

DARSTELLUNG UND THERMOLYSE VON HEXAKIS(PERFLUORORGANYLTHIO)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** dissoziert im Temperaturbereich 140 bis 190° reversibel zum Radikal **2c**. Die Verbindungen **3a** und **3b** zerersetzen sich zu bis(trifluoromethyl)diselenid, **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(trifluoromethylseleno)ethan** (**7d**) und unerwartet zu **9**. Physikalische und spektroskopische Daten der erstmals hergestellten Verbindungen werden angegeben.

EINLEITUNG

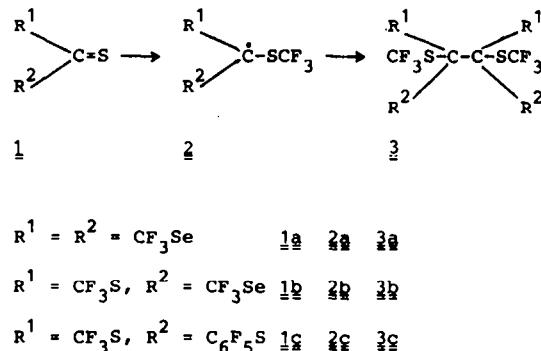
Mit der Feststellung von Lankamp *et al.*,¹ dass die Dimerisierung des Triphenylmethyls nicht zum Hexaphenylethan führt, sondern zum sterisch weniger belasteten 4-Triphenylmethyl-1-diphenylimethylene-2,5-cyclohexadien nahm das Interesse zu, ein "echtes" hexa-substituiertes Ethan zu synthetisieren, das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

Das von Haas *et al.*^{5,6} erstmals durch Photolyse von Bis(trifluoromethyl)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 CF_3Se -substituierte Methylradikal ($\text{Me}_3\text{C}_2\text{C}'\text{SeCF}_3$) gegenüber dem Radikal ($\text{Me}_3\text{C}_2\text{C}'\text{SeCH}_3$) 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 ($\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$) von Bis(trifluoromethyl)

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 Photolysereaktion unterworfen.

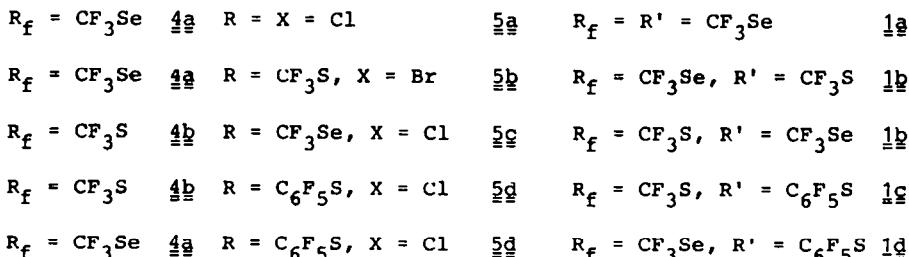


Die Synthese von **1b** erfolgt entweder durch Umsetzung von Trifluormethyldithiokohlensäurebromid (**5b**)¹⁰ mit Bis(trifluormethylseleno)quecksilber (**4a**) oder von Se-trifluormethylselenothiokohlensäurechlorid (**5c**)⁹ mit **4b** bei 20° ohne Lösungsmittel. Analog werden **1e** aus Thiophosgen 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 Überschusses Thiophosgen. UV-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass für diese Thiooacbonylverbindungen der $\pi-\pi^*$ -Übergang zwischen 318 und 299 nm und der $\pi-\sigma^*$ Übergang zwischen 279 und 259 nm liegt. Vorversuche ergaben, dass die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge



$$\mathbf{M} = \mathbf{H}\mathbf{q}$$



$$M = Pb$$



Schema 2.

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

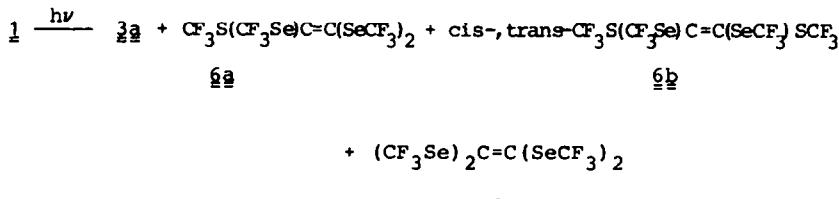
Bestrahlt man **1a**, gelöst in n-Hexan, bei 20° eine gute Stunde lang und kühlt das Reaktionsgemisch auf –80° ab, so kristallisieren 15–20% **3a** aus. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge mehrerer Ansätze erhält man nach Abdestillieren des n-Hexan *i. Vak.* ein braunes Öl, das bei 50–60°/1 Torr eine gelbe 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 (langes 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°C 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



81

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 $(CF_3SS)_3C$ -Radikal und von **1d** wahrscheinlich das $(CF_3Se)(C_6F_5S)(CF_3S)C$ -Radikal gebildet werden. Offenbar kann die Dimerisierung der Radikale nicht mit Zersetzungreaktionen 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 Hexabromethan das gewünschte **3e** nicht zugänglich, obwohl thermodynamische Gründe nicht gegen den Ablauf dieser Reaktion sprechen.¹⁴

Durch Umsetzung von Adamantan 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)methylithium-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.

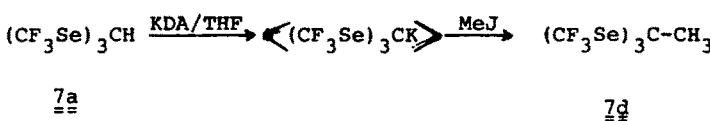
Offenbar hat von den möglichen mesomeren Grenzstrukturen die in Schema 5 beschriebene Konstitution ein grosses Gewicht, in der die C—N-Bindung eine hohe Rotationsbarriere besitzt. In dem resultierenden planaren Skelett des Moleküls ist offenbar auch die Rotation der Isopropylgruppen behindert, so dass 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)diselenan 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 Absangen der Radikale **2a**, **2b** und **2c** zu testen, wurde zunächst die Reaktion mit dem Tris(trifluormethyl-



Schema 4.

Das reaktivere Kaliumdiisopropylamid (KDA)¹⁹ vermag jedoch **7a** zu deprotonieren, wie durch Abfangen des Carbanions mit Methyliodid 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.

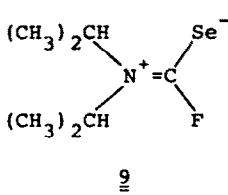
thio)methyl-Radikal (**2d**) untersucht, das durch Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan (**10**) entsteht¹³ (Schema 7).

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

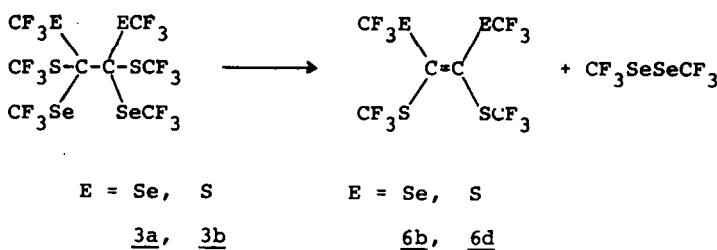
Versuche, das erwartete CF_3S -PBN-Addukt gesondert zu untersuchen, führten nicht zum Erfolg (siehe Tabelle 1). Mit CF_3SSCF_3 , dessen Photolyse CF_3S -Radikale liefert,^{22,23} konnte nur das CF_3 -Addukt²¹ beobachtet werden, ähnlich wie im Falle des Di-*tert*-butylthioketons.²⁴ Offenbar findet sowohl 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 Triplet ($\Delta_N = 14.1$ 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.

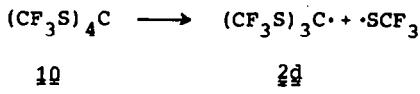
Das Spin-Addukt des Radikals **2d** sollte man bei der Homolyse von **3d** in Gegenwart von PBN erhalten. Das



Schema 5.



Schema 6.



Schema 7.

ESR-Spektrum, das von einer 0.1 M Lösung von **2d** 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 $(CF_3S)_3C$ -Gruppe koppeln. Da eine Kopplung der Fluoratome über so viele Bindungen hinweg nicht zu erwarten ist—sie wird beim $(CF_3S)_2N$ -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 ver- suchsweisen Annahme $a(\beta\text{-H}) = 2 a(3F)$ liefert ein 6-

Linienspektrum, das mit den experimentellen Daten in Einklang steht. Das ESR-Spektrum des $(CF_3S)_3C$ -PBN-Addukts ist also durch folgende Parameter charakterisiert: $a(N) = 14.1$ G; $a(H) = 2.4$ G; $a(3F) = 1.2$ G; $\Delta H_{pp} = 0.55$ G.

Die Untersuchung des analogen $(CF_3Se)_3C$ -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 $(CF_3Se)_3C$ -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 $R-\text{CH}(\text{PH})-(\text{NO})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Substrat	Methode	Hyperfeinaufspaltung [G] a_N	Hyperfeinaufspaltung [G] $a_{\beta\text{-H}}$	ΔH_{pp} [G]	R
$CF_3J/\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$	$h\nu$	13.8	1.6 [= $a_F(3F)$]	0.75	CF_3
CF_3SSCF_3	$h\nu$	13.9	1.6 [= $a_F(3F)$]	0.75	CF_3
$CF_3SeSeCF_3$	$h\nu$	14.0	1.6 [= $a_F(3F)$]	0.75	CF_3
CF_3SCl (a)	$h\nu$	13.8	1.6 [= $a_F(3F)$]	0.75	CF_3
$[(CF_3S)_2(CF_3Se)C]_2$	Δ	14.1	1.6 [= $a_F(3F)$]	0.80	CF_3
$[(CF_3Se)_2(CF_3S)C]_2$	Δ	14.1	1.7 [= $a_F(3F)$]	0.90	CF_3
$[(CF_3F_3)(CF_3S)_2C]_2$	Δ	14.1	1.6 [= $a_F(3F)$]	0.90	CF_3
$(CF_3S)_2C$	$h\nu$	14.1	2.4 $a_F(3F) = 1.2$	0.50	$C(SCF_3)_3$
$(CF_3S)_2C-C(SCF_3)_3$	Δ	14.1	2.4 $a_F(3F) = 1.2$	0.55	$C(SCF_3)_3$
$(CF_3Se)_4C$	$h\nu$	15.0	nicht aufgelöst	1.4–1.8	$C(SeCF_3)_3$
$N(SCF_3)_3$ (a)	Δ	14.25	7.28	2.55*	$N(SCF_3)_2$
	$h\nu$	13.9	1.65 [= $a_F(3F)$]		C_6F_5
$C_6F_5SSC_6F_5$ (b)	$h\nu$	13.5	2.25	1.1†	SC_6F_5
$C_6F_5SC(S)SCF_3$ (b)	$h\nu$	14.0	2.4 $a_F(3F) = 1.2$	0.55	$C(SCF_3)_2SC_6F_5$

* $g = 2.0059$.† $g = 2.00657$. 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	$\text{h}\nu$	$12.0 (\pm 0.2) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.2 ± 0.1	CF_3
$\text{CF}_3\text{J}(\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3)$	$\text{h}\nu$	$12.1 (\pm 0.2) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.2 ± 0.1	CF_3
CF_3SBr	$\text{h}\nu$	$12.1 (\pm 0.8) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.1 ± 0.1	CF_3
$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	$\text{h}\nu$	15.3	1.0 ± 0.1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{N}(\text{SCF}_3)_3$	$\text{h}\nu, \Delta$	kein Radikal		
$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$	$\text{h}\nu$	$11.9 (\pm 0.2) = a(\text{F}, 3\text{F})$	1.3 ± 0.1	CF_3
	Δ	15.2 (± 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 (± 0.2)	1.0 ± 0.1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$	$\text{h}\nu$	12.1	1.0 ± 0.1	CF_3
	Δ	15.3	0.8 ± 0.1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{C}$	$\text{h}\nu$	kein Radikal		
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SSC}_6\text{F}_5$	$\text{h}\nu$	$21.3 a(\text{F}_0) = 1.9$	0.8 ± 0.1	SC_6F_5

Wenn nicht anders vermerkt, in benzolischer Lösung (0.1 oder 0.01 M), $\Delta = \text{RT}$ 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 *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 Triplet des $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{NO}^\cdot$ ($a_N = 15.1$ G). Während der Aufnahme des ESR-Spektrums steigt die Konzentration des *tert*-butyl-nitroxyls merklich an. Offenbar wird in diesem System kein $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}$ -NtB-Addukt gebildet. Die im Vergleich zum System **3d**/PBN geringe Konzentration an freiem **2d** (vgl. Abb. 2) sowie die Zunahme der Konzentration an $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{NO}^\cdot$ 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^\cdot 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 Absangen 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)diselenan 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

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

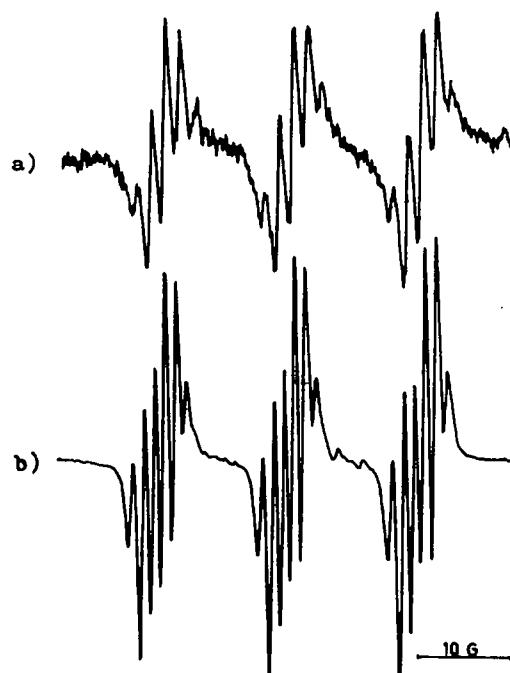


Abb. 1. ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von 5e und PBN in C_6H_6 bei 20°. (a) Vor der Bestrahlung (gain = 10^6). (b) Nach 14 min UV-Bestrahlung mit TQ 150 Lampe (gain = 10^5).

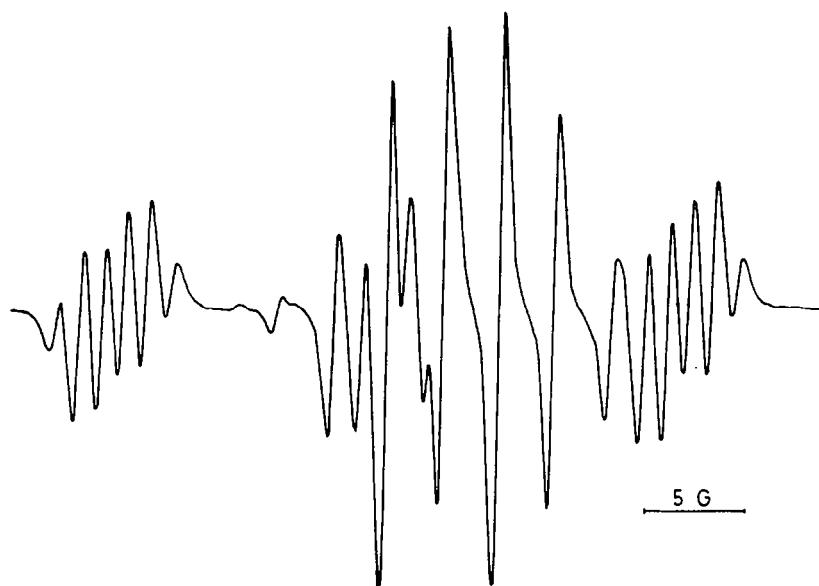


Abb. 2. ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **3d** und PBN in C_6H_6 nach 1 Std. bei 20°.

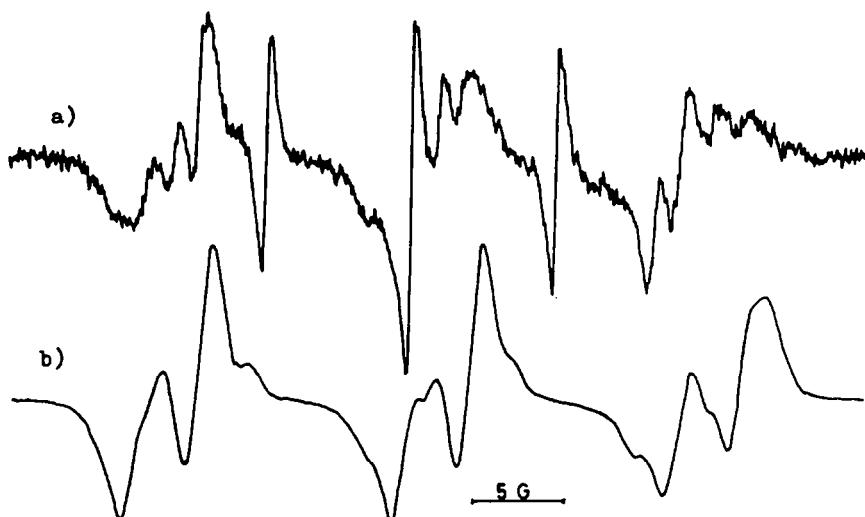
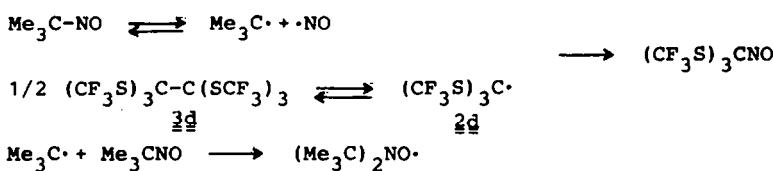


Abb. 3. ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **5b** und PBN in C_6H_6 bei 20°. (a) Vor der Bestrahlung (gain = 10^6). (b) Nach 90 min UV-Bestrahlung mit TQ 150 Lampe (gain = 10^5).



Schema 9.

ml/min) als Trägergas. Analytische Dünnenschichtchromatogramme: 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-Pressing 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. ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker HX-60/S-Spektrometer. Die Messungen erfolgten bei Raumtemp. in 30 bis 50proz. Lösungen der Substanzen in C₆F₆ oder CCl₃F, die auch als innerer Standard dienten. Die chemischen Verschiebungen werden mit umgekehrtem Vorzeichen in ppm gegen CCl₃F 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 C₆F₆ und für die 80 und 250 MHz-Spektren CDCl₃ als Lösungsmittel verwendet. ¹³C- und ⁷⁷Se-Spektren: Bruker WM 250 Spektrometer. Als Lösungsmittel und Locksubstanz wurden CDCl₃ oder C₆D₆ benutzt. Die ¹³C-Verschiebungen sind in ppm gegen TMS und die ⁷⁷Se-Verschiebungen in ppm gegen (CH₃)₂Se angegeben. Alle Messungen bei Raumtemperatur. 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. N₂ eingefroren, evakuiert, aufgewärmt und mit trockenem, sauerstofffreiem N₂ (99,999%; Oxyssorb) begast. Diese Prozedur wurde vier- bis fünfmal wiederholt, bevor das Röhrchen abgeschmolzen wurde.

Spin-trapping Experimente: Lösungen (0.1 M) von Penyltert-butylnitron in C₆H₆, CCl₄ 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. N₂ 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 C₆H₆) und der Substrate werden in einer Doppelkammerküvette mit N₂ (99,999% Oxyssorb) 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)diselenodithiocarbonat (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: λ_{max}(ε): 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** vorgelegt 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-selenothiokohlenäurechlorid (**5c**) umgesetzt und gereinigt. Auswaage: 2.1 g Rohprodukt (81%) von vergleichbarem Reinheitsgehalt. Analytisch reines **1b** wird durch zweimalige Auf trennung 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.

C₃F₆S₂Se (293.1) Ber. C, 12.29; S, 21.88. Gef. C, 12.30; S, 19.40%. — ¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 42.9 (s), δ(CF₃Se) = 35.6 (s). — ¹³C-NMR: δ(CF₃Se) = 123.0 (q), ¹J_{CF} = 337.6 Hz; δ(CS) = 127.0 (q), ¹J_{CF} = 314.7 Hz; δ(CS) = 193.8 (s). — ⁷⁷Se-NMR: 973.6 (q von q), ²J_{SeF} = 15.9 Hz, ⁴J_{SeF} = 3.7 Hz. — UV: λ_{max}(ε): 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: 294, M⁺ (2); 193, CF₃SeCS⁺ (3); 149, CF₃Se⁺ (4); 145, CF₃SCS⁺ (100); 124, SeCS⁺ (12); 80, Se⁺ (5); 76, CS₂⁺ (3); 69, CF₃⁺ (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 HgCl₂ mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Pentan abdestilliert und das rote, ölige Rohprodukt im Ölumpenvakuum in einer Zincke-Apparatur destilliert (Badtemp. 110°). Man erhält 6.00 g (65%) **1c** als rote, stark lichtbrechende (n_D²¹ = 1.5188) Flüssigkeit, Kp 70°C/0.8 Torr. — C₈F₈S₃ (344.3), Ber. C, 27.91. Gef. C, 27.80%. — ¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 41.7 (s), δ(F₀) = 130.4 ppm (mult), δ(F_m) = 160.3 (mult), δ(F_p) = 146.2 (t von t), J₃₄ = 19.5 Hz, J₂₄ = 5.5 Hz. — ¹³C-NMR: δ(CS) = 203.7 (s); δ(SCF₃) = 127.8 (q), ¹J_{CF} = 314.7 Hz; δ(C₁) = 104.7 (t), ²J_{CF} = 21.0 Hz; δ(C₂) = 147.8 (d von mult), ¹J_{CF} = 257.5 Hz; δ(C₃) = 138.8 (d von mult), ¹J_{CF} = 255.6 Hz; δ(C₄) = 145.0 (d von mult), ¹J_{CF} = 261.3 Hz. — UV: λ_{max}(ε): 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, C₆F₅SSCF₃⁺ (2); 243, C₆F₅SCS⁺ (9); 211, C₆F₅SC⁺ (5); 199, C₆F₅S⁺ (30); 155, C₄F₅⁺ (29); 149, C₅F₃S⁺ (9); 145, CF₃SCS⁺ (97); 117, C₅F₃⁺ (11); 93, C₃F₃⁺ (6); 87, C₃FS⁺ (5); 76, CS₂⁺ (15); 69, CF₃⁺ (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 N₂ 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_D²¹ = 1.5430) Flüssigkeit. C₈F₈S₃Se (391.2), Ber. C, 24.56. Gef. C, 24.30%. — ¹⁹F-NMR: δ(CF₃Se) = 35.0 (s); δ(F₀) = 130.8 (mult); δ(F_m) = 160.2 (mult); δ(F_p) = 146.3 (t von t), J₃₄ = 19.5 Hz, J₂₄ = 5.2 Hz. — ¹³C-NMR: δ(CS) = 202.9 (s); δ(CF₃Se) = 123.0 (q), ¹J_{CF} = 337.6 Hz; δ(C₁) = 104.7 (t), ²J_{CF} = 20.0 Hz; δ(C₂) = 146.9 (d von mult), ¹J_{CF} = 255 Hz; δ(C₃) = 138.2 (d von mult), ¹J_{CF} = 255 Hz; δ(C₄) = 144.3 (d von mult), ¹J_{CF} = 259 Hz. — ⁷⁷Se-NMR: 932.3 (q), ²J_{SeF} = 1.7 Hz. — UV: λ_{max}(ε): 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, C₆F₅SCS⁺ (100); 211, C₆F₅SC⁺ (20); 199, C₆F₅S⁺ (59); 193, CF₃SeCS⁺ (23); 155, C₅F₅⁺ (35); 149, C₅F₃S⁺ (13); 124, C₄F₄⁺ (9); 117, C₃F₃⁺ (18); 111, C₅FS⁺ (5); 93, C₃F₃⁺ (10); 92, ? (17); 76, CS₂⁺ (10); 69, CF₃⁺ (61); 59, ? (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 Röhren bei Siedehitze über Nacht gehalten, das ausgefallene PbCl₂ abfiltriert und das Filtrat in einer Tiefkühltruhe auf -85° abgekühlt. Die kalte Mutterlauge wird abdekantiert und der verbleibende gelbe Feststoff durch Sublimation im Ölumpenvakuum (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°) erhalten. —C₁₃F₁₈S₃ (442.3); Ber. C, 35.30; S, 21.74. Gef. C, 34.80; S, 20.60%.—¹⁹F-NMR: δ(F₀) = 130.5 (mult), δ(F_m) = 160.3 (mult), δ(F_p) = 146.5 (t von t), J₂₄ (= J₄₅) = 5 Hz, J₃₄ (= J₄₅) = 19 Hz.—¹³C-NMR: δ(CS) = 211.0, δ(C₁) = 105.1 (t (21.0 Hz) von d (3.8 Hz)), δ(C₂) = 149.2 (d (250 Hz) von mult), δ(C₃) = 138.6 (d (255 Hz) von mult), δ(C₄) = 144.3 (d (261 Hz) von mult).—UV: λ_{max}(ε): 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, C₆F₅SCS⁺ (100); 211, C₆F₅SC⁺ (23); 199, C₆F₅S⁺ (53); 167, C₆F₅⁺ (7); 155, C₅F₅⁺ (24); 149, C₄F₃S⁺ (9); 131, C₃F₃⁺ (3); 117, C₃F₃⁺ (13); 111, C₅FS⁺ (3); 105, C₄F₃⁺ (3); 101, CF₃S⁺ (2); 98, C₃F₂⁺ (2); 93, C₃F₃⁺ (6); 87, C₃FS⁺ (6); 76, CS₂⁺ (7); 69, CF₃⁺ (18); 63, CFS⁺ (4).

Pentafluorphenyldithiokohlenäsäurechlorid (5d). In einem 250 ml Rundkolben werden 1.00 g (24.80 mmol)^{4*} **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 ab kondensiert. Der rötlich-orange gefärbte 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. —C₁₁ClF₅S₂ (278.7) Ber. C, 30.17; Cl, 12.72; Gef. C, 30.20; Cl, 12.80%.—¹⁹F-NMR: δ(F₀) = 131.2, δ(F_m) = 160.3, δ(F_p) = 146.7, J₂₄ = 5.0 Hz, J₃₄ = 19.5 Hz.—¹³C-NMR: δ(CS) = 190.3 (s); δ(C₁) = 107.0 (t), J_{CF} = 20.0 Hz; δ(C₂) = 146.8 (d von mult), J_{CF} = 248 Hz; δ(C₃) = 138.1 (d von mult), J_{CF} = 256 Hz; δ(C₄) = 144.2 (d von mult), J_{CF} = 261 Hz.—UV: λ_{max}(ε): 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, C₆F₅SCS⁺ (14); 211, C₆F₅SC⁺ (7); 199, C₆F₅S⁺ (20); 167, C₆F₅⁺ (4); 155, C₅F₅⁺ (21); 149, C₅F₃S⁺ (9); 131, C₃F₃⁺ (2); 117, C₃F₃⁺ (13); 111, C₅FS⁺ (4); 98, C₃F₂⁺ (3); 93, C₃F₃⁺ (7); 87, C₃FS⁺ (6); 79, CICS⁺ (100); 78, ? (25); 76, CS₂⁺ (11); 69, CF₃⁺ (9).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur präparativen Photolyse von 1a, 1b und 1c. Als Reaktionsgefäß dienen Quarzylinder mit Schlieffausatz. 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 Rückflusskühlern können noch Kühlfallen zum Auffangen leicht flüchtiger Reaktionsprodukte angeschlossen werden. Je nach Grösse des Ansatzes werden Quarzzyylinder mit einem Fassungsvermögen von 100 bis 500 ml Lösung verwendet. Das als Lösungsmittel benutzte Hexan wurde über CaH₂ getrocknet. Vor Beginn der Bestrahlung, die in einem Rayonet Photoreaktor (Southern UV Co.), der mit Röhren des Wellenlängenbereichs λ_{max} = 300 nm bestückt war, durchgeführt wurde, wird die angesetzte 3 Gew. % Lösung des Substrats mindestens 20 min durch Spülen mit Inertgas (N₂ oder Ar, 99,999% Oxyxorb) von Sauerstoff

befreit. Auch während der Bestrahlung wird das Durchleiten des Schutzgases fortgesetzt. Gute Durchmischung des Systems erfolgt zusätzlich durch magnetisches Röhren. Infolge der Bestrahlung erwärmt sich die Lösung auf 45°. Mit einer Spritze werden zur Kontrolle der Reaktion Proben entnommen, die ¹⁹F-NMR-, UV-spektroskopisch oder im Falle der C₆F₅S-Verbindung dünnenschichtchromatographisch analysiert werden. Nach weitgehend vollständigem Verbrauch der Ausgangsverbindung wird die Reaktion abgebrochen, der Quarzzyylinder mit einem Schliffstopfen verschlossen und 12 hr in einer Kühltürhe (-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-Tetakis(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 farbloser Feststoff an, der bei 122° unter Zersetzung schmilzt. Auswaage: 0.6 g (17%).—C₁₈F₁₈S₂Se₂ (818.0), Ber. C, 11.75; S, 7.84, Gef. C, 11.60; S, 8.10%.—¹⁹F-NMR: δ(CF₃Se) = 63.8 (q), J_{FF} = 4.0 Hz; δ(CF₃S) = 37.4 (sp), J_{FF} = 4.5 Hz.—¹³C-NMR: δ(C) = 63.8 (s); δ(CF₃S) = 128.2 (q), J_{CF} = 313.3 Hz; δ(CF₃Se) = 122.6 (q), J_{CF} = 337.7 Hz.—⁷⁷Se-NMR: 81.3—UV: λ_{max}(ε): 226 nm (650).—IR: 1202 (s), 1150 (vs, br), 1079 (vs), 758 (s), 740 (s), 320 (m).—MS: 671, M⁺ - SeCF₃ (0.7); 570, M⁺ - 2SCF₃ (1.2); 524, M⁺ - 2SeCF₃ (19); 455, 524 - CF₃⁺ (9); 411, (CF₃Se)₂CSCF₃⁺ (4); 375, 524 - SeCF₃⁺ (8); 306, 375 - CF₃⁺ (15); 274, CF₃SeCSSe⁺ (7); 237, CF₃SC₂SSe⁺ (14); 226, CF₃SC₂SCF₃⁺ (21); 205, CF₃SC₂Se⁺ (9); 193, CF₃SCSe⁺ (19), 160, Se₂⁺ (9); 157, CF₃SC₂S⁺ (20); 136, C₂SSe⁺ (27); 124, CSSe⁺ (9); 88, SC₂S⁺ (33); 80, Se⁺ (7); 69, CF₃⁺ (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)bistrifluormethylthioethen (**6b**) und Tetakis(trifluormethylseleno)ethen (**6c**). **6c**: MS: 618, M⁺ (43); 549, M⁺ - CF₃ (19); 469, M⁺ - SeCF₃ (15); 400, CF₃SeC₂(Se)SeCF₃⁺ (22); 331, CF₃SeC₂Se₂⁺ (15); 322, CF₃SeCCSeCF₃⁺ (62); 253, SeC₂SeCF₃⁺ (55); 229, Se₂CF₃⁺ (7); 184, C₂Se₂⁺ (100); 172, CSe₂⁺ (9); 160, Se₂⁺ (19); 104, C₂Se⁺ (2); 92, CSe⁺ (6); 80, Se⁺ (4); 69, CF₃⁺ (6).—¹⁹F-NMR: 34.2 (s).

MS von cis/trans-**6b**: 523, M⁺ (15, 20); 454, M⁺ - CF₃ (13, 17); 375, M⁺ - SeCF₃ (9, 7); 306, 375 - CF₃⁺ (16, 18); 274, CF₃SeCSSe⁺ (6, 5); 237, CF₃SC₂SSe⁺ (24, 28); 229, ? (11, 14); 226, CF₃SC₂SCF₃⁺ (28, 35); 205, CF₃SC₂Se⁺ (14, 11); 193, CF₃SCSe⁺ (13, 13); 157, CF₃SC₂S⁺ (30, 41); 136, C₂SSe⁺ (36, 35); 124, CSSe⁺ (10, 10); 88, SC₂S⁺ (66, 72); 80, Se⁺ (6, 5); 69, CF₃⁺ (100, 100).

Bei der Thermolyse oder bei längerem Stehen bei 20° in einem inerten Lösungsmittel wandelt sich **3a** in das Isomerengemisch von **6b** und Bis(trifluormethyl)disulfan um. Die Charakterisierung des Ethen-Derivats erfolgte durch MS- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie: δ(CF₃S) = 40.0 (s, b_{0.5} = 5 Hz) und 40.4 (s, b_{0.5} = 4 Hz); δ(CF₃Se) = 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.—C₁₈F₁₈S₂ (569.0), Ber. C, 12.67; S, 5.64. Gef. C, 12.40; S, 6.30%.—¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 40.6 (s, b_{0.5} = 3.5 Hz), δ(CF₃Se) = 34.5 (s, b_{0.5} = 4.0 Hz), 34.2 (s, br) und 34.1 (s, br).—UV: λ_{max}(ε): 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⁺ - CF₃ (39); 423, M⁺ - SeCF₃ (24); 354, 423 - CF₃⁺ (33); 322, CF₃SeC₂SeCF₃⁺, (32);

285, 354–CF₃⁺ (32); 274, M⁺–2SeCF₃ (80); 253, CF₃SeC₂Se⁺ (10); 239, ? (15); 205, CF₃SC₂Se⁺ (59); 184, C₂Se₂⁺ (29); 172, CSe₂⁺ (29); 160, Se⁺ (13); 136, C₂SSe⁺ (100); 124, CSSe⁺ (5); 92, CSe⁺ (8); 80, Se⁺ (10); 69, CF₃⁺ (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 fablosen Feststoff, der bei 120° unter Zersetzung schmilzt.—C₈F₁₄S₄Se₂ (724.2), Ber. C, 13.27; S, 17.71, Gef. C, 13.20; S, 17.40%.—¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 36.2 (q), J_{FF} = 3.5 Hz; δ(CF₃Se) = 33.1 (sp), J_{FF} = 3.5 Hz; —¹³C-NMR: δ(CF₃S) = 127.5, J_{CF} = 314.7 Hz; δ(CF₃Se) = 121.9, J_{CF} = 337.6 Hz; —⁷⁷Se-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: λ_{max}(ε): 238 nm (3200).—MS: 476, M⁺–CF₃SSeCF₃ (1,2); 428, (CF₃S)₂CC(SCF₃)⁺ (7.2); 407, 476 –CF₃⁺ (0.3); 363, (CF₃S)₂CSeCF₃⁺ (2.9); 359, 428 –CF₃⁺ (3.6); 327(CF₃S)₂C₂⁺ (2.1); 294, 366 –CF₃⁺ (3.4); 258, (CF₃S)₂C₂S⁺ (7.6); 226, CF₃SC₂SCF₃⁺ (4.3); 215, (CF₃S)₂C⁺ (2.6); 193, CF₃SCSe⁺ (5.0); 189, CF₃SC₂S₂⁺ (6.0); 157, CF₃SC₂S⁺ (5.6); 145, CF₃SCS⁺ (54); 124, CSSe⁺ (7); 88, SC₂S⁺ (13); 76, CS₂⁺ (21); 69, CF₃⁺ (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 farbloser 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 unzutreffende Werte.—C₁₈F₂₂S₆ (826.6) Ber. C, 26.16; S, 23.27. Gef. C, 29.20; S, 20.90%.—¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 36.9 (qi), ¹J(CF₃–F_o) = 3.0 Hz; δ(F_o) = 124.5 (mult); δ(F_p) = 160.1 (mult); δ(F_p) = 145.2 (t von t), J₃₄ = 19.0 Hz, J₂₄ = 6.0 Hz; —¹³C-NMR: δ(CF₃S) = 127.4 (q), ¹J_{CF} = 316.6 Hz; δ(C₁) = 103.5 (t), ²J_{CF} = 21 Hz; δ(C₂) = 149.0 (d von mult), ¹J_{CF} = 248 Hz; δ(C₃) = 138.00 (d von mult), ¹J_{CF} = 252 Hz; δ(C₄) = 144.7 (d von mult), ¹J_{CF} = 263 Hz.—UV: λ_{max}(ε): 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 (s), 860 (m), 755 (m).—MS: 413, C₆F₅SC(SCF₃)₂⁺ (100); 243, C₆F₅SCS⁺ (44); 211, C₆F₅SC⁺ (11); 199, C₆F₅S⁺ (36); 155, C₅F₅⁺ (21); 149, C₅F₅S⁺ (8); 145, CF₃SCS⁺ (64); 117, C₅F₅⁺ (8); 93, C₅F₅⁺ (4); 76, CS₂⁺ (5); 69, CF₃⁺ (84).

Tris(trifluormethylseleno)methan (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 Stock schen Vakuumapparatur erhält man durch Ausfraktionierung der leichtflüchtigen Produkte reines 7a als farblose Flüssigkeit. Auswaage: 2.28 g (75%).—C₄HF₉Se₃ (456.9); Ber. C, 10.52; H, 0.26. Gef. C, 11.52; H, 0.22%.—¹H-NMR: 6.12 (s).—¹⁹F-NMR: 36.0 (s).—¹³C-NMR: δ(CF₃Se) = 123.6 (q), ¹J_{CF} = 335.7 Hz; δ(CH) = 15.2 (d), ¹J_{CH} = 175.5 Hz; —⁷⁷Se-NMR: 621.3.—IR: 1170 (vs), 1118 (vs), 1098 (s), 1071 (vs), 743 (s).—UV: λ_{max}(ε): 208 nm (3200), 262 (1000).—MS: 391, M⁺–CF₃ (3); 311, CH(SeCF₃)₂⁺ (100); 242, CHSe(SeCF₃)⁺ (28); 172, CSe₂⁺ (7); 160, Se₂⁺ (5); 130, SeCF₂⁺ (7); 93, HCSe⁺ (96); 80, Se⁺ (7); 69, CF₃⁺ (58).

Tetrakis(trifluormethylseleno)methan (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-% CBr₄ verunreinigt ist.—C₅F₁₂Se₄ (603.9). Ber. C, 9.95; Gef. C, 9.45%.—¹⁹F-NMR: 32.7 (s).—¹³C-NMR: δ(CF₃Se) = 123.8 (q), ¹J_{CF} = 339.5 Hz; δ(C) = 12.9 (s).—⁷⁷Se-NMR:

795.0.—UV: λ_{max}(ε): 210.5 (5000), 267 (2000), 298 (sh, 1300).—IR: 1155 (vs), 1087 (vs), 1064 (vs), 750 (s). MS: 539, M⁺–CF₃ (2); 457, M⁺–SeCF₃ (62); 388, CSe(SeCF₃)⁺ (7); 319, CSe₂(SeCF₃)⁺ (3); 241, CSe₂CF₃⁺ (62); 172, CSe₂⁺ (39); 160, Se₂⁺ (11); 149, CF₃Se⁺ (7); 130, CF₂Se⁺ (6); 80, Se⁺ (8); 69, CF₃⁺ (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 zugetropft. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Schließstöpsel verschlossen und über Nacht im Dunkeln stehen gelassen. Aus dem nunmehr zitronengelb gefärbten Reaktionsgemisch erhält man durch Abkondensieren der leicht flüchtigen Produkte reines 7c als zitronengelbe Flüssigkeit, die bei –10° erstarrt und einen Brechungsindex von n_D²¹ = 1.4508 aufweist. Auswaage: 2.25 g (80%).—C₄F₆O₂Se₂ (315.95), Ber. C, 13.65; Gef. C, 13.20%.—¹⁹F-NMR: 33.5 (s).—¹³C-NMR: δ(C=O) = 186.5 (s); δ(CF₃Se) = 121.6 (q), ¹J_{CF} = 33.8 Hz; —⁷⁷Se-NMR: 813.4 (q) ²J_{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: λ_{max}(ε): 457 nm (33), 412 (76), 394 (79), 301 (3180), 207 (29,800).—MS: 177, CF₃SeCO⁺ (29); 149, CF₃Se⁺ (12); 130, CF₂Se⁺ (3); 108, COSe⁺ (3); 80, Se⁺ (9); 69, CF₃⁺ (100).

1,1,1-Tris(trifluormethylseleno)ethan (7d). Unter Argon werden 1.00 g (8.90 mmol) Kalium-tert.-butanolat in einen mit Dreiegehahnaufsatz ausgestatteten 100 ml Zweihalskolben eingewogen. Nachdem unter Intergas ca 12 ml THF aufdestilliert worden sind, wird der Kolben mit einem Septum verschlossen und das Gefäß über den Dreiegehahn mit der Argon-Zufuhr verbunden. Nun spritzt man 0.66 ml (4.7 mmol) Diisopropylamin ein, kühl 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 P₂O₅ 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) Methyliodid, das nach Brown und Acree³¹ gereinigt wurde, in 1.5 ml THF langsam (2 min) zugetropft. Der Ansatz wird drei d bei –85° aufbewahrt und dann 1.5 ml Methanol zugegeben. Nach dem Auftauen wird die braune Reaktionslösung in 12 ml gesättigte NH₄Cl-Lsg. geschüttet und THF vorsichtig im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert, die Extrakte über Na₂SO₄ getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand i. Vak. umkondensiert. Man erhält 1.1 g einer wasserklaren, übelriechenden Flüssigkeit, die sich als 1:1-Gemisch von 7a und 7d erweist. Ausbeute: 50% bez. auf ungesetztes 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.—C₅H₃F₆Se₃ (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).—¹⁹F-NMR: 32.9 (s). MS: 403, M⁺–CF₃ (1); 325, M⁺–SeCF₃ (85); 254, CF₃SeC(Se)CH₃⁺ (13); 176, CF₃SeCCH₃⁺ (11); 107, SeCHCH₂⁺ (100); 95, SeCH₃⁺ (8); 80, Se⁺ (13); 69, CF₃⁺ (52).

N,N-Diisopropyl-selenocarbamoylfluorid (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, überreichenden 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%.— $^{19}\text{F-NMR}$: -33.4 (s).— $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{C}=\text{Se}) = 187.5$ (d), $^{1}\text{J}_{\text{CF}} = 135$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) = 58.0$ (d von d), $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 143$ Hz, $\text{J}_{\text{CF}} = 7.6$ Hz; $\delta(\text{CH}_2) = 49.9$ (d), $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 139$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_3) = 21.0$ (q von d), $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{CF}} = 3.8$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_3) = 18.4$ (q), $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 128$ Hz.— $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 5.29$ (sp von d), $^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 6.79$ Hz, $\text{J}_{\text{HF}} = 4.82$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}) = 3.77$ (sp von d), $^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 6.79$ Hz, $\text{J}_{\text{HF}} = 1.83$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) = 1.25-1.50$, 4 Dubletts mit $^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 6.79$ Hz.— $^{77}\text{Se-NMR}$: 265.1 (d), $^{2}\text{J}_{\text{SeF}} = 177.0$ Hz.—UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$: 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_2H_5^+ (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, Manuscript 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, Manuscript 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).