



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 274 821 A1

4(51) C 07 C 145/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 318 844 5	(22)	11.08.88	(44)	03.01.90
(71)	VEB Chemiewerk Nünchritz, Meißner Straße 59, Nünchritz, 8403, DD				
(72)	Lehms, Ingeburg, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kaden, Reinfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Oese, Walfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mroß, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ziegenhagen, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von fluorierten Methylsulfensäurechloriden				

(55) Monofluordichlormethylsulfensäurechlorid, Difluormonochlormethylsulfensäurechlorid, Trifluormethylsulfensäurechlorid, Zwischenprodukt, Pflanzenschutzmittel, Trichlormethylsulfensäurechlorid, Metallfluorid, Metalloxifluorid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluorierten Methylsulfensäurechloriden, die als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln Anwendung finden. Ziel der Erfindung ist ein einfaches und ökonomisch günstiges Herstellungsverfahren. Erfindungsgemäß wird Trichlormethylsulfensäurechlorid unterhalb seines Siedepunktes mit Metallfluorid oder -oxifluorid zu Monofluordichlormethylsulfensäurechlorid, Difluormonochlormethylsulfensäurechlorid und Trifluormethylsulfensäurechlorid umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von fluorierten Methylsulfensäurechloride der allgemeinen Formel $F_nCl_{3-n}CSCl$, worin $n = 1, 2$ oder 3 ist, dadurch gekennzeichnet, daß Trichlormethylsulfensäurechlorid unterhalb seines Siedepunktes mit Metallfluorid oder -oxidfluorid umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallfluorid oder -oxifluorid Verbindungen von Eisen, Chrom oder Aluminium eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fluorierten Methylsulfensäurechloriden der allgemeinen Formel



worin $n = 1, 2$ oder 3 ist. Anwendung finden fluorierte Methylsulfensäurechloride als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung fluorierter Alkylsulfensäurechloride sind nur wenige Verfahren bekannt.

Gemäß J. allg. Chem. (russ.) 29 (1959) 3401 erfolgt die Umsetzung von Trichlormethylsulfensäurechlorid bei Raumtemperatur mit einem etwa 12fachen Überschuß an wasserfreiem Fluorwasserstoff. Erst nach 4 Tagen ist Monofluordichlormethylsulfensäurechlorid in Masseanteilen von 23% entstanden. Höher fluorierte Verbindungen sind nicht nachweisbar.

In J. allg. Chem. (russ.) 29 (1959) 2163 und 3787 werden Umsetzungen von Trichlormethylsulfensäurechlorid mit Antimonfluorid/-chlorid im Autoklaven in der Flüssigphase beschrieben. Da mehrfach fluorierte Alkylsulfensäurechloride erst bei höheren Temperaturen entstanden, wird zunächst Trichlormethylsulfensäureamid hergestellt und dann fluoriert. Durch Zugabe von Salzsäure entstehen die entsprechenden Fluor-Chlor-Methylsulfensäurechloride.

GÖLITZ beschreibt in Z. anorg. Chem. 28 (1964) 327 bzw. in Angew. Chem. (1967) 686 die Umsetzung von Trichlormethylsulfensäurechlorid in der Gasphase bei 423K in Gegenwart von aktivem Kaliumfluorid, das durch Abbau von Kaliumfluorosulfid erhalten wurde. Hierbei entstehen zunächst fluorierte Halogenalkylsulfensäurefluoride, die sich rasch bei Raumtemperatur in die Isomeren fluorierten Halogenalkylsulfensäurechloride umlagern.

In J. org. Chemistry 25 (1960) 2016 wird die Umsetzung von Trichlormethylsulfensäurechlorid und Natriumfluorid in einem organischen Lösungsmittel unterhalb 373K beschrieben. Während ein- und zweifach fluorierte Alkylsulfensäurechloride direkt entstehen, wird das dreifach fluorierte erst durch chlorolytische Spaltung aus dem entstandenen $F_3C-S-S-CF_3$ erhalten.

Gemäß Angew. Chem. 76 (1964) 807 und Angew. Chem. 74 (1962) 189 ist es möglich, aus $(F_3CS)_2Hg$, das im Autoklaven bei 523K aus Schwefelkohlenstoff und Quecksilberfluorid erhalten wurde, durch Chlorierung Trifluormethylsulfensäurechlorid herzustellen. In „Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1977, S. 139, beschreibt K. H. BÜCHEL die Umsetzung von Perchlormethylmercaptan mit Flußsäure zu Fluordichlormethansulfenylchlorid.

Nachteil aller zitierten Verfahren ist, daß es sich um Laborverfahren handelt. Die fluorierten Halogenalkylsulfensäurechloride wurden vorzugsweise für spezielle analytische Nachweise bzw. reaktionskinetische Untersuchungen hergestellt. Trotz großen ökonomischen und technischen Aufwandes waren die erreichten Ausbeuten gering.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfaches und ökonomisch günstiges Verfahren zur Herstellung von fluorierten Methylsulfensäurechloriden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung fluorierten Methylsulfensäurechloriden der allgemeinen Formel $F_nCl_{3-n}CSCl$, worin $n = 1, 2$ oder 3 ist, zu entwickeln, mit dem durch direkte Umsetzung leicht zugänglicher Ausgangsstoffe ohne großen technologischen Aufwand eine hohe Ausbeute zu erreichen ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, wenn Trichlormethylsulfensäurechlorid unterhalb seines Siedepunktes mit Metallfluorid oder -oxidfluorid umgesetzt wird.

Trichlormethylsulfensäurechlorid und Metallfluorid oder -oxifluorid, z. B. Eisen-II-Fluorid, Eisen-III-Fluorid, Eisenoxifluorid, Chrom-III-Fluorid oder Aluminiumfluorid, werden z. B. in einem Reaktionsgefäß aus Glas gemischt und bis knapp unter 423K am Rückfluß erhitzt. Die Umsetzung verläuft ohne weitere Energiezufuhr. Nach Abtrennung des gebildeten Metallhalogenid-Niederschlags wird das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation unterzogen. Es werden Monofluordichlormethylsulfensäurechlorid, Difluormonochlormethylsulfensäurechlorid und Trifluormethylsulfensäurechlorid erhalten.

Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist die direkte Umsetzung leicht zugänglicher Ausgangsstoffe in kurzer Zeit mittels einer einfachen Technologie.

Ausführungsbeispiel

Die Apparatur zur Herstellung von fluorierten Methylsulfensäurechloriden besteht aus Reaktionsgefäß, Rückflußkühler und Destillationsaufsatz.

Trichlormethylsulfensäurechlorid und Metallfluorid oder -oxifluorid werden im Reaktionsgefäß vermischt und bis knapp unter 423 K erhitzt. Die Umsetzung erfolgt ohne weitere Energiezufuhr. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Metallhalogenid-Niederschlag abgetrennt und das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation unterzogen.

Je nach Wahl der fluorhaltigen Metallverbindung und des Molverhältnisses der Reaktionspartner kann die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes variiert werden.

In Tabelle 1 sind die Beispiele zusammengestellt. Die %-Angaben sind Masseanteile.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Ausgangsstoffe		Reaktionsprodukte			unumgesetztes Cl ₃ CSCI
	Cl ₃ CSCI Mol	Metallverb. Mol	FCI ₂ CSCI %	F ₂ ClCSCI %	F ₃ CSCI %	
1	1	0,45 Fe ₂ F ₆	66,1	21,4	12,5	0
2	1	0,7 FeF ₂	58	40	2	0
3	1	0,5 FeF ₃	63,9	18	18,1	0
4	1	1,5 FeOF	64	19	17	0
5	1	0,3 CrF ₃	66,7	14,7	11,3	7,3
6	1	0,6 CrF ₃	52	9	39	0
7	1	0,7 CrF ₃	42,4	15,6	42	0
8	1	1,0 AlF ₃	61,8	10,5	1,8	25,9
9	1	1,67 AlF ₃	8,4	67,4	Spuren	24,2