

Wilhelm P. Neumann und Heinrich Lind<sup>1)</sup>

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, IV<sup>2)</sup>

## Zum induzierten radikalischen Zerfall von Azoverbindungen RO–N=N–OR<sup>3,4)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 23. Februar 1968)

Bis-benzyloxy- und Bis-tert.-butyloxy-diimid (2 und 4) werden durch Stannyl-Radikale  $R_3Sn\cdot$  rasch und spezifisch angegriffen. In einem  $S_R2$ -Mechanismus entstehen Stickstoff, Trialkylzinn-alkoxyolat und ein Alkoxy-Radikal. Dieses wird durch H-Abstraktion aus  $R_3SnH$  stabilisiert, das hinterbleibende Stannyl-Radikal setzt die Reaktionskette fort. Alle entstehenden Produkte des spontanen und des induzierten Zerfalls werden bestimmt. Phenoxy, Thyl, Jod und einige andere Radikale sind zu ähnlichen Umsetzungen nicht fähig.

Nach neueren Untersuchungen<sup>2, 5, 6)</sup> liegen beim sogenannten „induzierten radikalischen Zerfall“<sup>7, 8)</sup> von Diacylperoxiden Radikalkettenreaktionen vom Typ  $S_R2$  vor. Als wertvolle Reagentien erwiesen sich dabei Organozinnhydride, da sie auch kurzlebige Radikale sehr wirksam mittels H-Übertragung abfangen, und da andererseits die entstehenden Stannylradikale  $R_3Sn\cdot$  spezifisch mit den Peroxid-Molekülen reagieren<sup>2, 6)</sup>.

Diese Fortschritte veranlaßten uns, die alte Frage, ob ein radikalisch „induzierter Zerfall“ auch bei Azoverbindungen möglich sei, erneut aufzugreifen. Bisher gilt ein solcher als nicht möglich<sup>9, 10)</sup>. In Übereinstimmung damit fanden wir, daß Azoverbindungen  $R-N=N-R'$  (**1a–1c**)<sup>11)</sup>, ferner **1d**, in benzolischer Lösung auch

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. *Hch. Lind*, Univ. Gießen 1967.

<sup>2)</sup> III. Mittel.: *W. P. Neumann* und *K. Rüksamen*, *Chem. Ber.* **100**, 1621 (1967).

<sup>3)</sup> Vorgetragen in Colloquien der University of Michigan, Ann Arbor/Mich., der New York State University at Albany/N. Y. und des Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/Mass., Mai/Juni 1967.

<sup>4)</sup> Kurzmittel.: *W. P. Neumann* und *Hch. Lind*, *Angew. Chem.* **79**, 52 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 76 (1967).

<sup>5)</sup> *W. von E. Doering*, *K. Okamoto* und *H. Krauch*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3579 (1960).

<sup>6)</sup> *W. P. Neumann*, *K. Rüksamen* und *R. Sommer*, *Chem. Ber.* **100**, 1063 (1967).

<sup>7)</sup> *H. Wieland*, *T. Ploetz* und *K. Indest*, *Liebigs Ann. Chem.* **532**, 166 (1937).

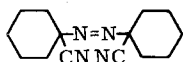
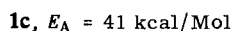
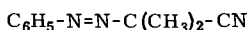
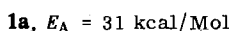
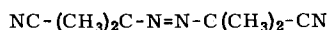
<sup>8)</sup> Die historisch bedingte Verwendung des Begriffes „Induzierung“<sup>7)</sup> für diese stöchiometrischen Umsetzungen ist nicht unbedenklich, da man heute unter „induzierten“ meistens katalysierte Reaktionen versteht.

<sup>9)</sup> Übersichten: a) *H. Zollinger*, *Azo and Diazo Chemistry*, Interscience Publ. New York 1961; b) *W. A. Pryor*, *Free Radicals*, McGraw Hill Book Comp., New York 1966.

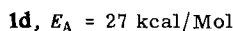
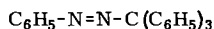
<sup>10)</sup> Einige heterolytische Reaktionen sind bekannt: *C. Rüchardt* und *B. Freudenberg*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 3623; *E. Fahr* und *H. Lind*, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 372 (1966), dort weitere Literatur.

<sup>11)</sup> *W. P. Neumann*, *R. Sommer* und *Hch. Lind*, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 14 (1965).

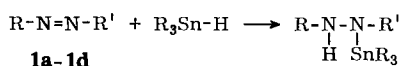
in Gegenwart von Organozinnhydriden nach der ersten Ordnung und mit derselben Halbwertszeit zerfallen wie bei der Spontanreaktion. Eine Induzierung findet also nicht statt, selbst nicht im Benzolazo-triphenylmethan (**1d**) mit seiner mit 27 kcal/Mol recht niedrigen Dissoziationsenergie der N—C-Bindung.



**1b**



Hieraus folgt, daß ein radikalischer Angriff bei **1a–1d** nur auf die Azogruppe selbst gerichtet ist und somit nicht zur Spaltung der C—N-Bindungen, sondern zur Bildung des entsprechenden Hydrazinderivates führt. Dieses fanden wir auch stets bei der Umsetzung mit  $\text{R}_3\text{SnH}$ :



**1a–1d**

Es ist daher nötig, den angreifenden Radikalen *neben* der Azogruppe ein reaktives Zentrum zu bieten. Dann könnte eine Induzierung des radikalischen Zerfalls eintreten. Geeignete Untersuchungsobjekte zur Prüfung dieser Hypothese sollten Azoverbindungen  $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{X}-\text{R}'$  und  $\text{R}-\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{X}-\text{R}'$  sein, bei denen X ein kovalent gebundener, jedoch radikalischen Angriffen zugänglicher Molekülteil ist.

Voraussetzung ist natürlich, daß die Vorgänge beim Spontanzerfall bekannt sind. Soweit dies nicht der Fall war, mußten wir deshalb zuerst den radikalischen Spontanzerfall untersuchen.

Wir teilen in dieser und den folgenden Arbeiten zunächst die experimentellen Ergebnisse mit; auf die abzuleitenden, allgemeiner gültigen Regeln für radikalische Reaktionsmechanismen und die sie dirigierenden Kräfte möchten wir im größeren Zusammenhang eingehen<sup>12)</sup>.

## A. Bis-benzyloxy-diimid (**2**)

### 1) Spontanzerfall

Der thermische Zerfall des Bis-benzyloxy-diimids (**2**) wurde von mehreren Autoren untersucht<sup>13–16)</sup>. In einer Reaktion 1. Ordnung entstehen unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung Benzyloxy-Radikale (1). Diese sollen sich unter Disproportionierung zu Benzaldehyd und Benzylalkohol stabilisieren<sup>14,16)</sup> (**2**). Nur der Benzaldehyd wurde quantitativ bestimmt; es wurden lediglich 50–65% der nach (**2**) zu erwartenden Menge gefunden<sup>16)</sup>. Der Zerfallsmechanismus erscheint demnach komplizierter als bisher vermutet.

<sup>12)</sup> W. P. Neumann, Hch. Lind, K. Rübsamen und R. Sommer, unveröffentlicht.

<sup>13)</sup> A. Hantzsch und L. Kaufmann, Liebigs Ann. Chem. **292**, 317 (1896).

<sup>14)</sup> I. Harris, I. Marshall und K. B. Jarrett, Nature [London] **159**, 843 (1947).

<sup>15)</sup> N. H. Ray, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4023.

<sup>16)</sup> S. K. Ho und J. B. de Sousa, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1788.



Tab. 1. Einige Daten des Spontanzerfalls von Bis-benzyloxy-diimid (2),  $c = 0.2 \text{ Mol/l}$  in Benzol<sup>a)</sup>

Temp.	$t_{1/2}$ [Min.]	$k \cdot 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]	$E_A$ [kcal/Mol]
30.0°	165	0.70	} 22.9
40.0°	70	1.66	
50.0°	22.5	5.16	

a) Andere Werte<sup>16)</sup> sind  $k = 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  für 40° und  $E_A = 25 \text{ kcal/Mol}$ .

Aus geringen Änderungen von  $k$  im Bereich  $c = 0.030$  bis  $0.075 \text{ Mol/l}$  (ca. 5% des numerischen Wertes, was nach Angabe der Autoren selbst innerhalb der Fehlergrenze liegt) schloß man früher auf das Vorliegen einer Selbstinduktion<sup>16)</sup>. Produkte, die aus einem induzierten Zerfall stammen könnten, wurden nicht isoliert. Verschiedene Lösungsmittel veränderten die Reaktionsgeschwindigkeit um nur  $\leq 25\%$ , was für spontane thermische Homolysen als normal anzusehen ist<sup>18,19)</sup>. Deshalb, und da wir auch bei  $c = 0.2$  noch praktisch denselben Wert für  $k$  fanden, darf man die frühere Annahme einer Selbstinduktion<sup>16)</sup> als widerlegt ansehen, mindestens bis herauf zu  $c = 0.2 \text{ Mol/l}$ .

## 2) Induzierter Zerfall

Gaben wir in 10 ccm Benzol zu 4 mMol Bis-benzyloxy-diimid (2), das für sich allein bei 40° eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 70 \text{ Min.}$  hat, 8 mMol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ , so sank die Halbwertszeit überraschenderweise auf 25 Min. Der Zerfall von Bis-benzyloxy-diimid wird also durch das Hydrid stark beschleunigt. Zugabe der halb molekularen Menge an „Galvinoxyl“<sup>20)</sup>, das als sehr guter Radikalfänger bekannt ist<sup>20,21)</sup>, hemmt diese Beschleunigung. Es handelt sich also um einen radikalisch induzierten Zerfall.

Näheren Aufschluß über den Mechanismus brachte die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte. Würde lediglich der Spontanzerfall durch das Hydrid katalysiert, so müßten pro Mol Azoverbindung 2 Mol Benzylalkohol entstehen, denn beide Benzyloxy-Radikale sollten von überschüssigem Zinnhydrid, einem starken Radikalfänger<sup>21)</sup>, abgefangen werden. Außerdem sollte, da dann die Stannyl-Radikale keine andere Stabilisierungsmöglichkeit hätten, Hexaäthyl-distannan entstehen. Dieses ist jedoch nicht vorhanden. Es werden auch nur 0.9 Mol Benzylalkohol, außerdem jedoch 0.9 Mol Triäthylzinn-benzylat isoliert (geringe Aufarbeitungsverluste). Letzteres kann nur durch Direktreaktion des Stannyl-Radikals mit dem unzerfallenen Benzyloxydiimid entstanden sein, freie Benzyloxy-Radikale müßten Benzylalkohol ergeben. Der induzierte Zerfall wird also durch eine  $S_R2$ -Reaktion des Stannyl-Radikals am Sauerstoff des Bis-benzyloxy-diimids mit dem Übergangszustand 3 eingeleitet.

Ob der Rest des Diimids synchron mit der Abspaltung des Benzyloxyrestes in Stickstoff und ein Benzyloxy-Radikal zerfällt oder ob intermediär ein sehr kurzlebige Azo-Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{N}\cdot$  entsteht, das dann in  $\text{N}_2$  und Benzyloxy-Radikale zerfällt, ist noch nicht geklärt. Wir beabsichtigen, dieses Problem mittels ESR-Spektroskopie zu untersuchen.

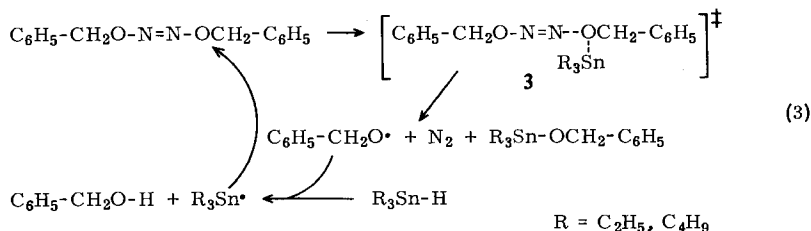
<sup>18)</sup> K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye, Liebigs Ann. Chem. **567**, 141 (1950).

<sup>19)</sup> M. G. Alder und J. E. Leffler, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1425 (1954).

<sup>20)</sup> P. D. Bartlett und T. Funahashi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2596 (1962). Die phenolische Vorstufe ist als „Ethyl Antioxydant 702“ im Handel und wurde uns freundlicherweise von der Firma Oskar Tiemann, Hamburg, zur Verfügung gestellt.

<sup>21)</sup> Übersicht: W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967.

Durch die Benzoyloxy-Radikale wird die Kettenreaktion auf  $R_3SnH$  unter Bildung von Benzylalkohol und neuen Stannyl-Radikalen übertragen. Aus der Stoffbilanz ergibt sich der folgende  $S_R2$ -Mechanismus (3); im Sinne der Definition<sup>8)</sup> ist hier also erstmals ein induzierter Zerfall einer Azoverbindung nachgewiesen:



Die Kette wird anscheinend durch spurenweise erfolgenden Spontanzerfall von Azomolekülen und Reaktion der nach (1) entstehenden Benzoyloxy-Radikale mit  $R_3SnH$  unter Bildung von Stannyl-Radikalen gestartet. Weitere Nebenreaktionen sind offensichtlich nicht vorhanden.

Bei einem solchen  $S_R2$ -Mechanismus, der  $R_3SnH$  stöchiometrisch verbraucht, sollte die Zerfallsgeschwindigkeit von dessen Konzentration stark abhängig sein. Wie Tab. 2 zeigt, trifft dies tatsächlich zu. Mit Tributylzinnhydrid wurde ebenfalls eine starke Beschleunigung des Zerfalls festgestellt.

Tab. 2. Abhängigkeit des induzierten Zerfalls von Bis-benzoyloxy-diimid (2) von der  $R_3SnH$ -Konzentration bei 30.0°. 2 mMol 2 in 10 ccm Benzol +  $(C_2H_5)_3SnH$

mMol $(C_2H_5)_3SnH$	0	4	8	16
$t_{1/2}$ [Min.]	165	84	44	22.5

Die Stannyl-Radikale  $R_3Sn\cdot$  bewähren sich hier als spezifische Reagentien zum radikalischen Abbau von 2. Andere von uns geprüfte Radikale, meist ähnlich wie die Stannyl-Radikale erst im Medium durch zerfallendes 2 freigesetzt, besitzen diese Fähigkeit nicht. So zeigen Phenoxyle wie Galvinoxyl oder solche aus Chloranil, Thiyl-Radikale aus *p*-tert.-Butyl-thiophenol, ferner Methanol und Jod keinen meßbaren Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit von 2. Die Unwirksamkeit der genannten starken Radikalfänger schließt übrigens nochmals einen Abfangmechanismus von reversibel dissozzierenden Teilchen, wie er früher für Benzolazo-phenylsulfon diskutiert wurde<sup>22)</sup>, für 2 aus. Die sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten der untersuchten  $S_R2$ -Reaktion sollen im größeren Rahmen erörtert werden<sup>12, 23)</sup>.

## B. Bis-tert.-butyloxy-diimid (4)

### 1) Spontanzerfall

Nach Bickel<sup>24)</sup> sowie Kiefer und Traylor<sup>25)</sup> ist der thermische Zerfall von 4 in  $N_2$  und zwei tert.-Butyloxy-Radikale eine radikalische Reaktion der 1. Ordnung. Die

<sup>22)</sup> A. J. Rosenthal und C. G. Overberger, J. Amer. chem. Soc. **82**, 108 (1960); s. hierzu l. c. <sup>23)</sup>

<sup>23)</sup> W. P. Neumann, Hch. Lind und G. Alester, Chem. Ber. **101**, 2845 (1968), nachstehend.

<sup>24)</sup> A. F. Bickel, Privatmitteil., Oktober 1966. Wir danken Herrn Dr. Bickel, Königl. Shell-Laboratorium, Amsterdam, für die freundliche Mitteilung der Daten und der Darstellungsvorschrift.

<sup>25)</sup> H. Kiefer und T. G. Traylor, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 6163.

Geschwindigkeit wird durch das Lösungsmittel nur sehr wenig beeinflusst und ist nicht konzentrationsabhängig im Bereich  $c = 2 \cdot 10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l<sup>25)</sup>. Es erfolgt also keine Selbstinduktion. Primär- und geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Homolyse zu  $N_2$  und 2 tert.-Butyloxy-Radikalen, die dann größtenteils zu tert.-Butylalkohol stabilisiert werden, aber auch zu Aceton (z. B. 35%), Methan und anderen Produkten zerfallen.  $E_A = 27.9$  kcal/Mol.

Das Bis-tert.-butyloxy-diimid ist somit weit stabiler als die Benzyloxyverbindung. Diese Abhängigkeit der Stabilität von Substituenten am Sauerstoff ist kein Sonderfall. *De Sousa*<sup>26)</sup> fand eine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit bei chlosubstituierten gegenüber *m*-methylsubstituierten Benzyloxydiimiden um 15%. Noch schneller zerfällt das Bis-[*o*-nitro-benzyloxy]-diimid. Wir haben es aus  $Ag_2N_2O_2$  mit *o*-Nitro-benzyljodid dargestellt<sup>1)</sup>. Auf Grund seiner hohen Zersetzlichkeit konnte es nicht rein isoliert werden. Da jedoch die Verunreinigungen keine Induktion hervorrufen, konnte die Halbwertszeit bei 40° zu 27 Min. bestimmt werden. Der Zerfall ist mehr als doppelt so schnell wie der von Bis-benzyloxy-diimid selbst. Hieraus folgt, daß Oxydiimide  $RO-N=N-OR$  dann stabiler sind, wenn R ein Elektronendonator, und instabiler, wenn R ein Elektronenacceptor ist. Dies stimmt mit dem Substituenteneinfluß beim Zerfall der Verbindungen  $R_3C-N=N-CR_3$  überein<sup>27)</sup>.

Wir fanden bei 50.0° für eine 1.0 molare Lösung von **4** in Benzol einen Zerfall genau der ersten Ordnung,  $t_{1/2} = 225$  Min. Dies stimmt gut überein mit dem Wert  $t_{1/2} = 203$  Min. für 50.0°<sup>28)</sup>, der in Isooctan im Bereich  $c = 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-1}$  erhalten wurde<sup>25)</sup>. Selbst bei der hohen Konzentration  $c = 1.0$  tritt also keine Selbstinduzierung auf.

## 2) Induzierter Zerfall

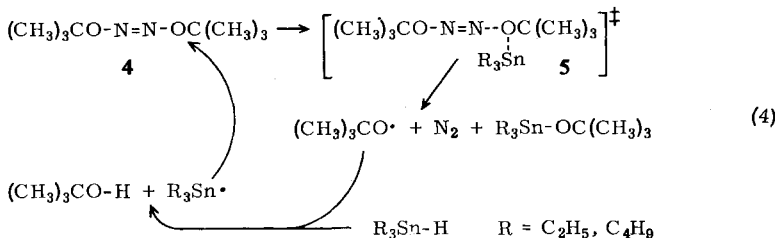
Umsetzung von Bis-tert.-butyloxy-diimid (**4**) mit  $(C_2H_5)_3SnH$  ergab eine noch stärkere Beschleunigung als beim Bis-benzyloxy-diimid (siehe A). Bei 40° beobachteten wir für 4 mMol Azoverbindung in 10 ccm Benzol eine drastische Erniedrigung von  $t_{1/2}$  nach Zugabe von 8 mMol  $(C_2H_5)_3SnH$ , nämlich von 600 Min. auf nur 28 Min., bei 50° von 225 Min. auf 16 Min. (Einzelheiten im Versuchsteil). Die starke Hemmung der Beschleunigung mit äquimolaren Mengen an Galvinoxyl sowie Identifizierung und Bestimmung der Zerfallsprodukte zeigen, daß der Mechanismus des induzierten Zerfalls dem des Bis-benzyloxy-diimids analog ist, daß also ein Radikalketten-Mechanismus (**4**) vorliegt. Stannyl-Radikale bilden im induzierenden Schritt, einer  $S_R2$ -Reaktion, mit Bis-tert.-butyloxy-diimid Triäthylzinn-tert.-butylat. Als Übergangszustand ist **5** anzunehmen. Während die tert.-Butyloxy-Radikale (2 pro Mol **4**) beim thermischen Zerfall teilweise Aceton und Methyl-Radikale bilden (siehe oben), werden alle durch den induzierten Zerfall entstehenden tert.-Butyloxy-Radikale (nur 1 pro Mol **4**) durch Hydrid zu tert.-Butylalkohol unter Neubildung von Stannyl-Radikalen abgefangen. Diese Abfangreaktion mit  $(C_2H_5)_3SnH$  ist auch vom tert.-Butylperoxid her bekannt<sup>6)</sup>.

26) *J. B. de Sousa*, Nature [London] **199**, 64 (1963).

27) *l. c.* 9<sup>a)</sup>, S. 269.

28) Interpoliert aus Angaben von  $k$  für benachbarte Temperaturen<sup>25)</sup>.

Käfigeffekte, wie sie beim Spontanzerfall von **4** durch Kiefer und Traylor<sup>25,29)</sup> studiert werden, sind bei unserem Mechanismus (4) nicht zu beobachten.



Wir danken Herrn Dr. *D. Henneberg* und seinen Mitarbeitern, Mülheim/Ruhr, für massenspektrometrische Gasanalysen, Fräulein *M. Salomo* für geschickte experimentelle Mitarbeit, den Herren *W. Kaiser* und *H. Mohring* für gaschromatographische Analysen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

### Beschreibung der Versuche

Wegen der Luftempfindlichkeit der Organozinnhydride und der Hydrolysierbarkeit der Alkoxylate wurde unter Luftausschluß mit Argon als Schutzgas gearbeitet. Bezüglich der Methodik, auch der IR-, gaschromatographischen und osmometrischen Messungen, sei auf frühere Mitteilungen dieser Reihe verwiesen<sup>2)</sup>. Gasanalysen wurden massenspektrometrisch ausgeführt, kinetische Messungen (Berechnung von  $t_{1/2}$ ,  $k$ ) anhand der N<sub>2</sub>-Entwicklung.

*Spontanzerfall von Bis-benzyloxy-diimid (2)*: 1.94 g (8.0 mMol) **2**<sup>30)</sup> werden in 40 ccm Benzol im 50-ccm-Zweihalskolben mit 10-cm-Intensivkühler und angeschlossener Gasbürette 8 Stdn. im Ultrathermostaten bei 40.0° magnetisch gerührt. Es entstehen 178 Nml N<sub>2</sub> = 99.5%, sonst kein Gas. Nach Entfernen des Benzols bei 11 Torr wird aus einem Mikro-Claisen-Kolben in eine auf -80° gekühlte Vorlage destilliert. Es gehen 1.24 g über, laut GC (4 m Silicönöl-Säule E 301, 145°) 0.42 g *Benzaldehyd* und 0.82 g *Benzylalkohol* (25 bzw. 48% der möglichen Benzyloxy-Radikale). Im Kolben verbleiben 0.43 g gelbes Harz (25% der Benzyloxy-Radikale) mit charakteristischen IR-Absorptionen bei 1100 und 1260/cm. Mittleres Teilchengewicht (Dampfdruck-Osmometer) 383. Gef. C 76.6, H 5.65, entspr. einer Bruttoformel (C<sub>6,8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>1,2</sub>)<sub>3,6</sub>. Mittels GC (1 m Silikonkautschuk-Säule SE 52, 160°, FID, Einspritzblock 250°) wurden 4 Fraktionen ermittelt, die tiefst siedende mit ca. 20% (entspr. 5% der Benzyloxy-Radikale) als *Benzoessäure-benzylester* identifiziert.

*Umsetzung von Bis-benzyloxy-diimid (2) mit Triäthylzinnhydrid*: 0.99 g (4.1 mMol) **2** werden mit 2.18 g (10.5 mMol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH in 10 ccm Benzol gerührt. Aus der Verfolgung der Gasentwicklung (91.5 Nml N<sub>2</sub> = 99.8%) leitet sich die Halbumsatzzeit zu  $t_{1/2} = 22.5$  Min. ab. Es entstand nur N<sub>2</sub>. GC ergab *Benzylalkohol*, jedoch keinerlei *Benzaldehyd* (bei 145°) oder *Hexaäthyl-distannan* (bei 220°). Durch Destillation wurden isoliert 0.40 g (91%) *Benzylalkohol*, im Rückstand blieben 1.10 g (86%) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OSn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, im IR-Spektrum und anderen Kriterien übereinstimmend mit einer authent. Probe<sup>31)</sup>.

<sup>29)</sup> *H. Kiefer* und *T. G. Traylor*, unveröffentlicht. Wir danken Herrn Prof. *Traylor*, San Diego/Calif., für Diskussionsbemerkungen und die Zusendung seines Manuskriptes.

<sup>30)</sup> Dargestellt nach *J. R. Partington* und *Ch. C. Shah*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2589. Das hierzu benötigte Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhielten wir nach *G. Brauer*, Handbuch d. präparat. anorgan. Chemie, 2. Aufl., S. 444, Verlag Enke, Stuttgart 1960.

<sup>31)</sup> *W. P. Neumann* und *E. Heymann*, Liebigs Ann. Chem. **683**, 11 (1965).

*Hemmung der Induzierung von 2 mittels Galvinoxyl:* 0.242 g (1.0 mMol) **2** und 0.414 g (2.0 mMol)  $(C_2H_5)_3SnH$ , in 10 ccm Benzol bei 40.0° gerührt, ergeben  $t_{1/2} = 26$  Min. Sind außerdem 0.424 g (1.0 mMol) Galvinoxyl<sup>20</sup> anwesend, so wird  $t_{1/2} = 45$  Min. gemessen.

*Zerfall von 2 in Gegenwart von Methanol, p-tert.-Butyl-thiophenol, Chloranil, Galvinoxyl oder Jod:* Je 0.242 g (1.0 mMol) **2** werden mit 1 bzw. meistens 2 mMol des betreffenden Partners in 10 ccm Benzol bei 40.0° gerührt.  $t_{1/2} = 66, 60, 69, 63, 60$  Min. Die Werte sind innerhalb der exper. Fehlergrenze von Versuchen mit so geringer Menge (insgesamt  $\pm 10\%$ ) identisch.

*Spontanzerfall von Bis-tert.-butyloxy-düimid (4):* 0.87 g (5.0 mMol) **4**<sup>25</sup> werden in 5 ccm Benzol bei 50.0° gerührt.  $t_{1/2} = 225$  Min. Mittels GC (Säule Polypropylenglycol 42 S 314, 90°, Einspritzblock 150°) werden 64.6% der möglichen  $(CH_3)_3CO$ -Radikale als tert.-Butylalkohol und 35.4% als Aceton gefunden. Im Gas sind 6.2%  $CH_4$  enthalten.

*Umsetzung von Bis-tert.-butyloxy-düimid (4) mit Triäthylzinnhydrid:* Ansatz wie oben, jedoch mit zusätzlich 4.14 g (20 mMol)  $(C_2H_5)_3SnH$ .  $t_{1/2} = 1-2$  Min. Es entstehen 112 Nml (100%)  $N_2$ , keinerlei  $CH_4$ . Man saugt bei 2 Torr bis 50° in eine mit flüss.  $N_2$  gekühlte Falle und bestimmt darin 0.36 g (97.5%) gemäß (4) an tert.-Butylalkohol. Aceton ist abwesend. Der Rückstand im Kolben wird bei 11 Torr fraktioniert: 1.30 g (93%)  $(CH_3)_3COSn(C_2H_5)_3$ ,  $n_D^{20} 1.4623$ , identisch mit einer authent. Probe<sup>32</sup>.

*Hemmung der Induzierung von 4 mittels Galvinoxyl:* 0.348 g (2.0 mMol) **4** und 0.82 g (4.0 mMol)  $(C_2H_5)_3SnH$ , in 10 ccm Benzol bei 50.0° gerührt, ergeben  $t_{1/2} = 16$  Min. Sind außerdem 1.696 g (4.0 mMol) Galvinoxyl anwesend, so wird  $t_{1/2} = 180$  Min. gefunden.

<sup>32</sup> Dargestellt in Anlehnung an D. L. Alleston und A. G. Davies, J. chem. Soc. [London] 1962, 2050.