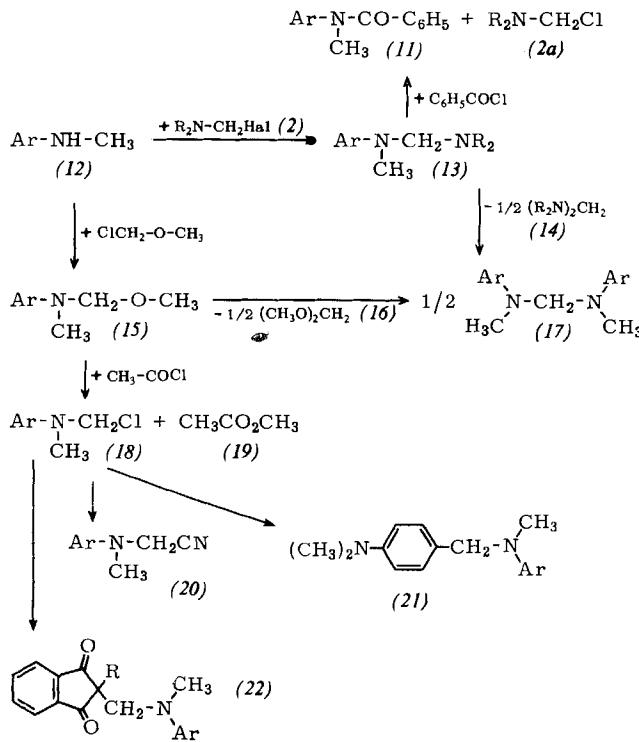


und bei der Carbonsäurechlorid-Spaltung Chlormethyldialkylamin (2a) neben substituiertem Benzanilid (11) lieferten. Ausgehend von Chlormethyl-methyläther und (12) wurden O,N-Acetale (15) gewonnen, die ebenfalls bei  $\approx 80^\circ C$  zu (17) und (16) symmetrisierten; bei der Spaltung mit Acetyl-



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

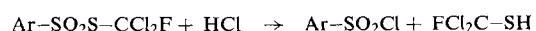
E. Klauke, Leverkusen

Vortrag beim Chemischen Colloquium am 20. Mai 1966 in Göttingen

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

Während beim Umsatz von Perchlormethan mit  $NH_3$  3,6-Dichlor-1,4,2,5-dithiadiazin entsteht<sup>[1]</sup>, erhält man aus Dichlormethan- und Chlormethansulfensäurechlorid mit  $NH_3$  die entsprechenden Säureamide  $FC_2C-SNH_2$ ,  $K_p = 54-56^\circ C/50$  Torr bzw.  $F_2CIC-SNH_2$ ,  $K_p = 89,5^\circ C$ .

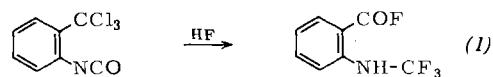
Arylthiosulfensäure-perhalogenmethylester lassen sich mit  $HCl$  zum Thiol spalten. Trichlormethan zerfällt allerdings



unter  $HCl$ -Atsspaltung in Thiophosgen. Thiophosgen und andere Thiocarbonyldihalogeneide erhält man auch durch thermische Spaltung der Thiosulfensäure-perhalogenmethyl-ester.

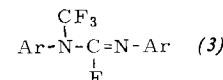
Umsetzungsprodukte des Perchlormethanthsols sind als organische Blattfungizide von praktischer Bedeutung. Der Ersatz der  $CCl_3$ - durch die  $CCl_2F$ -Gruppe führt zu Präparaten mit erheblich breiterem Wirkungsspektrum<sup>[2]</sup>.

2-Trichlormethyl-phenylisocyanate reagieren in wasserfreier HF unter  $Cl-F$ -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<sup>[3]</sup> erhalten.

Bei der Herstellung der N-Trifluormethylamine (2) lassen sich je nach Substitution und Reaktionsführung Fluorformamidine, z.B. (3), in wechselnden Mengen als Dimerisationsprodukte der intermedial entstehenden Isocyaniddifluoride 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).