

HEXAKIS(TRIFLUORMETHYLMERCAPTO)AETHAN - EIN UNGEWÖHNLICH THERMOLABILES  
AETHANDERIVAT

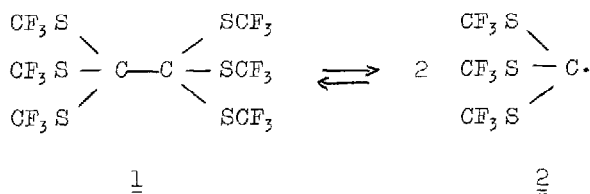
Alois Haas und Karl Schlosser<sup>†</sup>

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

(Received in Japan 14 September 1976; received in UK for publication 26 October 1976)

Neueren Arbeiten zufolge (1) (2) muß die Vorstellung von einer schon bei 20°C nachweisbaren homolytischen Dissoziation des Hexaphenyläthans, die zu einem Gleichgewicht zwischen diesem und Triphenylmethylradikalen führen sollte, zugunsten eines Radikal-1-(Diphenyl--methylene)-4-(triphenyl-methyl)-cyclohexadien-2,5- Gleichgewichts korrigiert werden.

Die Existenz von Aethanderivaten, die schon bei Zimmertemperatur unter C-C-Bindungsspaltung homolytisch dissoziieren, erschien überhaupt fraglich (1). Bei dem von uns erstmals synthetisierten und eindeutig charakterisierten Hexakis(trifluormethylmercapto)äthan 1 beobachtet man jedoch schon bei 30°C eine merklich homolytische Dissoziation in Tris(trifluormethylmercapto)-methylradiale 2 gemäß



Hexakis(trifluormethylmercapto)äthan, das auch als Orthoester der Thiooxalsäure aufgefaßt werden kann, entsteht bei der Bestrahlung von Bis(trifluormethylmercapto)thiocarbonyl (3) in Hexan bei 300 nm in 18%iger Ausbeute. Die Verbindung kristallisiert in farblosen monoklinen Nadeln und schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 129-130°C (Sublimation ab 90°C).

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 36,9 ppm (4) und weist auf die Äquivalenz der 18 Fluoratome bei 25°C hin. Während das Molekülion im Massen-

spektrum nicht ausgewiesen ist, fällt insbesondere der hohe Anteil an  $m/e$  315 (44%) auf, der dem Fragment  $(CF_3S)_3C^+$  zuzuordnen ist und auf eine bevorzugte symmetrische Spaltung des Moleküls unter den Aufnahmebedingungen hindeutet. Der Anteil an Bruchstücken mit höheren Masseneinheiten liegt unter 5%. Im ultravioletten Bereich absorbiert die Verbindung bei  $\lambda_{\max} = 202 \text{ nm}$  (5), ihr IR-Spektrum (6) zeigt bei den Wellenzahlen 1210, 1160, 1080 und  $760 \text{ cm}^{-1}$  starke Banden.

In unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Benzol, Toluol etc. läßt sich das reversible und stark temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen 1 und 2 mittels ESR und UV-Spektroskopie verfolgen (7).

Das ESR-Spektrum der  $(CF_3S)_3C$ -Radikale, das man in benzolischer Lösung (8) bereits bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis aufzeichnen kann, zeigt eine Hyperfeinstruktur, die auf die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 9 äquivalenten  $^{19}\text{F}$ -Kern zurückgeht (Hyperfeinwechselwirkungskonstante  $a(^{19}\text{F}) = 2,88 \text{ Gauss}$ ). Der  $g$  Faktor wurde zu 2,004 bestimmt. Benzolische Lösungen von 2 besitzen eine gelbe Farbe und absorbieren bei  $\lambda_{\max} = 319 \text{ nm}$ .

Die Ursache für die ungewöhnlich leichte homolytische Spaltbarkeit der C-C-Bindung in 1 dürfte - ähnlich wie bei der von Seebach und Mitarbeitern beschriebenen C-C-Dissoziation der Hexakis(organylthio)äthane (9) (10) - im wesentlichen auf sterische Spannungen zurückzuführen sein.

#### Literatur und Bemerkungen

- (1) H. Lankamp, W.T. Nauta und C. McLean, Tetrahedron Lett. 1968, 249.
- (2) H.A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. 103, 1101 (1970).
- (3) Darstellung: A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. 101, 2609 (1968).
- (4) 90%ige Lösung in  $\text{CCl}_4/\text{F}$ , das auch als innerer Standard benutzt wurde.
- (5)  $10^{-4}$  molare Lösung in Hexan,  $25^\circ\text{C}$ .
- (6) RbJ-Pressling
- (7) Ausführliche thermodynamische und kinetische Daten zur Charakterisierung des Gleichgewichts sowie des Radikals erscheinen in Kürze.
- (8)  $10^{-3}$  molare Lösung in Benzol
- (9) D. Seebach und A.K. Beck, Chem. Ber. 105, 3892 (1972).
- (10) D. Seebach, H.B. Stegmann, K. Scheffler, A.K. Beck und K.H. Geiß, Chem. Ber. 105, 3905 (1972).