechselnden Mengen als Dimerisationsprodukte der intermediär entstehenden Isocyanidfluoride isolieren. Die N-Trifluormethylamine (2) lassen



sich glatt mit Sulfensäurechloriden acylieren, dagegen nicht mit Carbonsäurechloriden. Chlorcarbonylisocyaniddichlorid gibt mit HF Trifluormethylisocyanat. [VB 12]

[1] A. Senning, Angew. Chem. 75, 450 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 325 (1963).

[2] E. Kühle, E. Klauke u. F. Grewe, Angew. Chem. 76, 807 (1964).

[3] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1964); E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1964).