

DARSTELLUNG UND THERMOLYSE VON HEXAKIS(PERFLUORORGANYLTHIO/SELENO)ETHANEN

ALOIS HAAS* und KARL W. KEMPF

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum 1,
West Germany

(Received in Germany 5 December 1983)

Abstract—Thiocarbonylcompounds such as **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e** and **1f** were prepared and irradiated with UV-light in hexane solution. The products obtained in this photolyses are **3a**, **3b** and **3c**. Only **3c** dissociates in the temperature range 140–190° reversible to **2c**. The others, **3a** and **3b**, decompose yielding bis(trifluoromethyl)diselenide, **6b** and **6d**, without forming the corresponding methyl radical **2a** and **2b**. This was proved by spin-trapping experiments utilizing phenyl-*t*-butylnitron. Attempts to prepare **3e** were unsuccessful but led to the new compounds **7a**, **7b**, **7c**, 1,1,1-tris(trifluoromethylseleno)ethan (**7d**) and, surprisingly, **9**. Physical and spectroscopic data of the newly prepared substances are provided.

Zusammenfassung—Thiocarbonylverbindungen wie z. B. **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e** und **1f** werden hergestellt und mit UV-Licht in Hexan-Lösung bestrahlt. Diese Photolysereaktion liefert die Substanzen **3a**, **3b** und **3c**. Nur **3c** dissoziiert im Temperaturbereich 140 bis 190° reversibel zum Radikal **2c**. Die Verbindungen **3a** und **3b** zersetzen sich zu bis(trifluormethyl)diselen, **6b** und **6d**, ohne dass sich die entsprechenden Radikale **2a** und **2b** bilden. Versuche, **3e** zu synthetisieren, scheiterten, führten aber zu den neuen Substanzen **7a**, **7b**, **7c** sowie zu 1,1,1-tris(trifluormethylseleno)ethan (**7d**) und unerwartet zu **9**. Physikalische und spektroskopische Daten der erstmals hergestellten Verbindungen werden angegeben.

EINLEITUNG

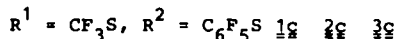
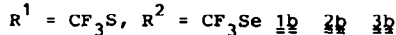
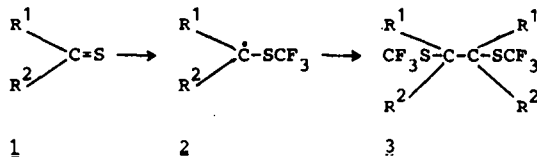
Mit der Feststellung von Lankamp *et al.*,¹ dass die Dimerisierung des Triphenylmethyls nicht zum Hexaphenylethan führt, sondern zum sterisch weniger belasteten 4-Triphenylmethyl-1-diphenylmethyl-2,5-cyclohexadien nahm das Interesse zu, ein "echtes" hexa-substituiertes Ethan zu synthetisieren, das mit ähnlicher Leichtigkeit dissoziiert wie das Dimere des Triphenylmethyls—Seebach *et al.*² stellten die ersten nicht verbrückten Hexakis(arythio)ethane her, die ab 110° ESR-spektroskopisch nachweisbar³ zu Tris(arythio)methylradikalen dissoziieren. Die Thermolyse von Hexakis(methylthio)ethan⁴ verläuft dagegen zu Tetrakis(methylthio)ethen und Dimethyldisulfan.

Das von Haas *et al.*^{5,6} erstmals durch Photolyse von Bis(trifluormethyl)trithiocarbonat dargestellte Hexakis(trifluormethylthio)ethan (**3d**) dissoziiert schon bei 20° reversibel zum Tris(trifluormethylthio)methyl-Radikal (**2d**)—Die Dissoziationsenergie wurde zu 57.3 kJ/mol bestimmt.⁵ Falls die leichte Homolyse des Hexakis(trifluormethylthio)ethans sterisch bedingt ist, sollte eine Substitution des Schwefels durch Selen zu einer noch leichteren Spaltung der C—C-Bindung führen. Jedenfalls kann man erwarten, dass bei der Thermolyse von Hexakis(trifluormethylseleno)ethan (**3e**) persistente Radikale auftreten. So zeigt z.B. das von Ingold⁷ erzeugte erste CF₃Se-substituierte Methylradikal (Me₃C)₂C[•]SeCF₃ gegenüber dem Radikal (Me₃C)₂C[•]SeCH₃ eine um mehr als drei Zehnerpotenzen erhöhte Persistenz. Auch im Falle der Triarylmethylradikale wirkt sich die Perfluorierung radikalstabilisierend bzw. lebensdauererhöhend aus.⁸

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Hexakis(trifluormethylthio)ethan kann bei der Photolyse ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$) von Bis(trifluormethyl)

trithiocarbonat in 18proz. Ausbeute isoliert werden.⁶ Um die allgemeine Gültigkeit der in Schema 3 dargestellten Reaktion zu prüfen, wurden **1a**,⁹ **1b**, **1c**, **1d**, **1e** und Bis(trifluormethylthio)trithiocarbonat (**1f**)¹⁰ einer Photolyse unterworfen.



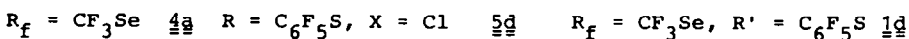
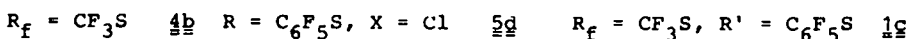
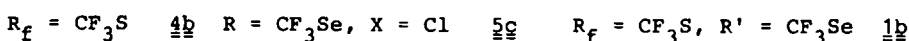
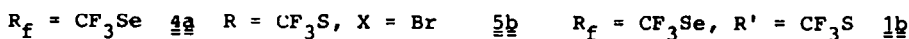
Schema 1.

Die Synthese von **1b** erfolgt entweder durch Umsetzung von Trifluormethyldithiokohlensäurebromid (**5b**)¹⁰ mit Bis(trifluormethylseleno)quecksilber (**4a**) oder von Se-trifluormethylselenothio-kohlensäurechlorid (**5c**)⁹ mit **4b** bei 20° ohne Lösungsmittel. Analog werden **1e** aus Thiophosgen und Bis(pentafluorphenylthio)blei (**4c**) synthetisiert, **1e** bzw. **1d** werden aus **4b** bzw. **4a** und **5d** in Pentan hergestellt.

Das bei der Umsetzung von **4c** mit Thiophosgen als Nebenprodukt anfallende **5d** erhält man in 60proz. Ausbeute bei Verwendung eines 4–5fachen Überschlusses Thiophosgen. UV-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass für diese Thio-carbonylverbindungen der $\pi-\pi^*$ -Übergang zwischen 318 und 299 nm und der $n-\sigma^*$ Übergang zwischen 279 und 259 nm liegt. Vorversuche ergaben, dass die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge



M = Hg



M = Pb



Schema 2.

$\lambda_{\max} = 300$ nm die besten Ausbeuten an 3 lieferte. Die Photolysereaktionen sind daher mit UV-Licht dieses Wellenlängenbereichs durchgeführt worden, wobei der Ablauf UV- bzw. ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde.

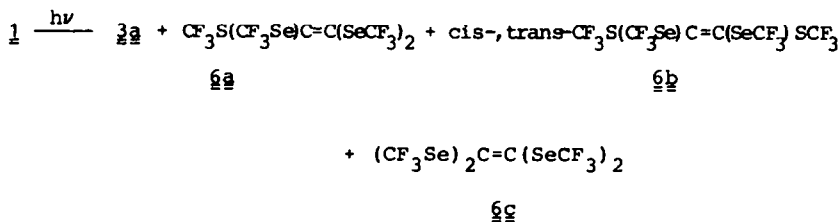
Bestrahlt man 1a, gelöst in n-Hexan, bei 20° eine gute Stunde lang und kühlt das Reaktionsgemisch auf -80° ab, so kristallisieren 15–20% 3a aus. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge mehrerer Ansätze erhält man nach Abdestillieren des n-Hexan i. Vak. ein braunes Öl, das bei 50–60°/1 Torr eine gelbe Flüssigkeit liefert, die laut GC-MS Untersuchungen 80% 6a sowie cis-trans-6b und 6c enthält. Das durch präparative Gaschromatographie weitgehend gereinigte 6a ist nicht von vornherein Hauptprodukt des Photolyserückstands, sondern wird offenbar erst bei der Destillation gebildet. Die Entstehung dieser Substanz in derart hohem Anteil ist überraschend, zumal sie bei der Thermolyse von 3a in Lösung nicht entsteht.

bestätigen die angegebene Konstitution. Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge (langsames Abkondensieren des Lösungsmittels) isoliert man einen Rückstand, der hauptsächlich aus Tetrakis-(trifluormethylthio)ethen (6d) besteht. Hinweise auf selenhaltige Ethenderivate werden nicht beobachtet.

Bei der im präparativen Massstab durchgeführten Photolyse von 1c erhält man etwa 30% 3c. Auch dieses Ethan-Derivat kristallisiert beim Abkühlen der Lösung auf -80° in Form farbloser Kristalle aus.

Gegenüber 3a und 3b ist 3c thermisch wesentlich stabiler. Erhitzt man eine Lösung von 3c in C_6F_6 auf 73° (7 Tage), so lassen sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch keine Veränderungen nachweisen. Im Massenspektrum von 3c tritt das Kation von 2c als Basispeak auf, während 3a, b das entsprechende Fragment 2a, b nur mit einer relativen Häufigkeit von 3–5% aufweisen.

Durch GC-MS-Kopplung und ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnten bei der Photolyse von 1c



Schema 3.

Die unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführte Photolyse von 1b liefert 3b in ca 20proz. Ausbeute. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, dass die Photolyse von 1a und 1b unter vergleichbaren Bedingungen etwa gleich schnell abläuft. Die spektroskopischen Daten von 3b

zusätzlich Pentafluorphenyltrifluormethyl-sulfan und -disulfan¹¹ und Bis(pentafluorphenyl)disulfan¹² nachgewiesen werden. Dagegen wurde das Auftreten von 6d nicht beobachtet.

Die Photolyse von 1d, 1e und 1f liefert keine entsprechenden Ethan-Derivate. ESR-Spektro-

skopische Untersuchungen¹³ zeigen, dass bei der Photolyse von **1f** das $(\text{CF}_3\text{SS})_2\text{C}$ -Radikal und von **1d** wahrscheinlich das $(\text{CF}_3\text{Se})(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})(\text{CF}_3\text{S})\text{C}$ -Radikal gebildet werden. Offenbar kann die Dimerisierung der Radikale nicht mit Zersetzungsreaktionen konkurrieren. Im Falle von **1e** konnten überhaupt keine Radikale beobachtet werden.

Versuche zur Darstellung von Hexakis-(trifluormethylseleno)ethan (3e)

Reaktion von Tetrabrommethan mit **4a** führt unter milden Bedingungen schnell und glatt zu **7b**. Im Gegensatz dazu ist aus Hexabrommethan das gewünschte **3e** nicht zugänglich, obwohl thermodynamische Gründe nicht gegen den Ablauf dieser Reaktion sprechen.¹⁴

Durch Umsetzung von Adamantanon mit Tris(trifluormethylseleno)boran (8)⁹ wurde gezeigt, dass sich dieses Boran analog dem Tri(phenylseleno)boran¹⁵ verhält. Die Umsetzung des aus Oxalylchlorid und **4a** leicht zugänglichen **7c** mit **8** brachte nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde lediglich die Zersetzung der Borverbindung beobachtet; **7c** wird nicht umgesetzt. Um die Synthese von Hexakis(organylthio)ethanen durch Kopplung der entsprechenden Tris(arylthio)- und Tris(alkylthio)methylolithium-Verbindungen mit Iod² auf die Selenoanalogen zu übertragen, ist eine Modifizierung des Metallierungsmittels erforderlich.^{16,17} Versuche mit nicht "selenophil" wirkenden Lithiumdialkylamiden¹⁸ führten im Falle des **7a**, das aus Iodoform und **4a** leicht zugänglich ist, nicht zum Erfolg.

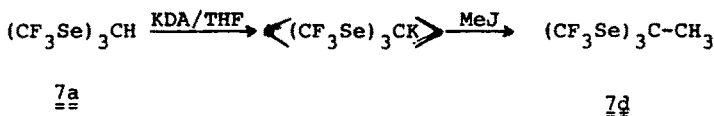
Offenbar hat von den möglichen mesomeren Grenzstrukturen die in Schema 5 beschriebene Konstitution ein grosses Gewicht, in der die C—N-Bindung eine hohe Rotationsbarriere besitzt. In dem resultierenden planaren Skelett des Moleküls ist offenbar auch die Rotation der Isopropylgruppen behindert, so dass jede der vier Methylgruppen ein eigenes Dublett mit allerdings gleicher Kopplungskonstante zeigt.

Thermisches Verhalten von 3a, 3b und 3c

Die ESR-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse von **3c** in Diphenylether zeigt im Bereich von 140–190° eine weitgehend reversible Homolyse unter Radikalbildung von **2c**.²⁰ Eine quantitative Analyse dieses Gleichgewichts war jedoch wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Die Thermolyse von **3a** und **3b** liefert neben Bis(trifluormethyl)diselan die entsprechend substituierten Ethene (Schema 6) ohne dass Radikale ESR-spektroskopisch beobachtet werden konnten. Das schliesst jedoch die Bildung der erwarteten Radikale nicht aus. Die Möglichkeit eines indirekten ESR-Nachweises durch Spin-trapping,²¹ d.h. Reaktion eines kurzlebigen oder wegen seiner Linienbreite nicht direkt beobachtbaren Radikals mit einem diamagnetischen "spin trap" unter Bildung eines relativ langlebigen Spin-Addukts, wurde daher untersucht.

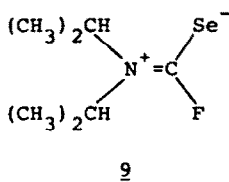
Spin-trapping Experimente mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) und 2-Nitroso-2-methylpropan (NtB)

Um die grundsätzliche Brauchbarkeit von PBN zum Abfangen der Radikale **2a**, **2b** und **2c** zu testen, wurde zunächst die Reaktion mit dem Tri(trifluormethyl-



Schema 4.

Das reaktivere Kaliumdiisopropylamid (KDA)¹⁹ vermag jedoch **7a** zu deprotonieren, wie durch Abfangen des Carbanions mit Methyljodid gezeigt werden konnte. Überraschenderweise bildet sich bei der Umsetzung von KDA mit **7a** und anschliessender Iodkopplung nicht das erwartete Ethan-Derivat, sondern es entsteht ein weisser, i. Vak. gut sublimierbarer, unangenehm riechender Feststoff, der sich als das bisher unbekannte *N,N*-Diisopropylselenocarbamoylfluorid (**9**) erwies. Besonders aufschlussreich zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **9** die Nicht-Äquivalenz der beiden Isopropylgruppen und für jede der vier Methylgruppen ein eigenes Signal.



Schema 5.

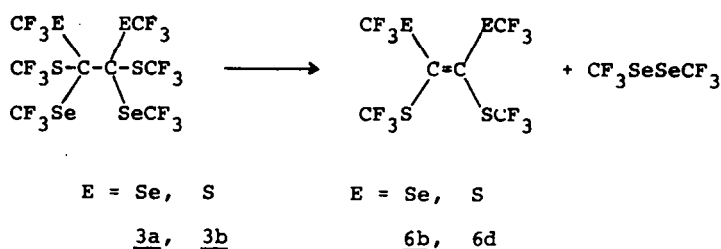
thio)methyl-Radikal (2d) untersucht, das durch Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan (10) entsteht¹³ (Schema 7).

In Gegenwart von PBN sollte entweder **2d**, das CF_3S -Radikal oder sollten beide abgefangen werden können (Schema 8).

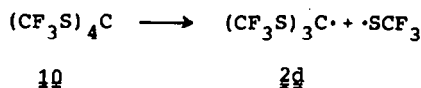
Versuche, das erwartete $\text{CF}_3\text{S-PBN}$ -Addukt gesondert zu untersuchen, führten nicht zum Erfolg (siehe Tabelle 1). Mit CF_3SSCF_3 , dessen Photolyse CF_3S -Radikale liefert,^{22,23} konnte nur das CF_3 -Addukt²¹ beobachtet werden, ähnlich wie im Falle des Di-*tert*-butylthioketons.²⁴ Offenbar findet sowohl eine Spaltung der S—S- als auch der C—S-Bindung statt.²⁵ Die Reaktion der CF_3S -Radikale mit PBN ist somit sehr viel langsamer als die der CF_3 -Radikale.

Bei der UV-Bestrahlung einer benzolischen Lösung von 10 und PBN erhält man ein Triplett ($a_N = 14.1$ G) von 6 Linien mit einem Abstand von 1.25 G und einer Linienbreite von 0.56 G (Abb. 1). Zwei kleine Linien im Abstand von 2.8 G werden dem Radikal 2d zugeordnet. Die anderen Linien dieses Radikals werden von den Nitroxyl-Signalen überlagert.

Das Spin-Addukt des Radikals **2d** sollte man bei der Homolyse von **3d** in Gegenwart von PBN erhalten. Das



Schema 6.



Schema 7.

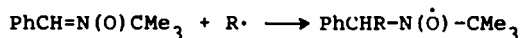
ESR-Spektrum, das von einer 0.1 M Lösung von **3d** und PBN in Benzol aufgenommen wurde, zeigt in Abb. 2, neben dem bekannten Signal von **2d** auch das Spektrum eines Spin-Addukts, dessen Daten mit denen des bei der Photolyse von **10** (Abbildung 1) erhaltenen Radikals übereinstimmen. Aufgrund der beobachteten Hyperfeinaufspaltung muss das ungepaarte Elektron nicht nur mit dem β -H, sondern auch mit der $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}$ -Gruppe koppeln. Da eine Kopplung der Fluoratome über so viele Bindungen hinweg nicht zu erwarten ist—sie wird beim $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$ -Addukt (Tabelle 1) ja auch nicht beobachtet—muss eine durch die Konformation des Moleküls bedingte Raumkopplung angenommen werden. Wahrscheinlich befindet sich eine der drei CF_3S -Gruppen in einer für die Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron günstigen Position. Ein Strichdiagramm des ESR-Spektrums mit der versuchsweisen Annahme $a(\beta\text{-H}) = 2 a(3\text{F})$ liefert ein 6-

Linienpektrum, das mit den experimentellen Daten in Einklang steht. Das ESR-Spektrum des $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}$ -PBN-Addukts ist also durch folgende Parameter charakterisiert: $a(\text{N}) = 14.1 \text{ G}$; $a(\text{H}) = 2.4 \text{ G}$; $a(3\text{F}) = 1.2 \text{ G}$; $\Delta H_{pp} = 0.55 \text{ G}$.

Die Untersuchung des analogen $(\text{CF}_3\text{Se})_3\text{C}$ -PBN-Addukts durch Photolyse von **7b** in Gegenwart von PBN in benzolischer Lösung (ca 0.1 M) liefert ein ESR-Spektrum, das aus drei breiten, schlecht aufgelösten und unsymmetrischen Signalgruppen besteht (Abb. 3). Im Verlauf der Photolyse steigt die Konzentration der Spin-Addukte, jedoch lässt sich wegen der schlechten Auflösung des Spektrums keine eindeutige Zuordnung treffen. Wahrscheinlichster Grund für die beobachtete Asymmetrie ist das Vorliegen verschiedener Spezies, darunter auch das $(\text{CF}_3\text{Se})_3\text{C}$ -PBN-Addukt.

Obwohl, wie gezeigt, PBN ein geeignetes Spin-trap für **2** ist, konnten bei der Thermolyse von **3a**, **3b** und **3c** in Gegenwart von PBN bei 20, 35 und 45° keine entsprechenden Spin-Addukte ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Es trat immer nur das F_3C -PBN-Addukt auf. Für **3c** ist dieses Ergebnis nicht überraschend, da bei der ESR-Thermolyse erst ab 140° **2c** beobachtet wird.²⁰

Als zweites Spin-trap wurde 2-Methyl-2-nitrosopropan (NtB) getestet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ebenso wie PBN reagiert NtB nicht mit dem Trifluormethylthiyl-Radikal, bildet jedoch mit der CF_3 -Gruppe ein extrem persistentes Addukt. Bei der Photolyse von **10** (0.1 M) in Benzol in Gegenwart von NtB beobachtet



Schema 8.

Tabelle 1. ESR-Daten der PBN-Spin-Addukte $\text{R}-\text{CH}(\text{PH})-(\text{NO})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Substrat	Methode	Hyperfeinaufspaltung [G]		ΔH_{pp} [G]	R
		a_N	$a_{\beta\text{-H}}$		
$\text{CF}_3\text{I}/\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$	h ν	13.8	1.6 [= $a_F(3\text{F})$]	0.75	CF_3
CF_3SSCF_3	h ν	13.9	1.6 [= $a_F(3\text{F})$]	0.75	CF_3
$\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$	h ν	14.0	1.6 [= $a_F(3\text{F})$]	0.75	CF_3
CF_3SCl (a)	h ν	13.8	1.6 [= $a_F(3\text{F})$]	0.75	CF_3
$[(\text{CF}_3\text{S})_2(\text{CF}_3\text{Se})\text{C}]_2$	Δ	14.1	1.6 [= $a_F(3\text{F})$]	0.80	CF_3
$[(\text{CF}_3\text{Se})_2(\text{CF}_3\text{S})\text{C}]_2$	Δ	14.1	1.7 [= $a_F(3\text{F})$]	0.90	CF_3
$[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}]_2$	Δ	14.1	1.6 [= $a_F(3\text{F})$]	0.90	CF_3
$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$	h ν	14.1	2.4 $a_F(3\text{F}) = 1.2$	0.50	$\text{C}(\text{SCF}_3)_3$
$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}-\text{C}(\text{SCF}_3)_3$	Δ	14.1	2.4 $a_F(3\text{F}) = 1.2$	0.55	$\text{C}(\text{SCF}_3)_3$
$(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{C}$	h ν	15.0	nicht aufgelöst	1.4–1.8	$\text{C}(\text{SeCF}_3)_3$
$\text{N}(\text{SCF}_3)_3$ (a)	Δ	14.25	7.28	2.55*	$\text{N}(\text{SCF}_3)_2$
	h ν	13.9	1.65 [= $a_F(3\text{F})$]		C_6F_5
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SSC}_6\text{F}_5$ (b)	h ν	13.5	2.25	1.1†	SC_6F_5
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}(\text{S})\text{SCF}_3$ (b)	h ν	14.0	2.4 $a_F(3\text{F}) = 1.2$	0.55	$\text{C}(\text{SCF}_3)_2\text{SC}_6\text{F}_5$

* g = 2.0059.

† g = 2.00657. Wenn nicht anders vermerkt, 0.1 molare Lösungen in Benzol; (a) in CCl_4 , (b) in Hexan.

Tabelle 2. ESR-Daten der NtB-Spin-Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}(\text{O})-\text{R}$

Substrat	Methode	Hyperfeinaufspaltung a_N [G]	ΔH_{pp} [G]	R
CF_3SSCF_3	hv	$12.0 (\pm 0.2) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.2 ± 0.1	CF_3
$\text{CF}_3\text{J/Bu}_3\text{SnSnBu}_3$	hv	$12.1 (\pm 0.2) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.2 ± 0.1	CF_3
CF_3SBr	hv	$12.1 (\pm 0.8) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.1 ± 0.1	CF_3
$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	hv	15.3	1.0 ± 0.1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{N}(\text{SCF}_3)_3$	hv, Δ	kein Radikal		
$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$	hv	$11.9 (\pm 0.2) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.3 ± 0.1	CF_3
	hv	$15.2 (\pm 0.2)$	0.9	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}-\text{C}(\text{SCF}_3)_3$	Δ	$15.1 (\pm 0.2)$	1.0 ± 0.1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{CF}_3\text{SeSCF}_3$	hv	12.1	1.0 ± 0.1	CF_3
	hv	15.3	0.8 ± 0.1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{C}$	hv	kein Radikal		
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SSC}_6\text{F}_5$	hv	$21.3 a(\text{F}_5) = 1.9$	0.8 ± 0.1	SC_6F_5

Wenn nicht anders vermerkt, in benzolischer Lösung (0.1 oder 0.01 M), Δ = RT ohne Bestrahlung, a = in Hexan (0.001 M).

man das Signal des $\text{CF}_3-\text{N}(\text{O})-\text{CMe}_3$ ²⁶ und des Di-*tert*-butyl-nitroxyls. Für ein Addukt des **2d** sind keine Hinweise vorhanden. Eine Lösung von **3d** in NtB/Benzol zeigt neben einem schwachen Signal des freien Radikals **2d** nur das bekannte²⁷ Triplett des $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{NO}^\bullet$ ($a_N = 15.1$ G). Während der Aufnahme des ESR-Spektrums steigt die Konzentration des Di-*tert*-butyl-nitroxyls merklich an. Offenbar wird in diesem System kein $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}-\text{NtB}$ -Addukt gebildet. Die im Vergleich zum System **3d**/PBN geringe Konzentration an freiem **2d** (vgl. Abb. 2) sowie die Zunahme der Konzentration an $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{NO}^\bullet$ deutet darauf hin, dass ersteres Radikal zu einer diamagnetischen Spezies in einer solchen Weise abreagiert, dass letzteres gebildet wird. Eine solche

Reaktion könnte etwa nach Schema 9 ablaufen.

Diese Vorstellung wird gestützt von der Beobachtung, dass beim Einleiten von NO^\bullet in eine Lösung von **3d** das ESR-Signal des Radikals **2d** verschwindet. Das entstandene Abfangprodukt Tris-(trifluormethylthio)nitrosomethan konnte in präparativen Versuchen isoliert und charakterisiert werden.²⁸ Bei der Photolyse von **7b** in Gegenwart von NtB wurde kein Radikal beobachtet. Als Fazit der Spin-trapping Experimente lässt sich festhalten, dass PBN ein geeignetes Substrat zum Abfangen des Radikals **2** ist. Die Tatsache, dass für die Selenoethan-Derivate **3a** und **3b** keine entsprechenden Spin-Addukte beobachtet wurden, beweist, dass die Thermolyse nicht über die Homolyse der C—C-Bindung verläuft.

Eine synchrone Eliminierung von Bis(trifluormethyl)diselan sollte nach 1. Ordnung ablaufen. Kinetische Vorversuche haben gezeigt, dass für **3a** die Halbwertszeit der Thermolyse (bei 56°) konzentrationsabhängig ist. Sie schliessen einen solchen Mechanismus also aus. Da Kettenstarter wie AIBN keinen signifikanten Einfluss auf die Thermolyse von **3a** und **3b** haben und auch mit den stabilen freien Radikalen Galvinoxyl, Diphenylpicrylhydrazyl oder dem Koelschen Radikal keine Reaktion nachgewiesen werden konnte, ist ein anderer radikalischer Mechanismus (vgl. Lit. 4) unwahrscheinlich. Die Substitution von zwei oder vier Schwefelatomen in **3d** durch Selen führt also zu einem völlig verschiedenen chemischen Verhalten.

Die Destabilisierung des Grundzustandes von **3d** durch sterische Effekte (Back-Strain²⁹ und Front-Strain^{29,30}), die zur Erniedrigung der C—C-Dissoziationsenergie beiträgt, wird offenbar nicht durch den sterischen Anspruch des Schwefels verursacht, sondern durch die Abstossung der CF_3 -Gruppen. Ersatz von Schwefel durch Selen führt zur Vergrößerung des Abstandes der CF_3 -Gruppen und stärkt damit die C—C-Bindung, wodurch ein anderer Zerfallsmechanismus induziert wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Abb. 1. ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **5e** und PBN in C_6H_6 bei 20°. (a) Vor der Bestrahlung (gain = 10^6). (b) Nach 14 min UV-Bestrahlung mit TQ 150 Lampe (gain = 10^5).

Analysenmethoden: Gaschromatographische Analysen: Perkin-Elmer F 20 H Fraktometer, 6 m OV 17 Glassäule, Temperaturprogramm (20–200°, 10°/min) Helium (30

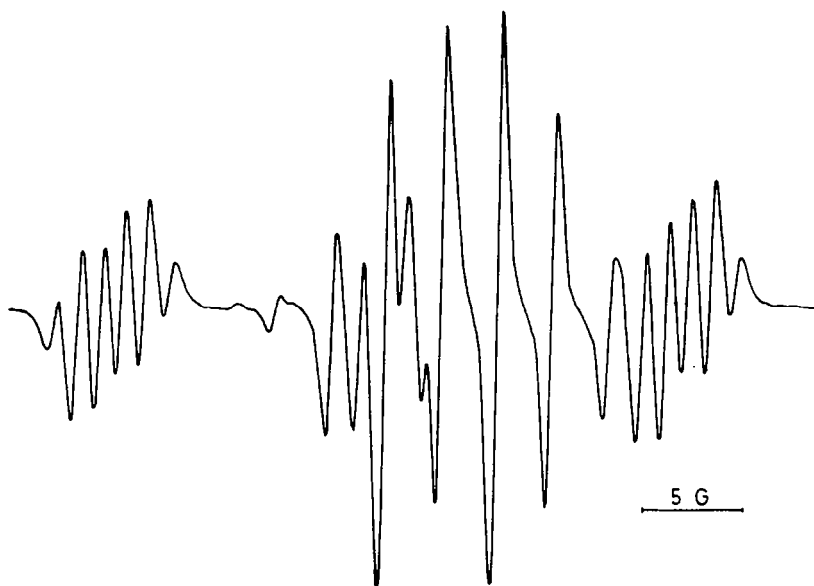


Abb. 2. ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **3d** und PBN in C_6H_6 nach 1 Std. bei 20° .

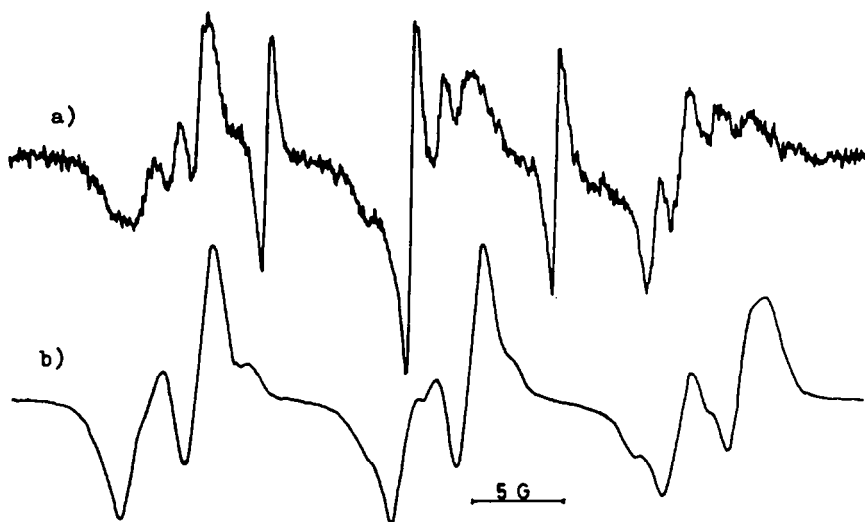
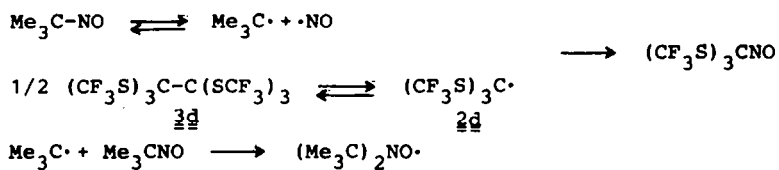


Abb. 3. ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **5b** und PBN in C_6H_6 bei 20° . (a) Vor der Bestrahlung (gain = 10^6). (b) Nach 90 min UV-Bestrahlung mit TQ 150 Lampe (gain = 10^5).



Schema 9.

ml/min) als Trägergas. Analytische Dünnschichtchromatogramme: Polygram SIL G/UV₂₅₄ (Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), Laufmittel: Hexan oder Pentan. Massenspektroskopische Untersuchungen: Varian MAT-Spektrometer, Modell CH-7; die Messungen erfolgten bei 70 eV/100 mA. Bruchstücke, die ein Isotopenmuster zeigen, werden zur Vereinfachung nur durch die jeweilige Isotopenspitze charakterisiert. Infrarotspektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325. Feste Substanzen werden als KBr-Presslinge oder Paraffin-Verreibung, flüssige Verbindungen also Kapillarschicht zwischen KBr-Platten und Gasspektren in einer 10 cm Gasküvette mit KBr-Fenstern aufgenommen. Schultern und schwache Banden werden nicht angegeben. Elektronenanregungsspektren: Perkin-Elmer 402 UV-VIS-Spektrophotometer oder Perkin-Elmer 550 Spektrophotometer; 1 cm Quarzküvetten, n-Hexan-Lösungen etwa 10^{-2} bzw. 10^{-5} molar. ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker HX-60/S-Spektrometer. Die Messungen erfolgten bei Raumtemp. in 30 bis 50proz. Lösungen der Substanzen in C_6F_6 oder CCl_3F , die auch als innerer Standard dienen. Die chemischen Verschiebungen werden mit umgekehrtem Vorzeichen in ppm gegen CCl_3F angegeben. ^1H -NMR-Spektren: Perkin-Elmer R 12 A, Bruker BP 80 bzw. Bruker WM 250 Spektrometer. TMS wurde als innerer Standard verwendet. Für die 60 MHz-Spektren wurde C_6F_6 und für die 80 und 250 MHz-Spektren CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet. ^{13}C - und ^{77}Se -Spektren: Bruker WM 250 Spektrometer. Als Lösungsmittel und Locksubstanz wurden CDCl_3 oder C_6D_6 benutzt. Die ^{13}C -Verschiebungen sind in ppm gegen TMS und die ^{77}Se -Verschiebungen in ppm gegen $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ angegeben. Alle Messungen bei Raumtemp. ESR-Spektren: Bruker B-ER 420 Spektrometer. Es wurden Quarzröhrchen mit einem Aussendurchmesser von 3 bzw. 5 mm verwendet. Leicht flüchtige Substanzen wurden an der Vakuumapparatur mit fl. N_2 eingefroren, evakuiert, aufgewärmt und mit trockenem, sauerstofffreiem N_2 (99,999%; Oxyorb) begast. Diese Prozedur wurde vier- bis fünfmal wiederholt, bevor das Röhrchen abgeschmolzen wurde.

Spin-trapping Experimente: Lösungen (0.1 M) von Penyl-tert-butylnitron in C_6H_6 , CCl_4 oder n-Hexan werden angesetzt und jeweils 0.3 ml der Stammlösung für die Bereitung einer Probe verwendet. Leicht flüchtige Substrate sind an der Vakuumapparatur aufkondensiert und schwer flüchtige Substanzen im Röhrchen vorgelegt worden. Die Stammlösungen von 2-Nitroso-2-methyl-propan werden in einer Glovebox unter Argon angesetzt. Alle Proben für die Spin-trapping Experimente werden, wie oben beschrieben, durch die Einfrier-Auftau-Methode entlüftet und abgeschmolzen. Sie werden mit fl. N_2 gekühlt und erst unmittelbar vor der Messung, die bei Raumtemp. erfolgte, aufgetaut. Für die UV-Bestrahlung der abgeschmolzenen Röhrchen wird eine Tauchlampe TQ 150 (Hanau) verwendet, die vor der Cavity des ESR-Spektrometers montiert ist.

Radikal-Abfangversuche mit Galvinoxyl, Koelschem Radikal und Diphenylpicrylhydrazyl: Es werden jeweils etwa 2×10^{-2} molare benzolische Lösungen von **3a** und **3b** angesetzt. Die Lösungen der Radikalfänger (ca 10^{-3} molar in C_6H_6) und der Substrate werden in einer Doppelkammerküvette mit N_2 (99,999% Oxyorb) ca 20 min gespült. Die getrennten Lösungen werden dann vermischt und die zeitliche Abnahme der UV-Absorption verfolgt. Durch Blindversuche ist gesichert, dass die langsame Abnahme der Extinktion der Radikalfänger nicht durch die Anwesenheit der Ethan-Derivate beeinflusst wird.

Se,Se-Bis(trifluormethyl)diselenothiocarbonat (1a). Zur Darstellung von **1a** wurde das bisher bekannte Verfahren⁹ modifiziert. In einem 50 ml Rundkolben werden 20.00 g (40.30 mmol) **4a** vorgelegt und 2.30 g (20.00 mmol) frisch destilliertes Thiophosgen aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird zum Schutz vor Tageslicht mit Al-Folie umhüllt und drei d bei Raumtemp. stehen gelassen. Durch Fraktionierung an einer Stock'schen Vakuumapparatur (–50/–196°) erhält man 6.00 g (88%) **1a** als tiefrote Flüssigkeit. UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$: 509 nm (24), 315 (6600), 273 (4800), 209 (8200).

S,Se-Bis(trifluormethyl)selenodithiocarbonat (1b)

(a) In einem 50 ml Rundkolben werden 14.00 g (29.20 mmol) **4a** worgelegt und 6.50 g (22.10 mmol) **5b** aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Eisbad gekühlt, mit Al-Folie vor Sonneneinstrahlung geschützt und über Nacht stehen gelassen. Durch fraktionierte Kondensation an einer Stock'schen Vakuumapparatur erhält man 7.30 g Rohprodukt (86%), das nur durch geringe Mengen Bis(trifluormethyl)diselen und einige nicht identifizierte Substanzen verunreinigt ist.

(b) Wie oben beschrieben werden 3.60 g (9.00 mmol) **4b** mit 2.00 g (8.80 mmol) Se-Trifluormethyl-selenothiokohlsäurechlorid (**5c**) umgesetzt und gereinigt. Auswaage: 2.1 g Rohprodukt (81%) von vergleichbarem Reinheitsgehalt. Analytisch reines **1b** wird durch zweimalige Auftrennung mittels eines präparativen Gaschromatographen (OV 17, 10% Beleg, 6 mm Durchm., 4.5 m, 100°, He-Strom: 80 ml/min) gewonnen als tiefrote, leicht flüchtige (Dampfdruck bei RT ca 5 Torr) Flüssigkeit.

$\text{C}_8\text{F}_6\text{S}_2\text{Se}$ (293.1) Ber. C, 12.29; S, 21.88. Gef. C, 12.30; S, 19.40%.— ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.9$ (s), $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 35.6$ (s).— ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 123.0$ (q), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 337.6$ Hz; $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 127.0$ (q), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 314.7$ Hz; $\delta(\text{CS}) = 193.8$ (s).— ^{77}Se -NMR: 973.6 (q von q), $^2\text{J}_{\text{SeF}} = 15.9$ Hz, $^4\text{J}_{\text{SeF}} = 3.7$ Hz.—UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$: 499 nm (22), 318 (4400), 271 (6300), 206 (7500).—IR: (gas, 5 Torr) 1195 (vs), 1170 (vs), 1100 (vs), 777 (m), 762 (s), 729 (s).—MS: $\text{C}_8\text{F}_6\text{S}^+$ (2); 193, CF_3SeCS^+ (3); 149, CF_3Se^+ (4); 145, CF_3SCS^+ (100); 124, SeCS^+ (12); 80, Se^+ (5); 76, CS_2^+ (3); 69, CF_3^+ (91).

S-Pentafluorphenyl-S-trifluormethyl-trithiocarbonat (1c). In einem 100 ml Rundkolben werden 7.50 g (26.90 mmol) **5d** und 12.00 g (29.60 mmol) **4b** in 50 ml Pentan gelöst und 12 hr unter Rückfluss erhitzt. Zur Beseitigung des überschüssigen **4b** wird trockenes HCl -Gas solange eingeleitet, bis kein HgCl_2 mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Pentan abdestilliert und das rote, ölige Rohprodukt im Ölpumpenvakuum in einer Zincke-Apparatur destilliert (Badtemp. 110°). Man erhält 6.00 g (65%) **1c** als rote, stark lichtbrechende ($n_D^{25} = 1.5188$) Flüssigkeit, Kp 70°C/0.8 Torr.— $\text{C}_8\text{F}_6\text{S}_3$ (344.3), Ber. C, 27.91. Gef. C, 27.80%.— ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.7$ (s), $\delta(\text{F}_o) = 130.4$ ppm (mult), $\delta(\text{F}_m) = 160.3$ (mult), $\delta(\text{F}_a) = 146.2$ (t von t), $\text{J}_{34} = 19.5$ Hz, $\text{J}_{24} = 5.5$ Hz.— ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CS}) = 203.7$ (s); $\delta(\text{SCF}_3) = 127.8$ (q), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 314.7$ Hz; $\delta(\text{C}_1) = 104.7$ (t), $^2\text{J}_{\text{CF}} = 21.0$ Hz; $\delta(\text{C}_2) = 147.8$ (d von mult), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 257.5$ Hz; $\delta(\text{C}_3) = 138.8$ (d von mult), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 255.6$ Hz; $\delta(\text{C}_4) = 145.0$ (d von mult), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 261.3$ Hz.—UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$: 471 nm (24.6), 306 (sh, 13,300), 267 (20,600), 210 (34,100).—IR: 1640 (vs), 1513 (vs), 1495 (vs), 1410 (m), 1299 (m), 1175 (vs), 1110 (vs), 1070 (vs), 1020 (m), 980 (vs), 865 (s), 840 (s), 770 (s), 760 (s), 752 (s), 721 (m), 633 (m), 520 (m).—MS: 344, M^+ (8); 300, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SSCF}_3^+$ (2); 243, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCS}^+$ (9); 211, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}^+$ (5); 199, $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$ (30); 155, $\text{C}_3\text{F}_3\text{SCS}^+$ (49); $\text{C}_3\text{F}_3\text{S}^+$ (9); 145, CF_3SCS^+ (97); 117, C_3F_3^+ (11); 93, C_3F_3^+ (6); 87, C_3FS^+ (5); 76, CS_2^+ (15); 69, CF_3^+ (100).

S-Pentafluorphenyl-Se-trifluormethyl-dithioselenocarbonat (1d)

(a) Wie bei **1c** angegeben werden 7.00 g (25.00 mmol) **5d** in 50 ml Pentan mit 14.00 g (28.00 mmol) **4a** umgesetzt und aufgearbeitet. Der rote, ölige Rückstand wird durch Sublimation an einen mit flüssigem N_2 gefüllten Kühlfinger i. Vak. gereinigt. Auswaage: 7.80 g (76%).

(b) Analog werden 1.86 g (8.20 mmol) **5c** und 2.47 g (4.10 mmol) **4c** in 10 ml Petrolether (Siedebereich bis 40°) umgesetzt und das Rohprodukt gereinigt. Man erhält **1d** als rote, stark lichtbrechende ($n_D^{25} = 1.5430$) Flüssigkeit. $\text{C}_8\text{F}_6\text{S}_2\text{Se}$ (391.2), Ber. C, 24.56. Gef. C, 24.30%.— ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 35.0$ (s); $\delta(\text{F}_a) = 130.8$ (mult); $\delta(\text{F}_m) = 160.2$ (mult); $\delta(\text{F}_o) = 146.3$ (t von t), $\text{J}_{34} = 19.5$ Hz, $\text{J}_{24} = 5.2$ Hz.— ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CS}) = 202.9$ (s); $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 123.0$ (q), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 337.6$ Hz; $(\text{C}_1) = 104.7$ (t), $^2\text{J}_{\text{CF}} = 20.0$ Hz; $\delta(\text{C}_2) = 146.9$ (d von mult), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 255$ Hz; $(\text{C}_3) = 138.2$ (d von mult), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 255$ Hz; $\delta(\text{C}_4) = 144.3$ (d von mult), $^1\text{J}_{\text{CF}} = 259$ Hz.— ^{77}Se -NMR: 932.3 (q), $^2\text{J}_{\text{SeF}} = 1.7$ Hz.—UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$: 474 nm (36), 308 (sh, 13,550), 279 (18,000), 210 (sh, 30,500).—IR: 1640 (s), 1515 (vs), 1490 (vs),

1409 (m), 1298 (m), 1157 (vs. br), 1095 (vs. br), 1060 (vs. br), 1020 (m), 980 (vs), 862 (s), 780 (m, br), 735 (s), 630 (m), 516 (m), 400 (m).—MS: 392, M^+ (3); 243, $C_6F_5SCS^+$ (100); 211, $C_6F_5SC^+$ (20); 199, $C_6F_5S^+$ (59); 193, CF_3SeCS^+ (23); 155, $C_3F_3S^+$ (35); 149, $C_3F_3S^+$ (13); 124, $C_4F_4^+$ (9); 117, $C_3F_3^+$ (18); 111, C_6FS^+ (5); 93, $C_3F_3^+$ (10); 92, η (17); 76, CS_2^+ (10); 69, CF_3^+ (61); 59, η (13).

Bis(pentafluorphenyl)trithiocarbonat (1e). Zu einer Lösung von 2.90 g (25.20 mmol) Thiophosgen in 100 ml Pentan werden 15.00 g (24.80 mmol) **4c** gegeben. Die Suspension wird in einem 250 ml Rundkolben unter Rühren bei Siedehitze über Nacht gehalten, das ausgefallene $PbCl_2$ abfiltriert und das Filtrat in einer Tiefkühltruhe auf -85° abgekühlt. Die kalte Mutterlauge wird abdekantiert und der verbleibende gelbe Feststoff durch Sublimation im Ölpumpenvakuum (Badtemp.: 50°) gereinigt. Aus der Mutterlauge kann nach Entfernen des Lösungsmittels **5d** isoliert werden. Es werden 5.3 g (49%) **1e** als gelber, kristalliner Feststoff (Schmp. $78-80^\circ$) erhalten. — $C_{13}F_{10}S_3$ (442.3); Ber. C, 35.30; S, 21.74. Gef. C, 34.80; S, 20.60%. — ^{19}F -NMR: $\delta(F_a) = 130.5$ (mult), $\delta(F_m) = 160.3$ (mult), $\delta(F_p) = 146.5$ (t von t), $J_{24} = (J_{46}) = 5$ Hz, $J_{34} = (J_{45}) = 19$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta(CS) = 211.0$, $\delta(C_1) = 105.1$ (t (21.0 Hz) von d (3.8 Hz)), $\delta(C_2) = 149.2$ (d (250 Hz) von mult), $\delta(C_3) = 138.6$ (d (255 Hz) von mult), $\delta(C_4) = 144.3$ (d (261 Hz) von mult). — UV: $\lambda_{max}(e)$: 452 nm (27.7), 304 (sh, 14,200), 276 (25,000), 217 (34,200). — IR: (KBr-Pressling) 1630 (ms), 1508 (vs), 1485 (vs), 1399 (m), 1366 (m), 1272 (m), 1080 (vs), 1012 (m), 1008 (m), 970 (vs), 857 (s), 760 (s), 712 (m), 626 (m). — MS: 442, M^+ (6); 243, $C_6F_5SCS^+$ (100); 211, $C_6F_5SC^+$ (23); 199, $C_6F_5S^+$ (53); 167, $C_6F_5^+$ (7); 155, $C_3F_3^+$ (24); 149, $C_3F_3S^+$ (9); 131, $C_3F_3^+$ (3); 117, $C_3F_3^+$ (13); 111, C_3FS^+ (3); 105, $C_4F_4^+$ (3); 101, CF_3S^+ (2); 98, $C_3F_2^+$ (2); 93, $C_3F_3^+$ (6); 87, C_3FS^+ (6); 76, CS_2^+ (7); 69, CF_3^+ (18); 63, CFS^+ (4).

Pentafluorphenylthiokohlensäurechlorid (5d). In einem 250 ml Rundkolben werden 1.00 g (24.80 mmol) **4c** in einer Lösung von 12.40 g (107.80 mmol) Thiophosgen in Pentan suspendiert. Das Gemisch wird 12 hr gerührt, abfiltriert und das Lösungsmittel zusammen mit überschüssigem Thiophosgen abkondensiert. Der rötlich-orangefarbene Rückstand wird *i. Vak.* an einer Zincke-Apparatur destilliert. Man erhält 8.30 g (60%) **5d** als gelb-orangefarbenes Öl, das bei -38° noch nicht erstarrt. — $C_6F_5S_2$ (278.7) Ber. C, 30.17; Cl, 12.72; Gef. C, 30.20; Cl, 12.80%. — ^{19}F -NMR: $\delta(F_a) = 131.2$, $\delta(F_m) = 160.3$, $\delta(F_p) = 146.7$, $J_{24} = 5.0$ Hz, $J_{34} = 19.5$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta(CS) = 190.3$ (s); $\delta(C_1) = 107.0$ (t), $J_{CF} = 20.0$ Hz, $\delta(C_2) = 146.8$ (d von mult), $J_{CF} = 248$ Hz; $\delta(C_3) = 138.1$ (d von mult), $J_{CF} = 256$ Hz; $\delta(C_4) = 144.2$ (d von mult), $J_{CF} = 261$ Hz. — UV: $\lambda_{max}(e)$: 440 nm (11), 295 (6500), 281 (6800), 212 (13,000). — IR: 1780 (m), 1640 (s), 1512 (vs), 1493 (vs), 1410 (m), 1378 (m), 1298 (m), 1120 (vs), 1095 (vs), 1021 (m), 980 (vs), 867 (s), 820 (s), 775 (s), 723 (m), 638 (m), 520 (m), 430 (m). — MS: 278, M^+ (15); 243, $C_6F_5SCS^+$ (14); 211, $C_6F_5SC^+$ (7); 199, $C_6F_5S^+$ (20); 167, $C_6F_5^+$ (4); 155, $C_3F_3^+$ (21); 149, $C_3F_3S^+$ (9); 131, $C_3F_3^+$ (7); 117, $C_3F_3^+$ (13); 111, C_3FS^+ (4); 98, $C_3F_2^+$ (3); 93, $C_3F_3^+$ (7); 87, C_3FS^+ (6); 79, $CICS^+$ (100); 78, η (25); 76, CS_2^+ (11); 69, CF_3^+ (9).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur präparativen Photolyse von 1a, 1b und 1c. Als Reaktionsgefäße dienen Quarzzylinder mit Schliffaufsatz. Der seitliche Ansatz wird mit einem Septum verschlossen, so dass eine Kontrolle der Reaktion durch Probenahme möglich ist. Das Gaseinleitungsrohr ermöglicht die Einleitung von Inertgas zur Verdrängung von Sauerstoff aus dem System. An den aufgesetzten Rückflusskühler können noch Kühlfallen zum Auffangen leicht flüchtiger Reaktionsprodukte angeschlossen werden. Je nach Grösse des Ansatzes werden Quarzzylinder mit einem Fassungsvermögen von 100 bis 500 ml Lösung verwendet. Das als Lösungsmittel benutzte Hexan wurde über CaH_2 getrocknet. Vor Beginn der Bestrahlung, die in einem Rayonett Photoreaktor (Southern UV Co.), der mit Röhren des Wellenlängenbereichs $\lambda_{max} = 300$ nm bestückt war, durchgeführt wurde, wird die angesetzte 3 Gew. % Lösung des Substrats mindestens 20 min durch Spülen mit Inertgas (N_2 oder Ar, 99,999%, Oxyorb) von Sauerstoff

befreit. Auch während der Bestrahlung wird das Durchleiten des Schutzgases fortgesetzt. Gute Durchmischung des Systems erfolgt zusätzlich durch magnetisches Rühren. Infolge der Bestrahlung erwärmt sich die Lösung auf 45° . Mit einer Spritze werden zur Kontrolle der Reaktion Proben entnommen, die ^{19}F -NMR-, UV-spektroskopisch oder im Falle der C_6F_5S -Verbindung dünnschichtchromatographisch analysiert werden. Nach weitgehend vollständigem Verbrauch der Ausgangsverbindung wird die Reaktion abgebrochen, der Quarzzylinder mit einem Schliffstopfen verschlossen und 12 hr in einer Kühltruhe (-85°) aufbewahrt. Hierbei kristallisiert das entstandene Ethan-Derivat aus. Zur Isolierung des Produkts wird die kalte Mutterlauge abdekantiert und der Feststoff mehrmals mit kaltem Hexan oder Pentan gespült. Während dieser Manipulation wird trockener Stickstoff über die Lösung geblasen. Zur Aufarbeitung der Mutterlauge wird diese auf -60° gekühlt und das Lösungsmittel *i. Vak.* abdestilliert.

1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethylseleno)-1,2-bis-(trifluormethylthio)ethan (3a). Eine Lösung von 5.80 g (17.20 mmol) **1a** in 200 ml n-Hexan wird 70 min wie angegeben bestrahlt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. **3a** fällt als farblos feststoff an, der bei 122° unter Zersetzung schmilzt. Auswaage: 0.6 g (17%). — $C_8F_{18}S_2Se_4$ (818.0), Ber. C, 11.75; S, 7.84; Gef. C, 11.60; S, 8.10%. — ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3Se) = 63.8$ (q), $J_{FF} = 4.0$ Hz; $\delta(CF_3S) = 37.4$ (sp), $J_{FF} = 4.5$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta(C) = 63.8$ (s); $\delta(CF_3S) = 128.2$ (q), $J_{CF} = 313.3$ Hz; $\delta(CF_3Se) = 122.6$ (q), $J_{CF} = 337.7$ Hz. — ^{77}Se -NMR: 813. — UV: $\lambda_{max}(e)$: 226 nm (650). — IR: 1202 (s), 1150 (vs, br), 1079 (vs), 758 (s), 740 (s), 320 (m). — MS: 671, M^+ — $SeCF_3$ (0.7); 570, $M^+ - 2SCF_3$ (1.2); 524, $M^+ - 2SeCF_3$ (19); 455, $524 - CF_3^+$ (9); 411, $(CF_3Se)_2CSCF_3^+$ (4); 375, $524 - SeCF_3^+$ (8); 306, $375 - CF_3^+$ (15); 274, $CF_3SeCSSe^+$ (7); 237, $CF_3SC_2SSe^+$ (14); 226, $CF_3SC_2SCF_3^+$ (21); 205, $CF_3SC_2Se^+$ (9); 193, CF_3SCSe^+ (19); 160, Se_2^+ (9); 157, $CF_3SC_2S^+$ (20); 136, $C_2S_2Se^+$ (27); 124, $CSSe^+$ (9); 88, SC_2S^+ (33); 80, Se^+ (7); 69, CF_3^+ (100).

Destilliert man die gesammelten Rückstände der Mutterlauge mehrerer Ansätze *i. Vak.* in einer Zincke-Apparatur, so erhält man ein Gemisch, das mittels GC/MS-Kopplung analysiert wird und zu 80% aus Tris(trifluormethylseleno)trifluormethylthioethen (**6a**) besteht. Weitere Komponenten sind cis/trans-Bis(trifluormethylseleno)bis(trifluormethylthio)ethen (**6b**) und Tetrakis(trifluormethylseleno)ethen (**6c**). **6c**: MS: 618. M^+ (43); 549, $M^+ - CF_3$ (19); 469, $M^+ - SeCF_3$ (15); 400, $CF_3SeC_2(Se)SeCF_3^+$ (22); 331, $CF_3SeC_2Se_2^+$ (15); 322, $CF_3SeCSCSeCF_3^+$ (62); 253, $SeC_2SeCF_3^+$ (55); 229, $Se_2CF_3^+$ (7); 184, $C_2Se_2^+$ (100); 172, CSe_2^+ (9); 160, Se_2^+ (19); 104, C_2Se^+ (2); 92, CSe^+ (6); 80, Se^+ (4); 69, CF_3^+ (62). — ^{19}F -NMR: 34.2 (s).

MS von cis-trans-**6b**: 523, M^+ (15, 20); 454, $M^+ - CF_3$ (13, 17); 375, $M^+ - SeCF_3$ (9, 7); 306, $375 - CF_3^+$ (16, 18); 274, $CF_3SeCSSe^+$ (6, 5); 237, $CF_3SC_2SSe^+$ (24, 28); 229, η (11, 14); 226, $CF_3SC_2SCF_3^+$ (28, 35); 205, $CF_3SC_2Se^+$ (14, 11); 193, CF_3SCSe^+ (13, 13); 157, $CF_3SC_2S^+$ (30, 41); 136, $C_2S_2Se^+$ (36, 35); 124, $CSSe^+$ (10, 10); 88, SC_2S^+ (66, 72); 80, Se^+ (6, 5); 69, CF_3^+ (100, 100).

Bei der Thermolyse oder bei längerem Stehen bei 20° in einem inerten Lösungsmittel wandelt sich **3a** in das Isomergemisch von **6b** und Bis(trifluormethyl)disulfan um. Die Charakterisierung des Ethan-Derivats erfolgte durch MS- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie: $\delta(CF_3S) = 40.0$ (s, $b_{0,5} = 5$ Hz) und 40.4 (s, $b_{0,5} = 4$ Hz); $\delta(CF_3Se) = 34.0$ (s, $b_{0,5} = 5$ Hz) und 33.8 (s, $b_{0,5} = 4$ Hz); $b_{0,5} =$ halbe Peakbreite auf halber Amplitude.

Das im Destillat als Hauptprodukt vorhandene **6a** wird durch präparative GC (4.5 m OV 17.10% Beleg., 6 mm Durchm., 100° , He-Strom: 80 ml/min) in mehr als 95% iger Reinheit isoliert. — $C_8F_{18}S_2Se_4$ (569.0), Ber. C, 12.67; S, 5.64. Gef. C, 12.40; S, 6.30%. — ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3S) = 40.6$ (s, $b_{0,5} = 3.5$ Hz), $\delta(CF_3Se) = 34.5$ (s, $b_{0,5} = 4.0$ Hz), 34.2 (s, br) und 34.1 (s, br). — UV: $\lambda_{max}(e)$: 301 nm (4770), 207 (8730). — IR: 1198 (vs), 1170 (vs), 1125 (s), 1100 (vs), 898 (m), 757 (s), 739 (s), 455 (m). — MS: 570, M^+ (67); 501, $M^+ - CF_3$ (39); 423, $M^+ - SeCF_3$ (24); 354, $423 - CF_3^+$ (33), 322, $CF_3SeC_2SeCF_3^+$ (32);

285, 354— CF_3^+ (32); 274, $\text{M}^+ - 2\text{SeCF}_3$ (80); 253, $\text{CF}_3\text{SeC}_2\text{Se}^+$ (10); 239, ? (15); 205, $\text{CF}_3\text{SC}_2\text{Se}^+$ (59); 184, C_2Se_2^+ (29); 172, CSe_2^+ (29); 160, Se_2^+ (13); 136, C_2SSe^+ (100); 124, CSSe^+ (5); 92, CSe^+ (8); 80, Se^+ (10); 69, CF_3^+ (96).

1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethylthio)-1,2-bis(trifluormethylseleno)ethan (3b). Es werden 7.30 g (25.00 mmol) **1b**, gelöst in 250 ml *n*-Hexan, wie oben angegeben photolysiert. Nach etwa 3 hr wird die Bestrahlung abgebrochen. Man erhält 0.8 g (18%). **3b** als farblosen Feststoff, der bei 120° unter Zersetzung schmilzt. — $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{S}_4\text{Se}_2$ (724.2). Ber. C, 13.27; S, 17.71, Gef. C, 13.20; S, 17.40%. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 36.2$ (q), $J_{\text{FF}} = 3.5$ Hz; $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 33.1$ (sp), $J_{\text{FF}} = 3.5$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 127.5$, $J_{\text{CF}} = 314.7$ Hz; $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 121.9$, $J_{\text{CF}} = 337.6$ Hz. — ^{77}Se -NMR: 812.6. IR: 1208 (s), 1160 (vs, br), 1082 (vs, br), 1058 (s), 760 (s), 740 (s), 540 (m), 460 (m), 432 (m), 320 (m). — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon): 238$ nm (3200). — MS: 476, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SSeCF}_3$ (1.2); 428, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CC}(\text{SCF}_3)_2$ (7.2); 407, 476 — CF_3^+ (0.3); 363, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CSeCF}_3$ (2.9); 359, 428 — CF_3^+ (3.6); 327 $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}_2^+$ (2.1); 294, 366 — CF_3^+ (3.4); 258, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}_2\text{S}^+$ (7.6); 226, $\text{CF}_3\text{SC}_2\text{SCF}_3^+$ (4.3); 215, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}^+$ (2.6); 193, CF_3SCSe^+ (5.0); 189, $\text{CF}_3\text{SC}_2\text{S}_2^+$ (6.0); 157, $\text{CF}_3\text{SC}_2\text{S}^+$ (5.6); 145, CF_3SCS^+ (5.4); 124, CSSe^+ (7); 88, SC_2S^+ (13); 76, CS_2^+ (21); 69, CF_3^+ (100).

1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethylthio)-1,2-bis(pentafluorophenylthio)ethan (3c). Eine Lösung von 3.00 g (8.70 mmol) **1c** in 100 ml *n*-Hexan wird wie beschrieben photolysiert. Man erhält 0.56 g (31%) schwach gelb gefärbtes Rohprodukt, das durch Umkristallisation aus Pentan und anschließende Sublimation *i. Vak.* (Badtemp. 50°) gereinigt wird. **3c** ist ein farblos kristalliner Feststoff, der bei 93–95° unzersetzt schmilzt. Obwohl das Produkt nach allen zur Verfügung stehenden Kriterien keine signifikante Verunreinigung mehr enthielt, lieferte die Elementaranalyse unzureichende Werte. — $\text{C}_{18}\text{F}_{22}\text{S}_6$ (826.6). Ber. C, 26.16; S, 23.27. Gef. C, 29.20; S, 20.90%. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 36.9$ (qi), $^1J(\text{CF}_3 - \text{F}) = 3.0$ Hz; $\delta(\text{F}_a) = 124.5$ (mult); $\delta(\text{F}_b) = 160.1$ (mult); $\delta(\text{F}_c) = 145.2$ (t von t), $J_{34} = 19.0$ Hz, $J_{24} = 6.0$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 127.4$ (q), $^1J_{\text{CF}} = 316.6$ Hz; $\delta(\text{C}_1) = 103.5$ (t), $^2J_{\text{CF}} = 21$ Hz; $\delta(\text{C}_2) = 149.0$ (d von mult), $^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz; $\delta(\text{C}_3) = 138.0$ (d von mult), $^1J_{\text{CF}} = 252$ Hz; $\delta(\text{C}_4) = 144.7$ (d von mult), $^1J_{\text{CF}} = 263$ Hz. — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon): 275$ nm (7640), 225 (27,000). — IR: 1638 (s), 1517 (vs), 1487 (vs), 1403 (m), 1295 (m), 1185 (s), 1155 (s), 1137 (s), 1090 (vs), 980 (vs), 860 (m), 755 (m). — MS: 413, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}(\text{SCF}_3)_2$ (100); 243, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCS}^+$ (44); 211, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}^+$ (11); 199, $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$ (36); 155, C_6F_5^+ (21); 149, $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$ (8); 145, CF_3SCS^+ (64); 117, C_3F_3^+ (8); 93, C_3F_3^+ (4); 76, CS_2^+ (5); 69, CF_3^+ (84).

Tris(trifluormethylseleno)ethan (7a). 5.00 g (10.00 mmol) **4a** werden mit 2.60 g (6.60 mmol) Triiodmethan gemischt und in einem 50 ml Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler auf 65°, dann langsam bis auf 80° weiter erhitzt und nach etwa drei h abgebrochen. An der Stockschon Vakuumapparatur erhält man durch Ausfraktionierung der leichtflüchtigen Produkte reines **7a** als farblose Flüssigkeit. Auswaage: 2.28 g (75%). — $\text{C}_4\text{HF}_9\text{Se}_3$ (456.9). Ber. C, 10.52; H, 0.26. Gef. C, 11.52; H, 0.22%. — ^1H -NMR: 6.12 (s). — ^{19}F -NMR: 36.0 (s). — ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 123.6$ (q), $^1J_{\text{CF}} = 335.7$ Hz; $\delta(\text{CH}) = 15.2$ (d), $^1J_{\text{CH}} = 175.5$ Hz. — ^{77}Se -NMR: 621.3. — IR: 1170 (vs), 1118 (vs), 1098 (s), 1071 (vs), 743 (s). — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon): 208$ nm (3200), 262 (1000). — MS: 391, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (3); 311, $\text{CH}(\text{SeCF}_3)_2$ (100); 242, $\text{CHSe}(\text{SeCF}_3)_2$ (28); 172, CSe_2^+ (7); 160, Se_2^+ (5); 130, SeCF_2^+ (7); 93, HCS^+ (96); 80, Se^+ (7); 69, CF_3^+ (58).

Tetrakis(trifluormethylseleno)ethan (7b). Es werden 7.00 g (14.00 mmol) **4a** zusammen mit 1.00 g (3.00 mmol) Tetrabrommethan in einem 50 ml Rundkolben auf 65° erhitzt. Die Schmelze erstarrt nach wenigen min zu einem gelben Feststoff. Zweckmässigerweise wird die Reaktion jetzt abgebrochen, trotz unvollständiger Umsetzung. Durch fraktioniertes Umkondensieren *i. Vak.* (10^{-3} Torr) erhält man eine wasserklare, viskose Flüssigkeit, die mit weniger als 5 Mol-% CBr_4 verunreinigt ist. — $\text{C}_4\text{F}_{12}\text{Se}_4$ (603.9). Ber. C, 9.95; Gef. C, 9.45%. — ^{19}F -NMR: 32.7 (s). — ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 123.8$ (q), $^1J_{\text{CF}} = 339.5$ Hz; $\delta(\text{C}) = 12.9$ (s). — ^{77}Se -NMR:

795.0. — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon): 210.5$ (5000), 267 (2000), 298 (sh, 1300). — IR: 1155 (vs), 1087 (vs), 1064 (vs), 750 (s). MS: 539, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (2); 457, $\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$ (62); 388, $\text{CSe}(\text{SeCF}_3)_2$ (7); 319, $\text{CSe}_2(\text{SeCF}_3)^+$ (3); 241, $\text{CSe}_2\text{CF}_3^+$ (62); 172, CSe_2^+ (39); 160, Se_2^+ (11); 149, CF_3Se^+ (7); 130, CF_2Se^+ (6); 80, Se^+ (8); 69, CF_3^+ (100).

Se,Se-Bis(trifluormethyl)diselenooxalat (7c). In einem 50 ml Rundkolben werden 8.00 g (16.00 mmol) **4a** vorgelegt und 1.00 g (8.00 mmol) Oxalylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Schliffstopfen verschlossen und über Nacht im Dunkeln stehen gelassen. Aus dem nunmehr zitronengelb gefärbten Reaktionsgemisch erhält man durch Abdampfen der leicht flüchtigen Produkte reines **7c** als zitronengelbe Flüssigkeit, die bei -10° erstarrt und einen Brechungsindex von $n_D^{21} = 1.4508$ aufweist. Auswaage: 2.25 g (80%). — $\text{C}_4\text{F}_8\text{O}_2\text{Se}_2$ (315.95). Ber. C, 13.65; Gef. C, 13.20%. — ^{19}F -NMR: 33.5 (s). — ^{13}C -NMR: $\delta(\text{C}=\text{O}) = 186.5$ (s); $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 121.6$ (q), $^1J_{\text{CF}} = 33.8$ Hz. — ^{77}Se -NMR: 813.4 (q) $^2J_{\text{SeF}} = 8.3$ Hz. — IR: 1775 (s), 1730 (s), 1385 (m), 1185 (vs), 1100 (vs), 1068 (s), 1009 (m), 742 (s), 720 (m), 697 (vs), 540 (m). — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon): 457$ nm (33), 412 (76), 394 (79), 301 (3180), 207 (29,800). — MS: 177, CF_3SeCO^+ (29); 149, CF_3Se^+ (12); 130, CF_2Se^+ (3); 108, COSe^+ (3); 80, Se^+ (9); 69, CF_3^+ (100).

1,1,1-Tris(trifluormethylseleno)ethan (7d). Unter Argon werden 1.00 g (8.90 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat in einen mit Dreiweghahnaufsatz ausgestatteten 100 ml Zweihalskolben eingewogen. Nachdem unter Intergras ca 12 ml THF aufdestilliert worden sind, wird der Kolben mit einem Septum verschlossen und das Gefäß über den Dreiweghahn mit der Argon-Zufuhr verbunden. Nun spritzt man 0.66 ml (4.7 mmol) Diisopropylamin ein, kühlt die gut gerührte Lösung auf -78° ab und lässt 1.8 ml (4.3 mmol) Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) während 30 sec in die kalte Lösung tropfen. — Nach 10minütigem Rühren gibt man zu dem auf diese Weise erhaltenen Kaliumdiisopropylamid (KDA)¹⁹ eine Lösung von 1.50 g (3.30 mmol) **7a**, das über P_2O_5 getrocknet wurde, in 4.5 ml THF über einen Zeitraum von 2–3 min zu. Nach weiteren 10 min wird als Elektrophil zum Abfangen des Carbanions eine Lösung von 0.3 ml (4.8 mmol) Methyljodid, das nach Brown und Acree³¹ gereinigt wurde, in 1.5 ml THF langsam (2 min) zugegeben. Der Ansatz wird drei d bei -85° aufbewahrt und dann 1.5 ml Methanol zugegeben. Nach dem Aufauen wird die braune Reaktionslösung in 12 ml gesättigte NH_4Cl -Lsg. geschüttelt und THF vorsichtig im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert, die Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand *i. Vak.* umkondensiert. Man erhält 1.1 g einer wasserklaren, überliefenden Flüssigkeit, die sich als 1:1-Gemisch von **7a** und **7d** erweist. Ausbeute: 50% bez. auf umgesetztes **7a**. Die NMR-Daten von **7d** wurden aus diesem Gemisch bestimmt. Durch präp. GC (4.5 m OV 17, 10% Beleg., 6 mm Durchm., 100°C , He-Strom: 80 ml/min), die sich als sehr verlustreich erwies, gelang es, geringe Mengen des Ethan-Derivats rein zu isolieren. — $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_9\text{Se}_3$ (470.94). Ber. C, 12.75; H, 0.64. Gef. C, 12.60; H, 0.60%. — IR: 1170 (vs), 1160 (vs), 1103 (vs), 1065 (s), 790 (s), 718 (s). — ^1H -NMR: 3.03 (s). — ^{19}F -NMR: 32.9 (s). MS: 403, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (1); 325, $\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$ (85); 254, $\text{CF}_3\text{Se}(\text{SeCF}_3)\text{CH}_3^+$ (13); 176, $\text{CF}_3\text{SeCCH}_3^+$ (11); 107, SeCHCH_3^+ (100); 95, SeCH_3^+ (8); 80, Se^+ (13); 69, CF_3^+ (52).

N,N-Diisopropyl-selenocarbonylfluorid (9). Wie bei der Darstellung von **7d** beschrieben, wird durch Einsatz von 1.34 g (12.77 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat, 1.04 ml (7.36 mmol) Diisopropylamin und 2.8 ml (5.72 mmol) BuLi/Hexan (2.4 M), eine Lösung von KDA in THF hergestellt. Nach 30 min lässt man 2.41 g (5.27 mmol) **7a** in 5 ml THF innerhalb von 2 min zutropfen. Nach weiteren 20 min wird eine Lösung von 0.64 g (2.52 mmol) Iod (suprapur, doppelt sublimiert) in 5 ml THF tropfenweise zugegeben. Dabei beobachtet man keine Verdunkelung der bräunlichen Reaktionsmischung. Sie wird noch 45 min bei -78° gerührt und dann drei Tage bei -85° aufbewahrt, wobei sich am Boden des Kolbens ein weisser Niederschlag absetzt. Die Aufarbeitung der kalten Lösung erfolgt wieder durch Zugabe von 2 ml Methanol, aufnehmen

des aufgetauten Ansatzes in 20 ml konz. NH_4Cl -Lösung, abdestillieren des THF im Wasserstrahlvakuum und Extraktion mit Hexan. Das Hexan-Extrakt wird auf -85° gekühlt und der dabei auskristallisierende Feststoff durch Absaugen des überstehenden kalten Hexans isoliert. Man erhält 0.7 g eines braunen Rohprodukts, das bei $80-90^\circ$ schmilzt. Durch Umkristallisation aus Hexan und Sublimation i. Vak. (Badtemp. 30°) erhält man einen weissen, übelriechenden Feststoff, der bei 95° schmilzt. Es handelt sich bei dieser Substanz nicht um das erwartete **3d** sondern um **9**. — $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{FNSe}$ (210.2); Ber. C, 40.00; H, 6.72. N, 6.66%. Gef. C, 40.10; H, 6.50; N, 7.30%. — ^{19}F -NMR: -33.4 (s). — ^{13}C -NMR: $\delta(\text{C}=\text{Se}) = 187.5$ (d), $^1J_{\text{CF}} = 135$ Hz; $\delta(\text{CH}_2) = 58.0$ (d von d), $^1J_{\text{CH}} = 143$ Hz, $J_{\text{CF}} = 7.6$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) = 49.9$ (d), $^1J_{\text{CH}} = 139$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 21.0$ (q von d), $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 18.4$ (q), $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz. — ^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_2) = 5.29$ (sp von d), $^3J_{\text{HH}} = 6.79$ Hz, $J_{\text{HF}} = 4.82$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 3.77$ (sp von d), $^3J_{\text{HH}} = 6.79$ Hz, $J_{\text{HF}} = 1.83$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) = 1.25-1.50$, 4 Dubletts mit $^3J_{\text{HH}} = 6.79$ Hz. — ^{77}Se -NMR: 265.1 (d), $^2J_{\text{SeF}} = 177.0$ Hz. — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 358 nm (250), 258 (18,400), 210 (6700). — IR: 3000 (m), 2975 (s), 2935 (m), 2870 (m), 1520 (vs, br), 1453 (s), 1390 (m), 1370 (vs), 1350 (vs), 1205 (vs), 1150 (s), 1139 (s), 1120 (s), 1092 (vs, br), 1010 (s), 908 (m), 863 (m), 813 (s), 627 (m), 595 (s), 514 (m), 501 (m). — MS: 211, M^+ (28); 168, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ (22); 128, ? (13); 127, ? (17); 111, SeCF^+ (3); 107, CHNSe^+ (8), 88, ? (10); 43, C_3H_7^+ (100); 42, C_3H_6^+ (25); 41, C_3H_4^+ (59).

Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge kann aus dem braunen Teer eine geringe Menge **7a** isoliert werden.

LITERATUR

- ¹ H. Lankamp, W. T. Nauta und C. MacLean, *Tetrahedron Letters* 249 (1968).
- ² D. Seebach und A. K. Beck, *Chem. Ber.* **105**, 3892 (1972).
- ³ D. Seebach, H. B. Stegmann, K. Scheffler, A. K. Beck und K. H. Geiss, *Ibid.* **105**, 3905 (1972).
- ⁴ U. Henkel, Dissertation, Giessen (1977); R. Schlecker, U. Henkel und D. Seebach, *Chem. Ber.* **110**, 2880 (1977).
- ⁵ A. Haas, K. Schlosser und S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6282 (1979).
- ⁶ A. Haas und K. Schlosser, *Tetrahedron Letters* 4631 (1976).
- ⁷ J. C. Scaiano und K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.* **80**, 1901 (1976).
- ⁸ C. Trapp, C.-S. Wang und R. Filler, *J. Chem. Phys.* **45**, 3472 (1966).
- ⁹ A. Haas, B. Koch und N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 114 (1976).
- ¹⁰ G. Diderrich und A. Haas, *Chem. Ber.* **109**, 3432 (1976).
- ¹¹ R. N. Haszeldine, R. B. Rigby und A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2180 (1972).
- ¹² P. Robson, M. Stacey, R. Stephens und J. C. Tatlow, *Ibid.* 4754 (1960).
- ¹³ K. W. Kempf, Manuskript in Vorbereitung.
- ¹⁴ G. Glockler, *J. Phys. Chem.* **63**, 828 (1959).
- ¹⁵ D. L. J. Clive und S. M. Menchen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 356 (1978).
- ¹⁶ H. Gilman und R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 109 (1939); *Ibid.* **71**, 4062 (1949); W. Dumont, P. Bayet und A. Krief, *Angew. Chem.* **86**, 857 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 804 (1974).
- ¹⁷ D. Seebach und N. Peleties, *Chem. Ber.* **105**, 511 (1972).
- ¹⁸ D. van Ende, A. Cravador und A. Krief, *J. Organomet. Chem.* **177**, 1 (1979).
- ¹⁹ S. Raucher und G. A. Koolpe, *J. Org. Chem.* **43**, 3794 (1978).
- ²⁰ Über dieses Radikal wird im Zusammenhang mit der Photolyse von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC(S)SCF}_3$ berichtet, K. W. Kempf, Manuskript in Vorbereitung.
- ²¹ E. G. Janzen und B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5909 (1968).
- ²² D. Griller und K. U. Ingold, *Ibid.* **96**, 6715 (1974).
- ²³ G. Brunton, J. F. Taylor und K. U. Ingold, *Ibid.* **98**, 4879 (1976).
- ²⁴ J. C. Scaiano und K. U. Ingold, *Ibid.* **98**, 4727 (1976).
- ²⁵ Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der UV-Photolyse von Alkyldisulfiden gemacht: A. Joshi und G. C. Yang, *J. Org. Chem.* **46**, 3736 (1981).
- ²⁶ K. S. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2427 (1970).
- ²⁷ C. Lagercrantz, *J. Phys. Chem.* **75**, 3466 (1971).
- ²⁸ A. Haas und R. Lingel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁹ T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978).
- ³⁰ J. Slutsky, R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, W. C. Dickason und H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1969 (1974).
- ³¹ B. M. Brown und S. F. Acree, *Ibid.* **38**, 2145 (1916).