

## Darstellung von perfluorierten Hexakis(alkylthio- und -seleno)ethanen

Karl Schlosser

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

Eingegangen am 15. Juli 1981

Die perfluorierten perheterosubstituierten Ethane **2a–c** werden aus den perfluorierten Estern der Thiokohlensäuren **1a–c** photochemisch dargestellt. Bis(trifluormethyl)-trithiocarbonat (**1a**) zerfällt bei Bestrahlung mit Licht ( $\lambda_{\max} = 300$  nm) in einer Käfigreaktion in Schwefelkohlenstoff und Trifluormethyl- und Trifluormethylthiyl-Radikale. Ein Teil dieser Radikale dimerisiert im Käfig zu **3**. In einer Konkurrenzreaktion werden Trifluormethyl-Radikale durch **1a** unter Bildung von **4a** abgefangen, das im Gleichgewicht mit **2a** steht. Für die Entstehung von **2b** und **2c** wird ein analoger Mechanismus vorgeschlagen.

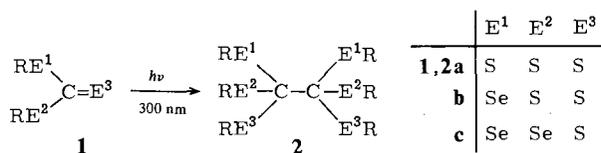
### Preparation of Perfluorinated Hexakis(alkylthio- and -seleno)ethanes

The perfluorinated perhetero-substituted ethanes **2a–c** are prepared by irradiation of the thio-carbonates **1a–c**. Upon UV-irradiation ( $\lambda_{\max} = 300$  nm) bis(trifluoromethyl) trithiocarbonate (**1a**) decomposes by a cage process to give carbon disulfide, trifluoromethyl- and trifluoromethylthiyl radicals. In the solvens cage these radicals partly dimerize producing **3**. The formation of **2a** is interpreted in terms of a competition between this combination process and trapping of trifluoromethyl radicals by **1a**, forming **4a**, which then dimerizes. A similar mechanistic pathway is proposed for the formation of **2b** and **2c**.

Hexakis(arylthio)ethane lassen sich in hoher Ausbeute über die Metallierung von Orthotrithioameisensäureestern mit *n*-Butyllithium und anschließende oxidative Kopplung der Lithiumderivate mit elementarem Iod darstellen<sup>1)</sup>. Die Übertragung des Verfahrens auf die Darstellung von Hexakis(methylthio)ethan liefert geringere Ausbeuten<sup>1,2)</sup>. Die Darstellung von perfluorierten Hexakis(alkylthio- oder -alkylseleno)ethanen wie z. B. Hexakis(trifluormethylthio)ethan<sup>3)</sup> – oder Tetrakis(trifluormethylseleno)bis(trifluormethylthio)ethan<sup>4)</sup> gelingt über diesen Weg nicht.

Bei den perfluorierten Alkylthio- bzw. Alkylselenoethanen handelt es sich jedoch um eine besonders interessante Verbindungsklasse, da die Trifluormethylthiogruppe die Lebensdauer von Methylradikalen um mehrere Zehnerpotenzen erhöht und die C–C-Bindungsenergie im Ethan durch den Ersatz der sechs H-Atome durch sechs CF<sub>3</sub>S-Gruppen auf 13.7 kcal/mol im Hexakis(trifluormethylthio)ethan erniedrigt wird. Die Verbindung zerfällt schon unterhalb von Raumtemperatur unter homolytischer C–C-Dissoziation in Tris(trifluormethylthio)methyl-Radikale und steht mit diesen im reversiblen Gleichgewicht<sup>5)</sup>.

Die Bestrahlung von perfluorierten Thiokohlensäureestern des Typs **1** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\max} = 300$  nm liefert die gewünschten Verbindungen **2** in ca. 30proz. Ausbeute:



Der Mechanismus der Bildung der perheterosubstituierten Ethane wurde am Beispiel der Verbindung **2a** untersucht: Trithiokohlensäure-bis(trifluormethylester) (**1a**) besitzt bei 299 nm eine intensive Absorptionsbande<sup>6)</sup>, die einem  $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet wurde<sup>7)</sup>.

Bestrahlt man 3proz. Lösungen von **1a** in siedendem Hexan mit Licht  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm, so erhält man in der Lösung die in Abb. 1 gezeigten Konzentrationen der fluorhaltigen Zerfalls- und Abfangprodukte des Moleküls.

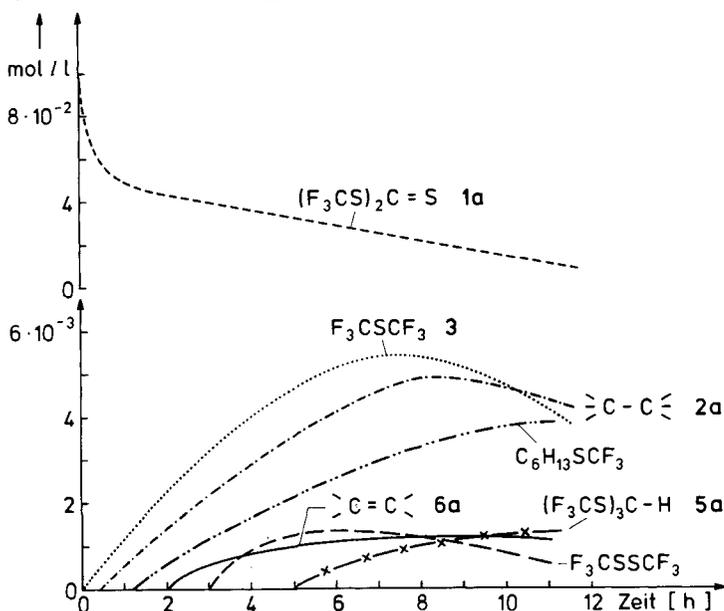
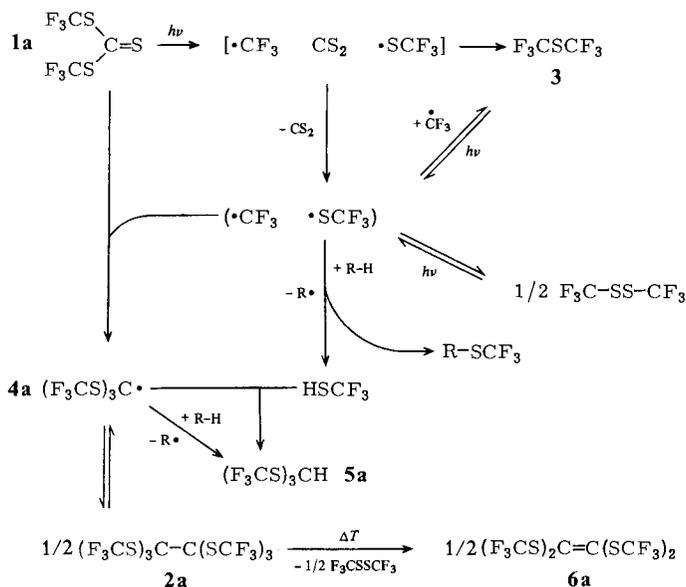


Abb. 1. Konzentration der Verbindungen während der Photolyse von **1a** in Hexan bei 342 K mit Licht  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm ( $\text{>C-C<}$  steht für **2a** und  $\text{>C=C<}$  bedeutet **6a**)

Neben den fluorhaltigen Verbindungen läßt sich in der Lösung als einziges nicht-fluoriertes Zerfallsprodukt Schwefelkohlenstoff mittels GC/MS-Kopplung nachweisen. Die Bestimmung der Konzentration dieser Verbindung in der Lösung gelang nicht. Aus Abb. 1 geht hervor, daß unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung Bis(trifluormethyl)sulfan (**3**) in der Lösung nachweisbar ist, dessen Konzentration mit der Dauer der Photolyse zunächst zunimmt. Die Bildung dieser Verbindung läßt sich zwanglos aus dem Zerfall des angeregten Moleküls **1a** in Schwefelkohlenstoff und Trifluormethyl- und Trifluormethylthiyl-Radikale erklären, wobei letztere entweder als "primary pair" oder als "secondary pair"<sup>8)</sup> im Lösungsmittelkäfig zu **3** dimerisieren:



Daß dieser Vorgang tatsächlich der photochemische Primärschritt von **1a** ist, läßt sich durch Photolyse des isolierten Moleküls in einem Matrixkäfig aus Inertgasmolekülen bei 12 K beweisen. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer nimmt die Intensität der Banden des IR-Matrixspektrums von **1a** ab, und es zeigen sich in zunehmendem Maße die IR-Banden des Schwefelkohlenstoffs und des Bis(trifluormethyl)sulfans (**3**). Nach Verschwinden der IR-Banden von **1a** stimmt das IR-Matrixspektrum überein mit einem Vergleichsspektrum, das aus einem 1:1-Gemisch von Schwefelkohlenstoff und **3** unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde.

Die Dimerisierung der Trifluormethyl- und Trifluormethylthiyl-Radikale erfolgt auch in Lösung teilweise im primären Lösungsmittelkäfig des zerfallenden Moleküls **1a**. Ein Teil der Trifluormethyl-Radikale, die sich entweder noch im Lösungsmittelkäfig befinden oder bereits als freie Radikale in der Lösung vorhanden sind, wird jedoch schnell durch **1a** abgefangen<sup>9)</sup>. Die gebildeten persistenten Tris(trifluormethylthio)methyl-Radikale (**4a**) lassen sich unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung in der PhotolyseLösung durch ihr charakteristisches ESR-Spektrum<sup>5)</sup> nachweisen. Wie bereits beschrieben<sup>5)</sup> steht **4a** im Gleichgewicht mit seinem Dimeren **2a**, dessen Konzentration ständig ansteigt, bis es nach ca. 30 min Bestrahlungsdauer im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum nachweisbar wird.

Offensichtlich können perfluorierte Thionverbindungen ebenfalls als effektive Radikalfänger fungieren, eine Eigenschaft, die bereits früher bei einer Reihe von Thioketonen gefunden wurde, wobei sich die Fänger dafür sowohl im Grundzustand<sup>10,11)</sup> als auch im angeregten Zustand<sup>12,13)</sup> befinden können.

Neben dem langlebigen **4a** dürften sich in der Lösung noch relativ hohe stationäre Konzentrationen von kurzlebigen Trifluormethylthiyl-Radikalen befinden. Letztere reagieren entweder in einer Substitutionsreaktion mit dem Lösungsmittel, abstrahieren

H-Atome oder dimerisieren mit Trifluormethyl- oder Trifluormethylthiyl-Radikalen, wobei die Rekombinationsprodukte **3** und Bis(trifluormethyl)disulfan unter den Photolysebedingungen wieder in die Radikalverbindungen zerfallen können.

Die stationäre Konzentration an Trifluormethanthiol in der Lösung liegt unter der Nachweisgrenze der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie, da ähnlich wie beim Methanthiol<sup>14)</sup> zu erwarten ist, daß die Rückreaktion – die H-Abstraktion durch Alkyl-Radikale von Trifluormethanthiol – wesentlich rascher verläuft. Außerdem dürfte neben der H-Abstraktion vom Lösungsmittel durch **4a**<sup>15)</sup> eine schnelle H-Übertragung von Trifluormethanthiol auf **4a** die Ursache für die Bildung von **5a** sein.

Das ebenfalls im Verlauf der Bestrahlung nachweisbare Tetrakis(trifluormethylthio)ethen (**6a**) entsteht durch thermische Bis(trifluormethyl)disulfan-Eliminierung aus **2a**, ein Vorgang, der immer bei thermischer Belastung von **2a** zu beobachten ist.

Ähnlich wie bei dem induzierten Zerfall von Peroxiden<sup>16)</sup> verläuft die Entstehung von **2a** nach einem Mechanismus, bei dem ein Initiator nicht nur durch primären Zerfall Radikalverbindungen bildet, sondern auch gleichzeitig als Radikalfänger fungiert.

Der Nachweis von Bis(trifluormethyl)selan-, -diselan und Kohlenstoffselenosulfid bei der photochemischen Darstellung von **2b** und **2c** aus **1b** und **1c**, wie sie im experimentellen Teil beschrieben ist, deutet auf einen analogen Mechanismus hin.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung und Herrn Dipl.-Chem. *K. Kempf* für die Überlassung von vorläufigen Ergebnissen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur (Büchi). – IR-Spektrum: Perkin-Elmer 125; IR-Matrix-Spektren: Perkin-Elmer 325. – NMR-Spektren: Bruker HX 60-Spektrometer. – ESR-Spektren: Varian EPR E-9-Spektrometer. – Massenspektren: GC/MS-Kopplung, bestehend aus GC-Perkin-Elmer F 20 (4-m-Säule OV 17) und MS-Varian CH 7. – Photolyse: Rayonet-Photoreaktor mit 16 Lichtquellen RPR 3000 Å (Southern Ultraviolet Company).

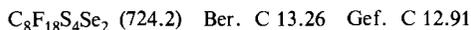
### 1. Hexakis(trifluormethylthio- und -seleno)ethane **2a** – c

*Hexakis(trifluormethylthio)ethan (2a)*: In einem zylindrischen Quarzgefäß, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, wird eine Lösung von 9.85 g (40 mmol) **1a**<sup>17)</sup> in 400 ml Hexan ca. 10 h bei Rückflusstemperatur und unter Einleiten eines langsamen Stickstoffstromes in einem Rayonet-Photoreaktor (Lampen: RPR 3000 Å) bestrahlt. Der Verlauf der Photolyse kann durch Probenentnahme und Verfolgen der Abnahme von **1a** über das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal bei 42.5 ppm oder über die Absorptionsbande der Verbindung bei  $\lambda_{\text{max}} = 496$  nm kontrolliert werden. Die Bestrahlung wird beendet, wenn 90% der Ausgangsmenge von **1a** umgesetzt sind. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 200 K kristallisiert **2a** im Verlauf von 10 h nahezu vollständig aus. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Hexan gewaschen und aus Ether umkristallisiert. Ausb. 1.85 g (29%) **2a**. Schmp. 129–130°C (geschlossenes Röhrchen). – IR (RbBr): 1210, 1170, 1085, 761, 747  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  $\delta = 36.9$  (s). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 127.6$  (q,  $^1J(\text{C-F}) = 313.8$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 96.5 (s; C–C).

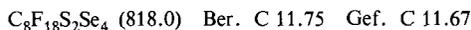
$\text{C}_8\text{F}_{18}\text{S}_6$  (630.5) Ber. C 15.13 S 30.34 Gef. C 15.24 S 30.51

*1,2-Bis(trifluormethylseleno)-1,1,2,2-tetrakis(trifluormethylthio)ethan (2b)*: Darstellung analog **2a**, jedoch bei 300 K<sup>4)</sup>. Aus 2.93 g (10 mmol) **1b**<sup>18)</sup> in 100 ml Hexan werden nach 2 h Bestrahlung

0.6 g (33%) **2b** erhalten. Farblose Kristalle. Schmp. 120 °C (Zers.). – IR (RbBr): 1210, 1160, 1085, 760, 741  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  $\delta = 36.1$  (q,  $^1J(\text{F-F}) = 3.5$  Hz; 12 F), 33.1 (sept,  $^1J(\text{F-F}) = 3.5$  Hz; 6 F).



*1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethylseleno)-1,2-bis(trifluormethylthio)ethan (2c)*: Darstellung analog **2a**, jedoch bei 300 K<sup>4)</sup>. Aus 3.40 g (10 mmol) **1c**<sup>19)</sup> in 100 ml Hexan werden nach 2 h Bestrahlung 0.4 g (19%) **2c** erhalten. Farblose Kristalle. Schmp. 122 °C (Zers.). – IR (RbBr): 1208, 1150, 1080, 760, 743  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  $\delta = 37.4$  (sept,  $^1J(\text{F-F}) = 4$  Hz; 6 F), 33.9 (q,  $^1J(\text{F-F}) = 4$  Hz; 12 F).



## 2. Photolyse in der Edelgasmatrix

Die technischen Details der Matrixanlage sind in Lit.<sup>20)</sup> beschrieben. Zur Photolyse von **1a** wurden in einem Vorratsgefäß Argon und **1a** im Verhältnis 5000:1 gemischt und über eine Düse auf eine Cäsiumiodidscheibe (Temp. ca. 12 K) kondensiert, so daß sich ca.  $5 \cdot 10^{-6}$  mol **1a** auf der Scheibe befanden. Bestrahlt wurde i. Hochvak. mit einer Quecksilbermitteldrucklampe TQ 150 (Hanau), deren Licht mit einem 2-mm-Steilkantenfilter WG 305 (Schott) gefiltert und durch Quarzlinsen auf die gesamte Fläche der Cäsiumiodidscheibe fokussiert wurde. Die Wärmestrahlung der Lampe wurde durch eine im Strahlengang befindliche Küvette absorbiert, die mit fließendem Wasser durchspült wurde. Durch Drehen des Cäsiumiodidfensters konnte wechselseitig bestrahlt oder das IR-Matrixspektrum registriert werden.

## 3. Konzentrationsbestimmung mittels $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie

In Abständen von anfangs 30, später 60 min wurden mittels einer Präzisionspritze aus der Photolyselösung 1.8 ml entnommen und mit 0.2 ml Hexafluorbenzol versetzt. Zu dieser Lösung wurden definierte Mengen der Bezugssubstanz Tetrakis(trifluormethylthio)methan (1–20  $\mu\text{l}$ ) gegeben, das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum dreimal aufgenommen und durch Peakhöhenvergleich (unter Berücksichtigung der Anzahl Fluoratome im Molekül) die absolute Menge der zu bestimmenden Substanz berechnet. Es wurde darauf geachtet, daß die Peaks der Bezugssubstanz und der zu bestimmenden Substanz annähernd gleiche Höhe besaßen. Durch Verdünnungsreihen mit Blindlösungen wurde die Proportionalität von Peakhöhe und Menge an Bezugssubstanz verifiziert und ein relativer Fehler von 5% der Bestimmungen abgeschätzt. Während der Bestrahlung entweichen geringe Mengen Hexan und  $\text{F}_3\text{CSSCF}_3$  aus der Reaktionslösung, die in einer nachgeschalteten Kühlfalle ( $T = 190$  K) aufgefangen wurden. Die quantitative Bestimmung ergab, daß insgesamt während der Photolyse  $2 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{F}_3\text{CSSCF}_3$  aus der Reaktionslösung entweichen.

<sup>1)</sup> D. Seebach und A. K. Beck, Chem. Ber. **105**, 3892 (1972).

<sup>2)</sup> R. Schlecker, U. Henkel und D. Seebach, Chem. Ber. **110**, 2880 (1977).

<sup>3)</sup> U. Henkel, persönliche Mitteilung.

<sup>4)</sup> K. Kempf, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>5)</sup> A. Haas, K. Schlosser und S. Steenken, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6282 (1978).

<sup>6)</sup> W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).

<sup>7)</sup> Übersicht: P. de Mayo, Acc. Chem. Res. **9**, 52 (1976).

<sup>8)</sup> R. H. Noyes, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2042 (1955).

<sup>9)</sup> Wegen der Effektivität des Abfangprozesses bleibt die stationäre Konzentration an freien Trifluormethyl-Radikalen in der Lösung gering, so daß das bei freien Radikalen gleicher Reaktivität zu erwartende Produktverhältnis  $\text{C}_2\text{F}_6:\text{F}_3\text{CSCF}_3:\text{F}_3\text{CSSCF}_3 = 1:2:1$  nicht gefunden wird (Hinweis eines Referenten). Aus dem gleichen Grunde ist auch  $\text{C}_2\text{F}_6$  in der Lösung nicht nachzuweisen.

<sup>10)</sup> G. Tsuchihashi, M. Yamauchi und A. Ohno, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 968 (1970).

<sup>11)</sup> D. Forest und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3868 (1978).

- <sup>12)</sup> N. Kito und A. Ohno, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2487 (1973).
- <sup>13)</sup> J. R. Botton, K. S. Chen, A. H. Lawrence und P. deMayo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1832 (1970).
- <sup>14)</sup> J. L. Kice in Free Radicals (Ed. J. K. Kochi), 1. Aufl., Bd. II, S. 728 ff., J. Wiley and Sons, New York 1973.
- <sup>15)</sup> Erhitzt man Lösungen von reinem **2a** in Hexan oder Heptan auf Siedetemperatur, so lassen sich nach ca. 15 min **5a**, **6a** und  $F_3CSCF_3$  mittels  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie nachweisen.
- <sup>16)</sup> T. König in Free Radicals (Ed. J. K. Kochi), 1. Aufl., Bd. I, S. 113 ff., J. Wiley and Sons, New York 1973.
- <sup>17)</sup> Darstellung: A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2609 (1968).
- <sup>18)</sup> Darstellung aus Trifluormethylthiylthiobromid und Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber, K. Kempf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>19)</sup> Darstellung: A. Haas, B. Koch und N. Welcman, Z. Anorg. Allg. Chem. **427**, 114 (1976).
- <sup>20)</sup> H. Willner, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum 1980, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[262/81]