

Photochemisches Verhalten von Bis(trifluormethylthiyl)trithiocarbonat in Lösung

Photochemical Behaviour of Bis(trifluoromethylthiyl)trithiocarbonate in Solution

Karl Schlosser

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

Z. Naturforsch. **37b**, 172–178 (1982); eingegangen am 8. September 1981

Bis(trifluoromethylthiyl)trithiocarbonate, Electronic Spectra, Photochemical Behaviour,
Tris(trifluoromethylthiyl)methyl Radical

Bis(trifluoromethylthiyl)trithiocarbonate shows electronic transitions at 496 nm ($n\pi^*$), 299 nm ($\pi\pi^*$) and 259 nm ($n\sigma^*$). Photolysis with 254 and 300 nm light at 200 and 309 K in pentane, and at 371 K in heptane yields a mixture of CS_2 and perfluorinated compounds such as F_3CSCF_3 , F_3CSSCF_3 , $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}-\text{C}(\text{SCF}_3)_3$, $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCF}_3)_2$, $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{CH}$ and F_3CS -substituted solvent. The concentration of these newly formed products versus time of irradiation has been monitored. The primary photochemical process is the intramolecular decomposition into CS_2 and $\text{F}_3\text{CS}^\cdot$ and F_3C^\cdot radicals which dimerize in a solvent cage. The formation of $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}-\text{C}(\text{SCF}_3)_3$ is interpreted in terms of a competition between this combination process and trapping of trifluoromethyl radicals by $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CS}$, forming $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}^\cdot$, which subsequently dimerizes. On irradiation at 496 nm ($n\pi^*$) no photochemical process has been observed.

Während die Photochemie der Ester von Carbonsäuren und der Thioketone in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde, ist über das photochemische Verhalten der Ester der Kohlensäure und der Thiokohlensäuren bisher nur wenig bekannt [1, 2]. In dieser Arbeit wird das erste Beispiel für das photochemische Verhalten von perfluorierten Estern der Trithiokohlensäure in Lösung beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

1. Elektronenspektren

Im Elektronenspektrum von Bis(trifluormethyl)trithiocarbonat, $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CS}$ (**1**), beobachtet man drei Banden: eine schwache Absorption ($\epsilon = 61$) im sichtbaren Bereich bei 496 nm (241 kJ mol^{-1} ; $n\pi^*$ [1, 3–5, 12]) und zwei intensivere ($\epsilon = 6400$ bzw. $4900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei 299 nm (388 kJ mol^{-1} ; $\pi\pi^*$ [1, 3–5, 12]) bzw. bei 259 nm (461 kJ mol^{-1} ; $n\sigma^*$ [1, 3–5, 12]).

Im Vergleich mit dem entsprechenden Thioketon, Bis(trifluormethyl)thioketon, $(\text{F}_3\text{C})_2\text{CS}$ ($\lambda_{\text{max}} = 580, 318, 313$ und 308 nm [6]) erscheinen die Übergänge bei kleineren Wellenlängen [7]. Der Einschub der Schwefelatome verursacht einen hypsochromen Effekt, der ähnlich wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen [2] im wesentlichen auf

einen Anstieg der Energie des π^* -Orbitals zurückzuführen ist (Abb. 1). Die Wechselwirkung der

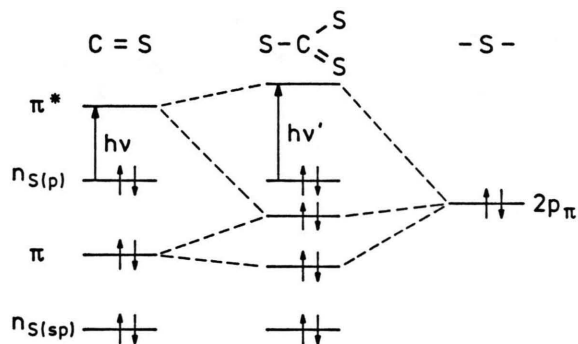


Abb. 1. Vereinfachte Darstellung der MO-Anordnung von Trithiokohlensäurederivaten und Thioketonen.

doppelt besetzten nichtbindenden Orbitale der Schwefelatome der F_3CS -Gruppen mit den π -Orbitalen der C-S-Gruppe ist die Ursache für diesen Anstieg der ersten angeregten Zustände (Singulett und Triplett) des Trithiocarbonsäurederivates $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CS}$ im Vergleich zum Thioketon $(\text{F}_3\text{C})_2\text{CS}$.

Der Energieunterschied zwischen S_1 - und T_1 -Zustand ist in Thiocarbonylverbindungen sehr gering [1, 8] (z. B. beträgt die Differenz im Thiobenzophenon nur $3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [8, 9]). Da zu erwarten ist, daß in den Trithiocarbonsäureestern ähnliche Verhältnisse vorliegen, dürfte die Energiedifferenz zwi-

sehen dem Grundzustand des Moleküls und dem $(n\pi^*)^1$ - wie auch dem $(n\pi^*)^3$ -Zustand in der Größenordnung von 241 kJ mol^{-1} liegen. Phosphoreszenz konnte bisher noch nicht beobachtet werden [10].

2. Photolyse in Lösung

Bestrahlt man Lösungen von **1** in Hexan mit Licht eines Wellenlängenbereichs, bei dem nur der $n\pi^*$ -Übergang angeregt wird (Quecksilberhöchstdruckbrenner HBO 500, Filter: 5 mm Duran Glas; 10 mm 0,05 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser), so sind selbst bei einer Bestrahlungsdauer von 200 h keine Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung nachweisbar. Offensichtlich desaktiviert das angeregte Molekül (S_1) direkt durch internal conversion oder erreicht durch intersystem crossing T_1 und geht danach über angeregte Schwingungszustände in den Grundzustand über.

Dieses für eine Thioketonverbindung ungewöhnliche Verhalten wird ebenfalls bei Photolyseexperimenten im festen Zustand beobachtet, bei denen **1** sich in hoher Verdünnung (1:5000) bei 10 K in einer Argonmatrix befindet. Hier führt die Bestrahlung ebenfalls zu keiner chemischen Veränderung des Moleküls. Es erfolgt jedoch eine Anreicherung der energiereicheren Konformeren im anfangs statistisch verteilten Gemisch der Konformeren [11]. Es muß angenommen werden, daß auch in Lösung die Desaktivierung des angeregten Moleküls (S_1 - bzw. T_1 -Zustand) über eine Änderung der Konformation erfolgt bzw. dadurch besonders begünstigt wird, so daß es weder zu einem Bindungsbruch noch zu einer Bindungsknüpfung kommt.

Bestrahlt man dagegen Lösungen von **1** in Pentan bzw. Hexan mit Licht der Wellenlängenbereiche $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, bei denen der $\pi\pi^*$ - bzw. der $n\sigma^*$ -Übergang angeregt wird, so erfolgt Zerfall des angeregten Moleküls. Die Konzentration der entstehenden Produkte, die Fluoratome enthalten, sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur aufgetragen. Daneben läßt sich in den Lösungen noch Schwefelkohlenstoff nachweisen, dessen quantitative Bestimmung jedoch nicht gelang.

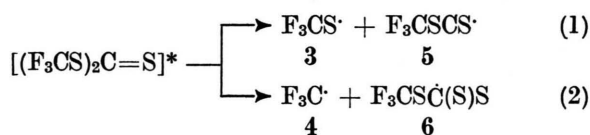
Im Gegensatz zu den aliphatischen und aromatischen Thioketonen [1] und den perfluorierten Carbonsäurederivaten $\text{F}_3\text{CC}(\text{S})\text{F}$ [6] und $\text{C}_3\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{F}$ [4], bei denen die dominierende Reaktion die Cycloaddition ist, ist der bevorzugte Desaktivierungsweg

dieses Trithiocarbonsäureesters der Zerfall durch Bindungsspaltung.

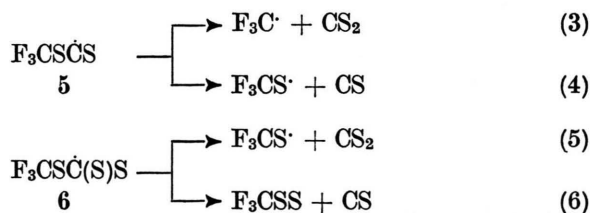
Welche Reaktionswege von einem angeregten Molekül bevorzugt eingeschlagen werden, hängt im wesentlichen von der Stabilität der entstehenden Radikalverbindung und der Stärke der zu spaltenden Bindung ab. So findet man bei der Photolyse von aliphatischen Carbonsäureestern bevorzugt eine Spaltung der zur Carbonylgruppe α -ständigen C-C-Bindung, da diese Bindung in der Regel die geringere Bindungsenergie aufweist [2]. Daß bei Benzylestern dagegen fast ausschließlich β -Spaltung auftritt, ist auf die Stabilität des entstehenden Benzylradikals zurückzuführen [13]. Phenylester zeigen dagegen vorwiegend α -Spaltung [14]: Phenylthioester vom Typ $\text{R}'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S-C}(\text{O})\text{-R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ [15], $\text{R} = \text{Phenyl}$ [16]) liefern bei der Photolyse Acyl- (RCO) und Phenylthiylradikale ($\text{R}'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S}\cdot$), wobei letztere zu Disulfiden kombinieren.

Aus der Produktanalyse der Photolyselösungen (Abb. 2) und den Ergebnissen der Bestrahlungsexperimente in Argonmatrix bei 10 K [11] ist ersichtlich, daß bei allen Temperaturen unmittelbar nach Beginn der Photolyse Bis(trifluormethyl)sulfan, F_3CSCF_3 (**2**), entsteht, dessen Konzentration mit der Dauer der Photolyse zunächst zunimmt.

Seine Bildung läßt sich zwanglos durch monomolekularen Zerfall von angeregtem **1** (S_2) im Lösungsmittelkäfig erklären. Denkbar sind zwei Zerfallswege:



wobei die Radikale **5** und **6** wiederum mehrere Möglichkeiten des Zerfalls besitzen:



Da der Zerfall der Radikalverbindungen **5** und **6** ohne wesentliche Aktivierungsenergie verläuft, ist die thermodynamische Stabilität der entstehenden Produkte das entscheidende Kriterium für den be-

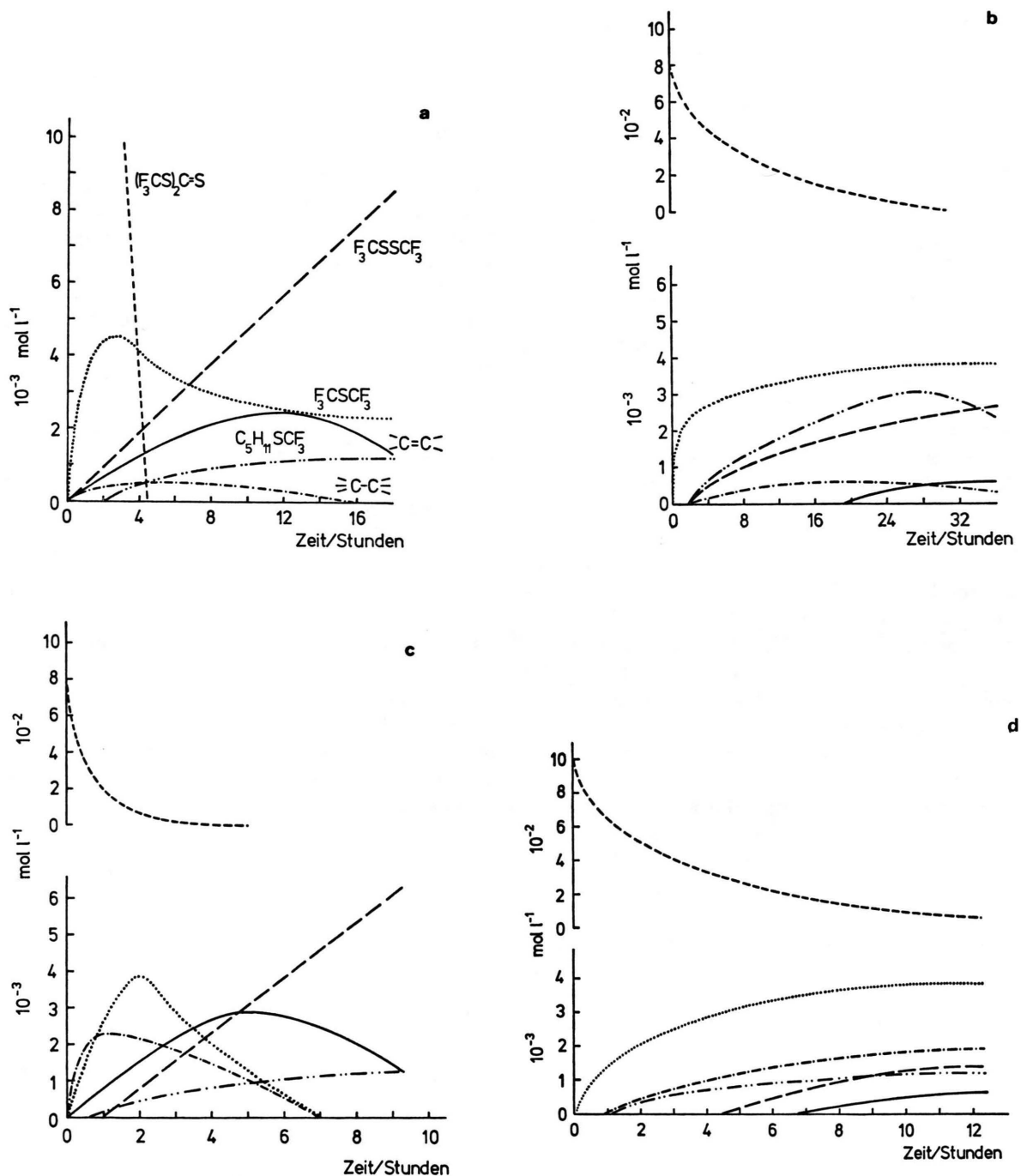


Abb. 2. Konzentration der fluorhaltigen Produkte während der Bestrahlung von 0,1 M Lösungen des $(F_3CS)_2CS$

- a) in Pentan bei 200 K mit Licht $\lambda_{\max} = 254$ nm,
 b) in Pentan bei 200 K mit Licht $\lambda_{\max} = 300$ nm,
 c) in Pentan bei 309 K mit Licht $\lambda_{\max} = 254$ nm,
 d) in Pentan bei 309 K mit Licht $\lambda_{\max} = 300$ nm,

- $(F_3CS)_2CS$, F_3CSCF_3 ,
 — — — F_3CSSCF_3 , × — × — $(F_3CS)_3CH$,
 ——— $(F_3CS)_2C=C(SCF_3)_2$ ($>C=C<$),
 - - - - - $(F_3CS)_3C-C(SCF_3)_3$ ($>C-C<$),
 - · - · - $R-SCF_3$ ($R = C_5H_{11}$ in Pentan, $R = C_6H_{13}$ in Hexan, $R = C_7H_{15}$ in Heptan).

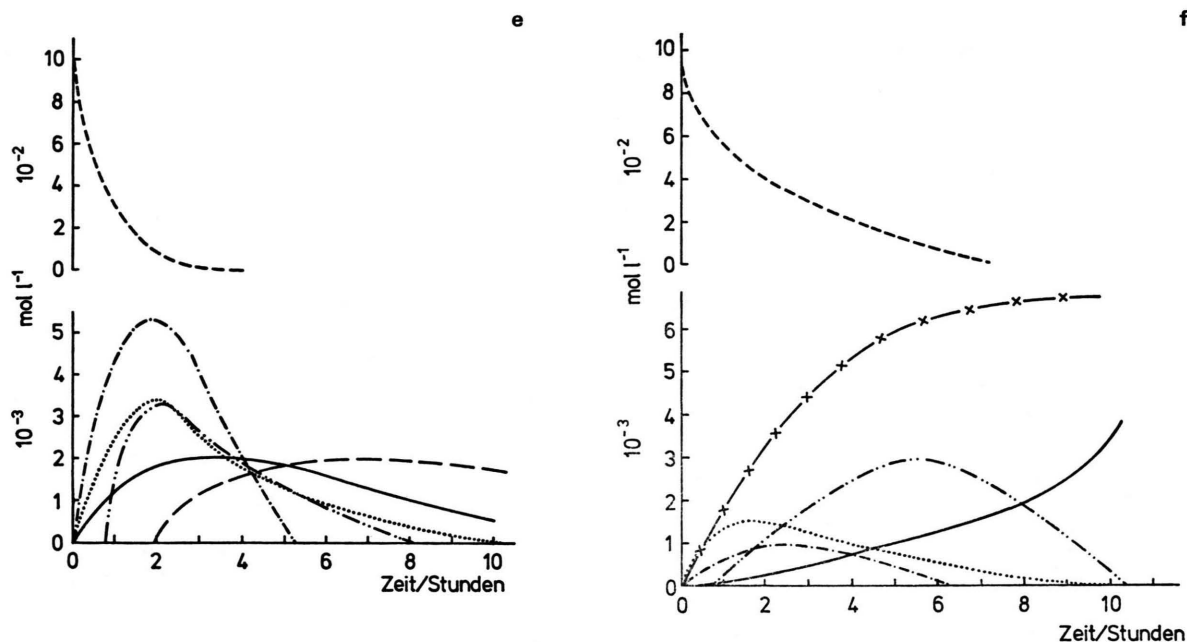


Abb. 2.

e) in Hexan bei 342 K mit Licht $\lambda_{\max} = 254$ nm,

f) in Heptan bei 371 K mit Licht $\lambda_{\max} = 300$ nm.

vorzugten Weg, so daß die Reaktionswege, die unter Bildung von CS_2 verlaufen, bevorzugt sind:

$$\Delta H_{298,15}^\circ(\text{CS}_2) = 89,70 \text{ kJ mol}^{-1} [17]$$

$$\Delta H_{298}^\circ(\text{CS}) = 238,5 \text{ kJ mol}^{-1} [18]$$

(Die Standardbildungsenthalpien der Radikalverbindungen $\text{F}_3\text{C}\cdot$ und $\text{F}_3\text{CS}\cdot$ unterscheiden sich nur geringfügig: $\Delta H_{298}^\circ(\text{F}_3\text{C}\cdot) = -468,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [19], $\Delta H_f^\circ(\text{F}_3\text{CS}\cdot) = -453,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20].)

Weder in der PhotolyseLösung noch in der bestrahlten Matrix wurden Hinweise gefunden, die auf die Entstehung von CS schließen lassen. – Dagegen muß bei den Primärreaktionen (1) und (2) die Aktivierungsenergie bzw. die Bindungsenergie der zu spaltenden Bindung in Betracht gezogen werden, die bis zu diesem Zeitpunkt nicht zugänglich ist. Von der Stabilität der entstehenden Radikale her ist Weg (2) gegenüber (1) bevorzugt, da die Radikalverbindung 6 im Vergleich zu 5 wegen des größeren Ausmaßes an möglicher Delokalisierung des freien Elektrons mehr stabilisiert ist.

Insgesamt wird daher für den Zerfall des angeregten Moleküls 1 eine Reaktionsfolge vorgeschlagen, wie sie durch die Gleichungen (2) und (5) be-

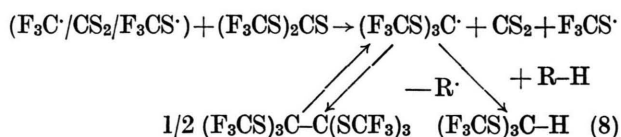
schrieben wird. Die nachfolgende Rekombination der Radikale $\text{F}_3\text{C}\cdot$ und $\text{F}_3\text{CS}\cdot$ führt dann zur Sulfanbildung.



Die Reaktionen verlaufen dabei bevorzugt in einem Lösungsmittelkäfig ab, d. h., die entstehenden Radikale existieren lediglich als „primary pair“ oder „secondary pair“ [21]. Bei Existenz der Radikalverbindungen als freie Radikale in der Lösung – gleiche Reaktivität vorausgesetzt – wäre ein Verhältnis der Rekombinationsprodukte $\text{C}_2\text{F}_6 : \text{F}_3\text{CSCF}_3 : \text{F}_3\text{CSSCF}_3$ von 1:2:1 zu beobachten. Statt dessen wird C_2F_6 überhaupt nicht gefunden und F_3CSSCF_3 erscheint zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt der Photolyse in der Lösung.

Nach relativ kurzer Bestrahlungsdauer läßt sich in der Lösung ESR-spektroskopisch die Radikalverbindung Tris(trifluormethylthiyl)methyl, $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}\cdot$ (7), und mit einer Zeitverzögerung von 30 min danach, NMR-spektroskopisch deren Kombinationsprodukt Hexakis(trifluormethylthiyl)ethan, $(\text{F}_3\text{CS})_6\text{C}_2$ (8), nachweisen (Abb. 2). Beide Verbindungen stehen miteinander im reversiblen Gleichgewicht [22], so daß die primäre Bildung von 7 über

die Rekombination ebenfalls zu einer Erhöhung der Konzentration an **8** führt. Die Entstehung von **7** läßt sich über einen Radikalabfangmechanismus erklären, bei dem $(F_3CS)_2CS$ -Moleküle in einer zur Sulfanbildung konkurrierenden Reaktion Trifluormethylradikale aus dem Lösungsmittelkäfig von zerfallenden $(F_3CS)_2CS$ -Molekülen abfangen. Im Gegensatz zu den Radikalverbindungen **3** und **4** existiert **7** jedoch als freies Radikal in der Lösung, das rekombiniert oder bei höheren Temperaturen H-Atome des Lösungsmittels abfängt (Abb. 2f):

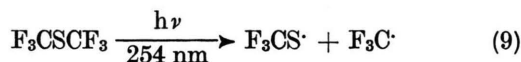


Offensichtlich besitzt die Thiogruppe in diesen perfluorierten Estern der Trithiokohlensäure ein ähnliches Radikalabfangvermögen, wie es bereits für eine Reihe von Thioketonen sowohl im Grundzustand [23, 24] als auch im angeregten Zustand [25, 26] gefunden wurde.

1 gehört damit zu jener Gruppe von Radikal-fängern, die selbst keine Radikale sind, deren Radikalabfangverhalten darauf beruht, daß bei der Abfangreaktion aus transienten Radikalverbindungen stabile oder persistente Radikale entstehen.

Reaktion (8) ist der Hauptgrund dafür, daß die Konzentrationsabnahme von **1** nicht nach einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung verläuft, wie es für eine reine photochemische Reaktion erwartet wird, sondern eine gebrochene Ordnung aufweist. Die Abfangreaktion ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit und damit von der Temperatur der Lösung, sowie von der stationären Konzentration an zerfallenden $(F_3CS)_2CS$ -Molekülen und damit von der Wellenlänge der Bestrahlungsquelle.

Neben dem persistenten und stabilisierten Radikal **7** entsteht bei Reaktion (8) eine relativ hohe stationäre Konzentration an kurzlebigen F_3CS -Radikalen **3**, wobei **3** zusätzlich auch nach (9) entsteht:



Während **4** von **1** mit hoher Effizienz abgefangen wird, reagieren Thioketone [24] bzw. das Trithiocarbonat **1** nicht mit $RS\cdot$ [24] bzw. F_3CS -Radikalen. Es gibt keine ESR-spektroskopischen Hinweise für die Bildung der Spezies $(F_3CS)_2(F_3CSS)C\cdot$. Ebenso

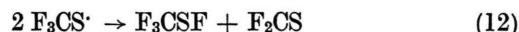
wird in der Photolyseelösung nie die Rekombination von **7** mit **3** beobachtet. Dagegen läßt sich $F_3CS\cdot$ mittels $Hg(CH_3)_2$ als $Hg(SCF_3)_2$ aus der Lösung abfangen. **3** reagiert jedoch mit den Lösungsmittelmolekülen in einer Substitutionsreaktion und führt zu den F_3CS -substituierten Solvensprodukten $C_5H_{11}SCF_3$, $C_6H_{13}SCF_3$ und $C_7H_{15}SCF_3$. Ebenso dürfte eine H-Abstraktion durch die Trifluormethylthiylradikale stattfinden, jedoch liegt die stationäre Konzentration an Trifluormethylthiol in der Lösung unter der Nachweisgrenze der ^{19}F -NMR-Spektroskopie, da zu erwarten ist, ähnlich wie bei Methylthiol [27], daß die Rückreaktion, nämlich die H-Abstraktion durch Alkylradikale vom Trifluormethylthiol eine wesentlich größere Geschwindigkeit besitzt.



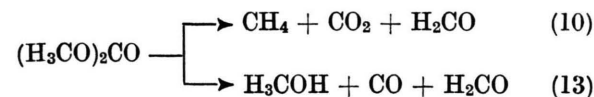
Die Bildung von F_3CSH läßt sich demonstrieren, wenn bei den Bestrahlungsexperimenten mit 254 nm Licht, bei denen, bedingt durch Reaktion (9), relativ hohe stationäre Konzentrationen an **3** vorhanden sind, ein starker Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird und das entweichende Gas durch eine Kühlfalle (190 K) strömt. In der Kühlfalle lassen sich CF_3SH , CF_3SSCF_3 und CF_3SCF_3 nachweisen. Bei höheren Konzentrationen an **3** beobachtet man schließlich die Bildung des thermodynamisch begünstigten Rekombinationsproduktes Bis(trifluormethyl)disulfan, CF_3SSCF_3 (9):



Reaktion (11) ist wegen der relativ hohen S-S-Bindungsenergie im F_3CSSCF_3 (375 kJ mol⁻¹ [20]) thermodynamisch stark begünstigt und ist die Hauptursache, daß kein F_2CS gebildet wird, nach



Denn die Bindungsenergie der C=S-Doppelbindung ($C=S$ minus $C-S$) = 188 kJ mol⁻¹ [28] ist beträchtlich geringer, als die der S-S-Bindung. Hier wird ein wesentlicher Unterschied im photochemischen Verhalten zwischen den Estern der Kohlensäure und der Trithiokohlensäure deutlich, der im wesentlichen durch die großen Unterschiede in den O-O- bzw. S-S- und C=O- bzw. C=S-Bindungsenergien bedingt ist. Während die Photolyse von Dimethylcarbonat unter H_2CO -Bildung verläuft [29]:



wird bei der Photolyse von **1** dagegen weder CF_4 , F_3CSF noch F_2CS gefunden.

Für die Entstehung des Tetrakis(trifluormethylthiyl)ethylens, $(\text{F}_3\text{CS})_4\text{C}_2$ (**10**), müssen in Abhängigkeit von der Temperatur der Lösung und der Wellenlänge des Photolyselichtes verschiedene Mechanismen in Betracht gezogen werden:

- a) Das angeregte Molekül **1** spaltet Schwefel ab und das entstehende Carben $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}$ (**11**) dimerisiert zu **10**.
- b) Aus dem Radikal **7** entsteht unter Elimination eines F_3CS -Radikals **11**, das wiederum zu **10** dimerisiert.
- c) **10** entsteht direkt aus **8** durch F_3CSSCF_3 -Elimination.

10 entsteht in nachweisbarer Menge bei der Pyrolyse von **1** bzw. **8** erst ab Temperaturen $> 330\text{ K}$, so daß bei niedrigeren Temperaturen der photochemische Weg gesichert ist. Da **10** auch bei der Photolyse von **8** nachweisbar ist und bei der Bestrahlung von **1** entweder gleichzeitig mit **8** (254 nm) oder nachdem **8** bereits vorhanden ist (300 nm) in der Lösung erscheint, läßt sich der Mechanismus a) von b) und c) nicht eindeutig unterscheiden.

Da **10** jedoch bei der Photolyse mit Licht $\lambda = 254\text{ nm}$ bei 200 K schon zu Beginn der Bestrahlung in relativ großen Mengen in der Lösung auftritt, während **8** in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden ist (aufgrund des Entstehungsmechanismus ist die Bildung von **8** bei höheren Temperaturen begünstigt), wird bei den Bestrahlungsexperimenten mit Licht $\lambda = 254\text{ nm}$ Reaktionsweg a) der Vorzug gegeben, obgleich die Existenz des Carbens **11** bisher bei Abfangexperimenten mit Cyclohexen nicht nachgewiesen werden konnte. Dagegen kann bei 371 K ($\lambda = 300\text{ nm}$) die Entstehung von **10** über das Carben **11** durch F_3CS -Elimination aus dem Radikal **7** als gesichert gelten (Abb. 2f), wobei das als Nebenprodukt entstehende F_3CSH mit Lösungsmittelmolekülen in der oben diskutierten Weise weiterreagiert.

Experimenteller Teil

Geräte: 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 im Glasrohr) und MS Varian CH 7. – Elektronenspektren: Zeiss DMR 21-Spektrometer und Perkin Elmer 402-Spektrometer. – Photochemische Ex-

perimente: Rayonet-Photoreaktor mit 16 Lichtquellen. – RPR 2540 Å bzw. RPR 3000 Å (Southern Ultraviolet Company), „black box“ nach Zimmermann [30] mit Quecksilberhöchststrahlstrahler HBO 500 und Filtereinheit ($2 \times 2,5\text{ mm}$ Duranglas, 10 mm wäßrige Lösung 0,05 M an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [31]) als Lichtquelle für $\lambda_{\text{max}} = 400\text{ nm}$.

Substanzen: $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CS}$ nach [32], F_3CSSCF_3 nach [34] $(\text{F}_3\text{CS})_4\text{C}$, $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{CH}$, $(\text{F}_3\text{CS})_4\text{C}_2$ und F_3CSCF_3 nach [33]. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SCF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SCF}_3$ und $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SCF}_3$ wurden aus den jeweiligen Alkylbromiden $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ und $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ durch Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bei 400 K erhalten.

Bei den Photolyseexperimenten wurden die Alkane „zur Synthese“ (Merck) eingesetzt, die mindestens 12 h über CaH_2 unter Rückfluß getrocknet wurden.

Als Inertgas wurde Stickstoff (99,997-proz.) (Messer Griesheim) verwendet, der mittels Oxisorb-System (Messer Griesheim) nachgereinigt wurde.

Für optische Messungen wurden die Alkane der Qualität „Uvasol“ (Merck) benutzt.

Bestrahlungsexperimente: Die Bestrahlung der Lösungen im Rayonet-Photoreaktor (254 nm, 300 nm bei 309, 342 und 371 K) erfolgten in einem zylindrischen Quarzgefäß, das mit Rührereinheit, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler mit nachgeschalteter Kühlfalle (190 K) und Probenentnahmestutzen ausgestattet war. Die Heizung erfolgte durch ein Rührheizgerät, das in den Photoreaktor zusätzlich eingebaut wurde. Bestrahlungen unter Raumtemperatur wurden in einem Doppelmantelquarzgefäß (Zwischenraum mit 10^{-5} Torr evakuiert), das ebenfalls mit Rührereinheit, Gaseinleitungsrohr und Probenentnahmestutzen versehen war. Die Kühlung erfolgte über eine innenliegende Kühltülle, in der eine Kühlfüssigkeit umgewälzt wurde.

Eingesetzt wurden jeweils 400 ml 0,1 M Lösung von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CS}$ in dem entsprechenden Alkan. Alle Bestrahlungen erfolgten unter Inertgasspülung, das nach Verlassen des Reaktionsgefäßes durch eine Kühlfalle (190 K) geleitet wurde. Die mitgerissenen Substanzen in der Kühlfalle wurden quantitativ bestimmt.

Für die Experimente mit Licht $\lambda_{\text{max}} > 400\text{ nm}$ wurde die „black box“ nach Zimmermann eingesetzt.

In Abständen von anfangs 30, später 60 min wurden mittels einer Präzisionsspritze aus der Photolyselösung 1,8 ml entnommen und mit 0,2 ml Hexafluorbenzol versetzt. Zu dieser Lösung wurden definierte Mengen der Bezugssubstanz Tetrakis(trifluormethylthiyl)methan ($1\text{--}20\text{ }\mu\text{l}$) gegeben, das ^{19}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 Proportionali-

tät von Peakhöhe und Menge an Bezugssubstanzen verifiziert und ein relativer Fehler von 5% der Bestimmungen abgeschätzt. Während der Bestrahlung entweichen geringe Mengen Hexan und F_3CSSCF_3 aus der Reaktionslösung, die in einer nachgeschalteten Kühlfalle ($T = 190\text{ K}$) aufgefangen wurde. Die quantitative Bestimmung ergab, daß während der gesamten Photolysedauer bei 371 K $2 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$

F_3CSSCF_3 und $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$ F_3CSCF_3 ; bei 342 K $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ F_3CSH und $5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ F_3CSSCF_3 , bei 309 K (254 nm) $7 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ F_3CSH entweichen.

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährleistete finanzielle Unterstützung.

-
- [1] P. deMayo, *Acc. Chem. Res.* **9**, 52 (1976).
 - [2] J. D. Coyle, *Chem. Rev.* **78**, 97 (1978).
 - [3] M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79**, 464 (1960).
 - [4] K. J. Rosengren, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2284 (1962).
 - [5] J. Fabian und R. Mayer, *Spectrochim. Acta* **20**, 299 (1964).
 - [6] W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30**, 1375 (1965).
 - [7] Für die Verbindung $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{S})\text{CS}$ wird eine Bande bei 532 nm angegeben [6].
 - [8] D. S. L. Blackwell, C. C. Liao, R. O. Loutfy, P. deMayo und S. Paszye, *Mol. Photochem.* **4**, 171 (1972).
 - [9] G. N. Lewis und M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 994 (1945).
 - [10] K. Schlosser, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [11] K. Schlosser und H. Willner, Publikation in Vorbereitung.
 - [12] K. Wittel, E. E. Astrup, H. Bock, G. Graeffe und H. Juslén, *Z. Naturforsch.* **30b**, 862 (1975).
 - [13] R. S. Givens und W. F. Oettle, *J. Org. Chem.* **37**, 4325 (1972).
 - [14] Übersicht: D. Bellus, *Adv. Photochem.* **8**, 109 (1971).
 - [15] J. R. Grunwell, N. A. Marron und S. J. Hanhan, *J. Org. Chem.* **38**, 1559 (1973); Y. Ogata, K. Tagaki und K. Tahayanagi, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **1973**, 1244.
 - [16] J. Martens, K. Praefke und U. Schulze, *Synthesis* **1976**, 532.
 - [17] D. D. Wagmann, *Nat. Bur. Standard (US) Tech. Note* **270-273**, 121 (1968).
 - [18] K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, S. 181, London 1974.
 - [19] C. A. Goy, A. Lord und H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.* **71**, 1086 (1967).
 - [20] W. R. Cullen, D. C. Frost und M. T. Pun, *Inorg. Chem.* **9**, 1976 (1970).
 - [21] R. H. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2042 (1955).
 - [22] A. Haas, K. Schlosser und S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6282 (1978).
 - [23] G. Tsuchihashi, M. Yamauchi und H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 968 (1970).
 - [24] D. Forest und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3868 (1978).
 - [25] N. Kito und A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2487 (1973).
 - [26] J. R. Botton, K. S. Chen, A. H. Lawrence und P. deMayo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1832 (1970).
 - [27] J. L. Kice, in J. K. Kochi (Herausg.): *Free Radicals*, Bd. II, S. 718ff., J. Wiley and Sons, New York 1973.
 - [28] E. C. Koogman, in M. J. Janssen (Herausg.): *Organosulfur Chemistry*, S. 468, Wiley and Sons, New York 1967.
 - [29] M. H. Wijnen, *J. Phys. Chem.* **65**, 2105 (1961).
 - [30] H. E. Zimmermann, *Mol. Photochem.* **3**, 281 (1971).
 - [31] S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, S. 99/107, Marcel Dekker, New York 1973.
 - [32] A. Haas und W. Klug, *Chem. Ber.* **101**, 2609 (1968).
 - [33] J. F. Harris, *J. Org. Chem.* **32**, 2063 (1967).
 - [34] C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25**, 2016 (1960).