

Wilhelm P. Neumann, Heinrich Lind¹⁾ und Gert Alester²⁾

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, V³⁾

Zum induzierten radikalischen Zerfall von Azo-thioäthern und Azosulfonen⁴⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 23. Februar 1968)

Azoverbindungen der Typen $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{Ar}'$ (**1**) und $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{Ar}'$ (**6**) reagieren rasch und spezifisch mit Stannyl-Radikalen nach einem Verdrängungsmechanismus ($\text{S}_{\text{R}2}$), wobei Stickstoff, Ar-Radikale und $\text{Ar}'-\text{S}-\text{SnR}_3$ bzw. $\text{Ar}'-\text{SO}-\text{O}-\text{SnR}_3$ entstehen. Andere Radikale (z. B. Thiyl- oder Jod-Radikale) wirken ähnlich stark induzierend, jedoch wenig übersichtlich auf den Zerfall. Galvinoxyl wirkt nur bei **6**, nicht aber bei **1**. Beide zerfallen nur bei niedriger Konzentration nach der 1. Ordnung, bei höherer tritt, wie nun verständlich, Selbstinduzierung auf. — **6** wird von Triäthylstannyl-Radikalen auch an der Azogruppe angegriffen, es entsteht *N*-Benzolsulfonyl-*N*-triäthylstannyl-*N'*-phenyl-hydrazin (**8**). Dessen Reaktionen werden untersucht.

Der „induzierte radikalische Zerfall“ von Diacylperoxiden⁵⁾ ist heute als stöchiometrisch verlaufende Reaktion identifiziert. Klare Verhältnisse einer radikalischen Verdrängung ($\text{S}_{\text{R}2}$ -Reaktion) herrschen, wenn Stannyl-Radikale $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ angreifendes Agens sind⁶⁾. Ähnliche „induzierte“ Reaktionen bei Azoverbindungen waren bis vor kurzem unbekannt⁷⁾. Wir stießen jedoch auf einen solchen raschen Zerfall unter N_2 -Entwicklung, als wir Stannyl-Radikale auf Alkoxy-diiimide $\text{RO}-\text{N}=\text{N}-\text{OR}$ einwirken ließen³⁾. Ursache für das Einfangen der Radikale und damit die Einleitung einer $\text{S}_{\text{R}2}$ -Reaktion sind offenbar die beweglichen nichtbindenden Elektronen am Sauerstoff neben der Azogruppe. Es war nun zu prüfen, welche anderen Substituenten an der $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe ähnliche Reaktionen ermöglichen.

A. Benzolazo-*[p*-tert.-butyl-phenyl]-thioäther (1)

Aromatische Azothioäther $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ ⁸⁾ zerfallen in einer Reaktion 1. Ordnung in N_2 und Radikale⁹⁾, siehe z. B. Gl.(1), linker Teil.

¹⁾ Abschnitte A) und B): Teile der Dissertat. *Hch. Lind*, Univ. Gießen 1967.

²⁾ Abschnitt C): Teil der Examensarbeit *G. Alester*, Univ. Gießen 1967.

³⁾ IV. Mitteil.: *W. P. Neumann* und *Hch. Lind*, *Chem. Ber.* **101**, 2837 (1968), vorstehend.

⁴⁾ Vorgetragen in Colloquien der University of Michigan, Ann Arbor/Mich., Juni 1967, und der Humboldt-Universität Berlin, Februar 1968. Kurzmitteil.: *W. P. Neumann* und *Hch. Lind*, *Angew. Chem.* **79**, 52 (1967).

⁵⁾ *H. Wieland*, *T. Ploetz* und *K. Indest*, *Liebigs Ann. Chem.* **532**, 166 (1937).

⁶⁾ *W. P. Neumann* und *K. Rübsamen*, *Chem. Ber.* **100**, 1621 (1967).

⁷⁾ Zitate siehe unter I. c.³⁾

⁸⁾ *A. Hantzsch* und *H. Freese*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **28**, 3237 (1895).

⁹⁾ ^{9a)} *W. B. Reynolds* und *E. W. Cotton*, *Ind. Engng. Chem.* **42**, 1905 (1950); ^{9b)} *H. van Zwet* und *E. C. Kooyman*, *Chem. Commun.* **1965**, 313.

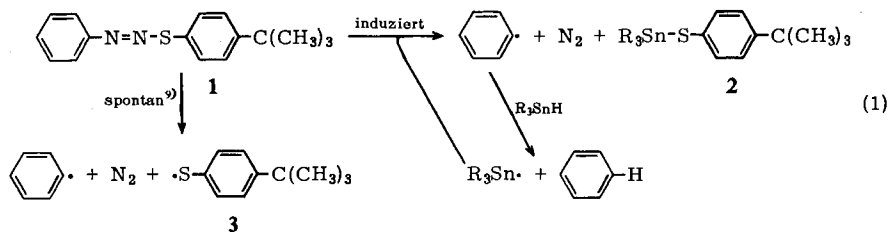
Für die Halbwertszeit des Zerfalls einer 0.25 molaren Toluol-Lösung von **1** fanden wir bei 50° 120 Min., bei Zugabe von Galvinoxyl¹⁰⁾, einem starken Radikalfänger¹¹⁾, jedoch 168 Min. Es tritt also bereits hier Selbstinduktion des Zerfalls ein, die durch den Radikalfänger verhindert wird. Bei $c = 0.5$ und 55.5° war $t_{1/2}$ sogar nur noch 33 Min.

Van Zwet und Kooyman^{9b)} stellten bei $c = 10^{-4}$ bis 10^{-3} Mol/l keine Selbstinduktion des Zerfalls fest, erwähnen aber eine solche für höhere Konzentrationen; nähere Angaben werden angekündigt¹²⁾.

Gaben wir zu der 0.25 molaren Lösung von **1** bei 50° die doppelte Menge an R_3SnH , so sank die Halbwertszeit überraschenderweise auf nur noch 12 Min. Berücksichtigt man die Nebenreaktion von etwa 31 % (siehe unten), so wird $t_{1/2} \approx 17$ Min.^{12a)} für den von R_3SnH induzierten Zerfall. Diese Beschleunigung durch R_3SnH kann durch die äquimolare Menge Galvinoxyl deutlich gehemmt werden. Es liegt also eine Radikalkettenreaktion vor. 69% der Azoverbindung **1** zerfallen unter Abgabe von N_2 . Als weitere Produkte werden 94 Mol-% Benzol (bezogen auf zerfallene Azoverbindung) und 98 Mol-% des bisher unbekanntes Triäthylzinn- $[p$ -tert.-butyl-thiophenolats] (**2**) gefunden (siehe Schema (1)). Würde intermediär ein Thiyl-Radikal **3** auftreten, so müßte daraus mit Hydrid das Thiophenol entstehen und nicht **2**.

Der Spontanzerfall von **1** erfolgt währenddessen, wie zu erwarten, nur in sehr geringem Maße, da 98% der p -tert.-Butyl-thiophenolat-Reste in Form der Stannyilverbindung isoliert werden und nicht, wie beim Spontanzerfall zu fordern, als Thiophenol. Das Trialkylzinnthiophenolat kann auch nicht durch Reaktion von p -tert.-Butyl-thiophenol mit R_3SnH entstanden sein, da hierbei H_2 gebildet werden müßte. Massenspektrometrisch war jedoch kein H_2 nachweisbar.

Es ergibt sich somit für den Zerfall von **1** mit R_3SnH der Radikalkettenmechanismus (1) mit S_R2 -Reaktion im induzierenden Schritt:



Ein durch spurenweisen Spontanzerfall von **1** und Reaktion mit R_3SnH erzeugtes Stannyln-Radikal reagiert mit unzerfallener Azoverbindung **1** unter Abspaltung von Triäthylzinn- $[p$ -tert.-butyl-thiophenolat] (**2**). Dabei greift das induzierende Stannyln-Radikal an dem Atom an, das an der zu sprengenden Bindung sitzt (S_R2 -Reaktion). Der Rest des Moleküls zerfällt in N_2 und Phenyl-Radikale. Ob dabei intermediär ein

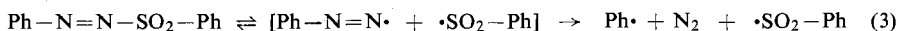
¹⁰⁾ P. D. Bartlett und T. Funahashi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2596 (1962).

¹¹⁾ W. P. Neumann, R. Sommer und Hch. Lind, Liebigs Ann. Chem. **688**, 14 (1965); W. P. Neumann, Angew. Chem. **76**, 849 (1964).

¹²⁾ H. van Zwet und E. C. Kooyman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **86**, 1143 (1967). ^{12a)} Zur Art der Berechnung siehe R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

B. Benzolazo-phenyl-sulfon (6)

Der thermische Zerfall von Benzolazo-phenyl-sulfon (6) in N_2 , Phenyl- und Phenylsulfonyl-Radikale wurde von *Rosenthal* und *Overberger*¹⁵⁾ untersucht. Sie fanden eine Beschleunigung in konzentrierten Lösungen. Versuche, diese durch Radikalfänger zu hemmen, führten zu noch stärkerer Beschleunigung des Zerfalls. Obwohl die Autoren einen induzierten Zerfall nicht ausschließen können, halten sie ein Abfangen von „caged free radicals“ aus einem hypothetischen Dissoziationsgleichgewicht (3) für wahrscheinlicher.



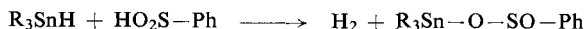
Da nach unseren Erfahrungen mit den Alkoxy-diimid³⁾ und dem Azothioäther 1 eine echte Induzierung auch hier zu vermuten ist, haben wir den Zerfall von 6 in Gegenwart von $R_3\text{SnH}$ untersucht. Wir identifizierten zwei miteinander konkurrierende Umsetzungen. Die eine wird durch die – im Vergleich zum Spontanzerfall von 6 stark beschleunigte – Stickstoff-Entwicklung gekennzeichnet, die andere durch den Verbleib des Stickstoffs im Molekül und eine Addition von $R_3\text{SnH}$ an die $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe. Sie seien nacheinander besprochen.

Da die N_2 -Entwicklung in Benzol (*DK* 2.2), Toluol, Dibutyläther und Chlorbenzol (*DK* 10.3) fast gleich schnell ist, siehe Tab. 3, beruht sie auf einem radikalischen Mechanismus.

Sollte die Beschleunigung des Zerfalls auf ein Abfangen von Radikalen aus dem Gleichgewicht (3) zurückzuführen sein, so müßte aus den PhSO_2 -Radikalen mit dem starken Radikalfänger $R_3\text{SnH}$ Phenylsulfinsäure entstehen:

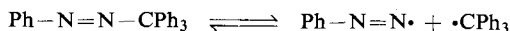


Diese sollte nun aber, wie getrennte Versuche zeigten, bereits bei Raumtemperatur mit $R_3\text{SnH}$ rasch Wasserstoff entwickelt:



Es konnte bei der Zerfallsreaktion von 6 jedoch massenspektrometrisch kein Wasserstoff nachgewiesen werden; Phenylsulfinsäure und damit freie Phenylsulfonyl-Radikale scheiden demnach als Zwischenprodukte aus.

Ein weiteres Argument gegen einen Abfangmechanismus aus einem Gleichgewicht (3) liefert der Zerfall von Benzolazo-triphenylmethan in Gegenwart von $R_3\text{SnH}$. Hier sollte, wegen der kleineren Halbwertszeit, noch eher ein solches Dissoziationsgleichgewicht vorliegen.



Der Zerfall wird aber keineswegs durch $R_3\text{SnH}$ beschleunigt.

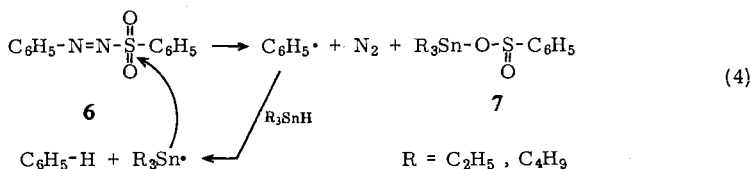
Wir isolierten beim Zerfall von 6 in Gegenwart von $R_3\text{SnH}$ außer N_2 nur Benzol und den bisher unbekanntes Phenylsulfinsäure-triäthylstannylester (7).

Letzterer ist identisch mit einem Produkt, das aus Phenylsulfinsäure und $R_3\text{SnH}$ erhalten wurde. Daß tatsächlich das Sulfinat vorliegt und nicht ein Sulfon, die Stannygruppe also am Sauerstoff sitzt, geht aus dem IR-Spektrum hervor, das die gleiche breite Sulfinat-Absorption bei 940–1030/cm zeigt wie Natriumsulfinat und keinerlei Sulfon-Absorption.

Die entstandenen Produkte stehen im Einklang mit dem Mechanismus eines radikalisch induzierten Zerfalls, siehe Gleichung (4): Als Startschritt reagieren nicht

¹⁵⁾ *A. J. Rosenthal* und *C. G. Overberger*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 108 (1960).

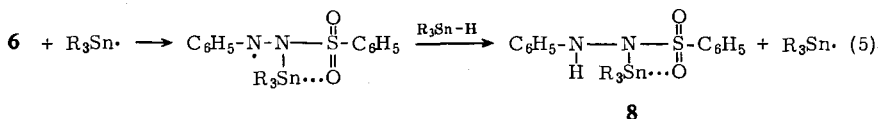
nachweisbare Mengen an Phenyl- und Phenylsulfonyl-Radikalen aus dem Spontanzerfall von **6** mit R_3SnH unter Bildung von Stannyll-Radikalen. Letztere greifen die Azoverbindung an der Sulfonylgruppe an und werden unter synchroner Abspaltung dieser Gruppe gebunden. Der Rest der Azoverbindung zerfällt in Stickstoff und Phenyl-Radikale. Diese setzen die Reaktionskette fort, indem sie mit R_3SnH Benzol und neue Stannyll-Radikale erzeugen.



Ob bei der Abspaltung des Sulfonylrestes zuerst ein Benzolazo-Radikal entsteht oder ob der Zerfall in Phenyl-Radikale und N_2 synchron mit der Abspaltung des Sulfonylrestes erfolgt, kann noch nicht festgestellt werden. Nach den Ergebnissen von *Overberger* und *Rosenthal*¹⁶⁾ erscheint jedoch das Auftreten eines kurzlebigen Benzolazo-Radikals möglich.

Wie erwähnt, entsteht Triäthylzinn-phenylsulfinat (**7**) mit dem Stannyllrest am Sauerstoff. Eine S_R2 -Reaktion als induzierender Schritt legt zunächst einen Angriff am S-Atom nahe, so daß man ein Stannylsulfon R_3Sn-SO_2-Ph erwarten sollte. Solche Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Unsere Versuche, ein solches Sulfon zu synthetisieren, führten stets zum Sulfinat bzw. Disulfinat, so daß angenommen werden kann, daß das Stannylsulfon instabil ist und sich sofort intramolekular in den stabileren Ester **7** umlagert. Noch wahrscheinlicher ist, daß das Stannyll-Radikal in Gleichung (4) direkt am π -Elektronensystem der $S=O$ -Bindung angreift, worauf sich der Übergangszustand unter Spaltung der $N-S$ -Bindung zu **7** stabilisiert.

6 reagiert, wie erwähnt, nur zum Teil gemäß Gleichung (4). Zum größeren Teil fanden wir eine Hydrostannierung nach Gleichung (5). Die Azogruppe ist also in **6** derart reaktiv, daß sie mit der Sulfonylgruppe erfolgreich um die Stannyll-Radikale konkurriert.



Ein Überschuß an Hydrid begünstigt die Addition noch mehr. Sie beträgt bei einem Molverhältnis **6**: $R_3SnH = 1 : 2$ in Toluol bei 80° sogar 87%. Der Mechanismus dürfte radikalisch sein, siehe Gleichung (5), da die Geschwindigkeit in Chlorbenzol nur wenig anders ist als in Benzol, siehe Tab. 3. Das Addukt ist farblos und kristallin, hat eine scharfe NH-Bande bei $3305/\text{cm}$, die SO_2 -Schwingung bei $1140/\text{cm}$ sowie charakteristische Banden bei 1085 , 1280 und $1595/\text{cm}$. Es besitzt die Struktur **8** eines *N*-Benzolsulfonyl-*N*-triäthylstannyll-*N'*-phenyl-hydrazins.

Die NH-Absorption bei $3305/\text{cm}$ ermöglicht eine Entscheidung über die Position der Stannyllgruppe. Vergleich mit den Spektren des *N*-Benzolsulfonyl-*N'*-phenyl-hydrazins (zwei NH-Banden), des Hydrazobenzols und des Benzolsulfonsäure-cyclohexylamids zeigt, daß das Addukt **8** die NH-Absorption des phenylsubstituierten

¹⁶⁾ C. G. *Overberger* und A. J. *Rosenthal*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 117 (1960).

und nicht die des $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -substituierten N-Atoms zeigt. Entscheidend für den Eintrittsort des Stannyl-Radikals ist offenbar die Möglichkeit zur Ausbildung der Pentakoordination mit der benachbarten Sulfonylgruppe (siehe hierzu Abschnitt C).

Das Verhältnis k_1/k_2 von radikalischem Abbau (4) und Addition (5) läßt sich bei der Reaktion des Azosulfons **6** mit R_3SnH in Toluol weitgehend variieren. Wie Tab. 2 zeigt, wird mit sinkender Temperatur die Zerfallsreaktion (4) bevorzugt; die Aktivierungsenergien beider Reaktionen sind also deutlich verschieden. Steigende Konzentration an R_3SnH begünstigt die Hydrostannierung (5) stärker.

Tab. 2. Verhältnis $\frac{k_{\text{Abbau}}}{k_{\text{Addition}}}$ für die Umsetzung von Benzolazo-phenyl-sulfon (**6**) in Toluol, $c = 0.5 \text{ Mol/l}$, mit R_3SnH

| Temp. | Molverhältnis $\frac{\text{R}_3\text{SnH}}{\text{Azoverb.}}$ | $\frac{k_{\text{Abbau}}}{k_{\text{Addition}}}$ |
|-------|--|--|
| 60° | 1.1 | 0.61 |
| 80° | 1.0 | 0.33 |
| 80° | 2.0 | 0.15 |

Das Azosulfon **6** kann anscheinend auch von zahlreichen anderen Radikalen unter N_2 -Entwicklung angegriffen werden; die Induzierung ist viel unspezifischer als beim Azothioäther **1** und bei den bisher studierten Bis-alkoxy-diimiden³). So fand man eine Beschleunigung der N_2 -Entwicklung z. B. durch Vinylacetat, Styrol, Chloranil^{15,16}); wir fügten noch Galvinoxyl hinzu. Die beteiligten Mechanismen und entstehenden Produkte sind allerdings noch unbekannt. Wir kommen auf diese Vorgänge später zurück¹⁴).

Lösungsmittel mittlerer Polarität haben sowohl auf die radikalische Verdrängung (4) wie auch die radikalische Hydrostannierung (5) nur wenig Einfluß, wie zu fordern. Sowohl das Verhältnis (4) : (5), siehe Tab. 3, wie auch die absoluten Geschwindigkeiten werden bis zum Chlorbenzol nur wenig und in dem Rahmen beeinflusst, wie er von anderen radikalischen Reaktionen bekannt ist¹⁷). In den stark polaren Medien Acetophenon und Benzonitril beobachteten wir jedoch eine viel raschere N_2 -Entwicklung. Anscheinend setzt hier ein neuer, nunmehr polarer Mechanismus ein, über den bisher nichts weiter bekannt ist. Es sei daran erinnert, daß auch Diacylperoxide mit stark polaren Mitteln zu einem ionischen Zerfall gezwungen werden können¹⁸).

Tab. 3. Einfluß von Lösungsmitteln verschiedener Polarität auf das Verhältnis Abbau (4): Addition (5) bei **6** (5 mMol + 5.5 mMol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in 10 ccm Lösungsmittel bei 60.0°)

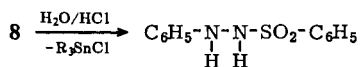
| Lösungsmittel | DK bei 20° | $\frac{k_{\text{Abbau}}}{k_{\text{Addition}}}$ |
|---------------|------------|--|
| Benzol | 2.23 | 0.54 |
| Toluol | 2.29 | 0.61 |
| Dibutyläther | 3.08 | 0.39 |
| Chlorbenzol | 10.3 | 0.28 |
| Acetophenon | 18.3 | 1.38 |
| Benzonitril | 26.5 | 2.58 |

¹⁷) K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye, Liebigs Ann. Chem. **567**, 141 (1950).

¹⁸) R. Huisgen und F. Bayerlein, Liebigs Ann. Chem. **630**, 138 (1960); L. Horner und E. Jürgens, ebenda **602**, 135 (1957); M. A. Greenbaum, D. B. Denney und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2563 (1956); C. Walling und R. B. Hodgdon, ebenda **80**, 228 (1958). Dort weitere Lit.

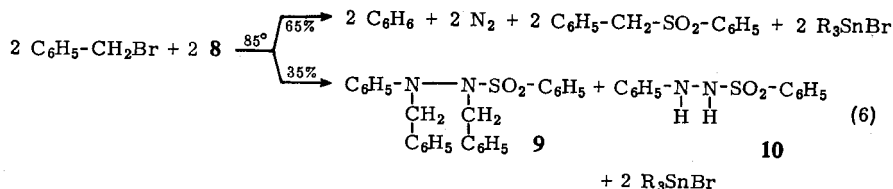
C. Reaktivität des *N*-Benzolsulfonyl-*N*-triäthylstannyl-*N'*-phenyl-hydrazins (**8**)²⁾

Während andere Stannyhydrazine bei 100–110° schnell und vollständig von überschüssigem Triäthylzinnhydrid zu Hydrazin und Hexaäthyl-distannan umgesetzt werden¹³⁾, wird bei der Bildung von **8** nach Gl. (5) bei 80° keinerlei Hydrazin gefunden. Auch von Wasser wird **8** bemerkenswert schwer angegriffen, leicht jedoch von verdünnter Salzsäure.

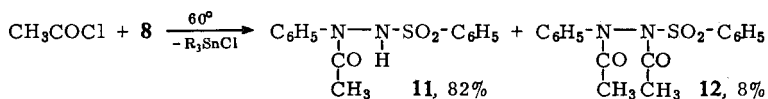


Stannylamine sind im allgemeinen leicht hydrolysierbar¹⁹⁾. Es gibt einige Ausnahmen. Bei diesen konnte eine Pentakoordination am Zinnatom wahrscheinlich gemacht werden²⁰⁾. Dieses dürfte auch für **8** gelten, bei dem der Sulfonylsauerstoff als Donator wirkt. Auch die folgenden Reaktionen zeigen die große Stabilität des Stannyhydrazins **8**.

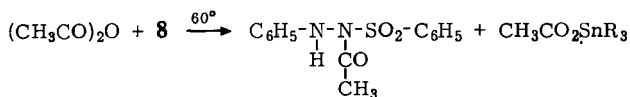
Mit Benzylbromid reagiert **8** erst bei 80° merklich und dann ungewöhnlich. (Einfache Stannylamine $R_3Sn-NR'_2$ (R' z. B. C_2H_5) reagieren mit Benzylbromid schon bei 20° exotherm²⁾.) Bei 85° zersetzt sich **8** zu 65% in N_2 , Triäthylzinnbromid, Benzylphenyl-sulfon und Benzol. Die restlichen 35% reagieren übersichtlicher zum Dibenzyl-derivat **9**, siehe Gl. (6). Primärschritt dürfte die Benzylie rung der NH-Gruppe sein, gefolgt von der Spaltung der N–Sn-Bindung durch HBr. Die neue NH-Gruppe wird benzyliert, dabei entsteht HBr, das aus **8** das Hydrazosulfon **10** bildet. Die Mechanismen sind polar, Radikalbildner beschleunigen nicht.



Acetylchlorid reagiert bereits bei 60° und ergibt als Hauptprodukt (82% Ausb.) die am phenylsubstituierten N-Atom acetylierte Verbindung **11**. Die Acetylierung des zweiten NH geht weit langsamer, im Gegensatz zur Benzylie rung, siehe Gl. (6). Wir fanden nur 8% *N*-Benzolsulfonyl-*N'*-phenyl-*N,N'*-diacetyl-hydrazin (**12**).



Die einzige selektive Substitution der Stanny lgruppe in **8** war die Umsetzung mit Acetanhydrid. Es entsteht nur das zu **11** isomere *N*-Benzolsulfonyl-*N'*-phenyl-*N*-acetyl-hydrazin und Essigsäure-stannylester:



¹⁹⁾ K. Jones und M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 358; J. chem. Soc. [London] **1965**, 1944.

²⁰⁾ J. G. A. Luijten, M. J. Janssen und G. J. M. van der Kerk Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 202 (1962).

Wir sind Herrn Prof. Dr. Ch. G. Overberger, The University of Michigan, Ann Arbor/Mich., sehr dankbar für kritische Diskussion. Herrn Dr. D. Henneberg und seinen Mitarbeitern, Mülheim/Ruhr, danken wir für sämtliche massenspektrometrischen Analysen, Fräulein M. Salomo für geschickte experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Bezüglich der präparativen und analytischen Methodik, insbesondere auch des hier nötigen Arbeitens unter Luftausschluß (Schutzgas: Argon) sei auf frühere Mitteilungen dieser Reihe³⁾ verwiesen.

Spontanzerfall von Benzolazo-[*p*-tert.-butyl-phenyl]-thioäther (1): 1.35 g (5.0 mMol)²¹⁾ **1** in 20 ccm Toluol werden bei 50.0° im Ultrathermostaten magnetisch gerührt. Es entsteht die ber. Menge N_2 , $t_{1/2}$ (graphisch ermittelt) = 120 Min. Sind außerdem noch 4.25 g (10.0 mMol) *Galvinoxyl* anwesend, so ist $t_{1/2}$ = 168, die Reaktionsordnung ist dann über den ganzen Verlauf 1.0.

Umsetzung von 1 mit Triäthylzinnhydrid: 4.05 g (15.0 mMol) **1** und 6.21 g (30 mMol) $(C_2H_5)_3SnH$ werden in 60 ccm Toluol bei 50.0° gerührt. Es entweichen 233 Nml = 10.4 mMol (69.3%) N_2 , 117 Nml davon nach 12 Min. H_2 ist abwesend. Toluol, entstandenes Benzol und überschüss. Hydrid werden bei 10^{-2} Torr in eine mit flüss. N_2 gekühlte Falle gesaugt: 62.0 ccm. 5.0 ccm davon ergeben bei Titration mit Dichloressigsäure²²⁾ 0.93 mMol, insgesamt also 11.5 mMol, noch vorhandenes $(C_2H_5)_3SnH$, damit einen Verbrauch von 18.5 mMol. Etwa 75% des Adduktes **4** (4.6 mMol) sind also gleich in *N*-Phenyl-*N'*-[*p*-tert.-butyl-phenylmercapto]-hydrazin (**5**) übergeführt worden. Benzol wird mittels GC (2-m-Siliconöl-Säule PH 300, 75°) bestimmt: 97.5%, bezogen auf zerfallene Azoverbindung **1**. Aus dem Rückstand wird **5** durch Ausfrieren bei -80° in unreiner Form isoliert. Schmp. ~20°. Das IR-Spektrum entspricht Formel **5**. — Triäthylzinn-[*p*-tert.-butyl-thiophenolat] (**2**) destilliert man erst aus einem kleinen Claisen-Kolben, Sdp. 140–160°/10⁻⁴ Torr, 4.39 g, und fraktioniert an einer 10-cm-Glaskugel-Kolonnen. Ausb. 3.70 g farbloses Öl, Sdp. 140°/10⁻⁴ Torr. Das IR-Spektrum zeigt die Banden des tert.-Butyl-thiophenols, jedoch ohne SH-Bande, und die des $(C_2H_5)_3Sn$ -Restes.

$C_{16}H_{28}SSn$ (371.2) Ber. Sn 31.98 Gef. Sn 31.9

Der Vorlauf enthält das mit dem Hydrazin korrespondierende $(C_2H_5)_6Sn_2$, laut Titration mit benzolischer J_2 -Lösung 0.60 g.

Zerfall von 1 in Gegenwart von Methanol, *p*-tert.-Butyl-thiophenol, Jod oder Benzoesäure: Je 1.35 g (5.0 mMol) **1** werden in 20 ccm Toluol mit jeweils 10 mMol des betreffenden Partners bei 50.0° gerührt. Tab. I enthält die ermittelten $t_{1/2}$ -Werte.

Umsetzung von Benzolazo-phenyl-sulfon (6) mit Triäthylzinnhydrid: 4.0 g (16 mMol) Benzolazo-phenyl-sulfon (**6**)²³⁾ und 4.1 g (20 mMol) Hydrid werden in 30 ccm Toluol bei 80.0° gerührt. Es entweichen 90 Nml (25%) N_2 , keinerlei H_2 . Das entstandene Benzol wird mit einem Teil des Toluols bei 150 Torr übergetrieben und mittels GC bestimmt: 0.30 g (23%). Dann entfernt man restliches Toluol und Hydrid bei 0.1 Torr, behandelt den Rückstand (**8**) mit Äther/2*n* HCl (1 : 1) (Äther/ H_2O wirkt alleine nicht auf **8** ein) und saugt vom ausgefallenen Benzolsulfonsäure-[β -phenyl-hydrazid] ab. Ausschütteln der äther. Phase mit 2*n* HCl liefert zusätzliche Mengen davon. Ausb. 2.6 g (65%), Zers.-P. 145°, identisch mit einem Standard-

²¹⁾ Dargestellt nach I. c.^{9b)}.

²²⁾ W. P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem. Ber. **100**, 1063 (1967).

²³⁾ Dargestellt nach W. Königs, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1531 (1877).

präparat. *Triäthylzinn-phenylsulfinat* (7) verbleibt vollständig im Äther und wird nach dessen Abdampfen durch 2stdg. Erwärmen mit 10proz. *NaOH*-Lösung auf dem Wasserbad in *Natrium-phenylsulfinat* übergeführt. [$(C_2H_5)_3Sn]_2O$ wird mit Äther ausgeschüttelt, die *Sulfinsäure* dann nach Ansäuern (*Salzsäure*) ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers mit $n/10$ *NaOH* titriert: 0.51 g (22%).

Das Produkt aus einem gleichartigen Ansatz wird nach Entfernen von Benzol, Toluol und Hydrid bei 0.1 Torr aus Toluol fraktioniert kristallisiert: 1.8 g reines Addukt 8, Zers.-P. 116° (aus Dibutyläther); 2.6 g Gemisch aus diesem und 7; 2.3 g reines Zinnsulfinat 7, Schmp. und Misch-Schmp. 66°.

$C_{12}H_{20}O_2SSn$ (347.0) Ber. Sn 34.20 Gef. Sn 33.7

Das IR-Spektrum stimmt mit dem des Standardpräparats (siehe unten) überein. In der Mutterlauge bleibt wenig unreines Sulfinat 7.

N-Benzolsulfonyl-N-triäthylstannyl-N'-phenyl-hydrazin (8): Zu 6.13 g (25 mMol) 6 in 50 ccm Toluol gibt man 10.35 g (50 mMol) $(C_2H_5)_3SnH$ bei 80° und rührt 4 Stdn., bis kein Gas (73 Nml $N_2 = 13\%$) mehr entweicht. Flüchtige Stoffe saugt man bei 0.1 Torr bis 50° ab und kristallisiert den Rückstand aus Dibutyläther. Ausb. 9.76 g (99%, bez. auf unzerfallene Verbindung 6), Schmp. 116°, Misch-Schmp. 115°. Hydrolyse mit Äther/2n *HCl* ergibt *Benzolsulfonsäure-[\beta-phenyl-hydrazid]*, Zers.-P. 145°.

Phenylsulfinsäure-triäthylstannylester (7): Zu 3.6 g *Phenylsulfinsäure* in 100 ccm Benzol tropft man langsam bei 20° 5.35 g (je 25 mMol) $(C_2H_5)_3SnH$. Sofort entweichen 25 mMol N_2 . Nach Abdestillieren des Benzols bei 12 Torr wäscht man den Rückstand (farblos, kristallin) mehrmals mit Petroläther (40°). Die Ausb. ist quantitativ. Schmp. 67°, Gef. Sn 34.0. Die Sulfinatbande bei 940–1030/cm (KBr) stimmt überein mit derjenigen von Natriumphenylsulfinat.

Benzolsulfochlorid und $(C_2H_5)_3SnLi$: Zu 15.9 g (90 mMol) $C_6H_5SO_2Cl$ in 75 ccm THF tropft man bei 0° langsam 90 mMol $(C_2H_5)_3SnLi$ in 150 ccm THF, dargestellt nach l.c.²⁴⁾, rührt noch 1 Stde. bei 0° und dann bei 20°, hydrolysiert bei Eiskühlung mit NH_4Cl/H_2O , hebert die organische Phase ab, äthert nach und trocknet mit $MgSO_4$. Nach teilweisem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert *Diäthylzinn-bis-phenylsulfinat*, $(C_6H_5SO_2)_2Sn(C_2H_5)_2$, Schmp. 264°, mit breiter Sulfinatbande bei 900–1000/cm. Ausb. ca. 50%.

$C_{16}H_{20}O_4S_2Sn$ (459.2) Ber. C 41.85 H 4.40 Sn 25.85 Gef. C 41.36 H 4.39 Sn 25.4

Zusätzliche Mengen erhält man beim Aufarbeiten der Mutterlauge. Der gewünschte Ester 7 konnte nicht rein erhalten werden. In keiner Fraktion lieferte das IR-Spektrum Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Sulfons. Ähnlich verliefen mehrere gleichartige Ansätze.

Umsetzung von 8 mit Benzylbromid: 10.65 g 8 und 3.98 g (je 23.3 mMol) *Benzylbromid* werden 22 Stdn. bei 85° (homogene Mischung) gerührt, bis kein Gas mehr entsteht: 351 Nml N_2 (67.1% des Hydrazostickstoffs; bei Wiederholung: 65%). Entstandenes *Benzol* wird bei 15 Torr in eine mit flüss. N_2 gekühlte Falle kondensiert: 0.90 g (74%, bez. auf den N_2 -Wert), mittels GC und IR-Spektrum identifiziert. Der Rückstand wird nach Zugabe von Petroläther (40°) filtriert (Luftausschluß!), das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Dann treibt man 6.45 g (97%) $(C_2H_5)_3SnBr$ bei 10^{-4} Torr in eine Kühlfalle und identifiziert mittels GC. Das hinterbleibende gelbe Öl wird an neutralem Al_2O_3 chromatographiert (Waschen mit CCl_4); Ausb. 1.65 g (50%) *N-Benzolsulfonyl-N'-phenyl-N,N'-dibenzyl-hydrazin* (9). Sein IR-Spektrum hat keine NH-Bande, aber eine SO_2 -Schwingung bei 1145/cm.

$C_{26}H_{24}N_2O_2S$ (428.6) Ber. C 72.86 H 5.64 Gef. C 72.89 H 5.76

²⁴⁾ C. Tamborski, F. E. Ford und E. J. Soloski, J. org. Chemistry 28, 237 (1963).

Den Rückstand auf dem Filter behandelt man mit 180ccm warmem Äthanol. Ungelöst bleiben 175 mg einer nicht identifizierten Verbindung, Zers.-P. 259°, mit Sulfinatbande bei 900—1000/cm. Beim Abkühlen des eingeeengten Filtrats scheidet sich *Benzyl-phenylsulfon* ab. Reinausb. 3.2 g (88%), Schmp. 146° (Mischprobe). Aus dem auf 5 ccm eingeeengten Filtrat fällt mit Wasser *Benzolsulfonsäure-[\beta-phenyl-hydrazid]* (**10**) aus. Zers.-P. 148° (aus wenig Äthanol, Mischprobe), das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe.

Umsetzung von 8 mit Acetylchlorid: 4.4 g (9.7 mMol) **8** in 10 ccm Benzol werden mit 0.93 g (11.9 mMol) frisch dest. *Acetylchlorid* werden 30 Min. bei 60° gerührt. Nach Absaugen von Benzol, Zugeben von Petroläther und Filtrieren weist man $(C_2H_5)_3SnCl$ nach. Aus dem Filtrerrückstand erhält man mit viel Dibutyläther bei 90° und Absaugen bei 40° wenig *N-Benzolsulfonyl-N'-phenyl-N,N'-diacetyl-hydrazin* (**12**), Ausb. 0.25 g (7.75%), Schmp. 131°, keine NH-Absorption. Wegen der kleinen Menge unterblieb die weitere Reinigung.

$C_{16}H_{16}N_2O_4S$ (332.4) Ber. C 57.82 H 4.85 Gef. C 57.16 H 4.89

Den Rückstand kristallisiert man nach Eindampfen i. Vak. aus Äthanol. Man erhält *N-Benzolsulfonyl-N'-phenyl-N'-acetyl-hydrazin* (**11**), Ausb. 2.3 g (82%), Zers.-P. 145°, mit SO_2 -Bande bei 1170, C=O-Bande bei 1660 und NH-Bande (assoziiert) bei 3080/cm.

$C_{14}H_{14}N_2O_3S$ (290.3) Ber. C 57.92 H 4.86 N 9.70 Gef. C 58.07 H 5.01 N 9.70

Ein in allen Punkten identisches Vergleichspräparat erhält man durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen von **10** mit Acetylchlorid, Molverhältnis 1 : 2.

Umsetzung von 8 mit Acetanhydrid: 2.1 g (4.6 mMol) **8** werden in 5 ccm Benzol mit 560 mg (5.5 mMol) *Acetanhydrid* 1 Sde. bei 60° gerührt. Den nach Abdampfen des Benzols i. Vak. und Waschen mit Dibutyläther bleibenden Rückstand kristallisiert man aus Äthanol: *N-Benzolsulfonyl-N'-phenyl-N'-acetyl-hydrazin*, Ausb. 1.0 g (74%), Zers.-P. 146°, scharfe NH-Bande bei 3350, SO_2 -Bande bei 1165, C=O-Bande bei 1705/cm.

$C_{14}H_{14}N_2O_3S$ (290.3) Ber. C 57.92 H 4.86 N 9.70 Gef. C 57.45 H 4.97 N 9.70

Freies Phenylhydrazid **10** reagiert zwar mit Acetanhydrid bei 60°, jedoch entsteht kein einheitliches Produkt.