

Jochen Hollaender¹⁾, Wilhelm P. Neumann und Gert Alester²⁾

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, VIII³⁾

Über die radikalische Substitution am Stickstoff: Reaktionen von 1-Aryl-triazenen mit Organozinn-hydriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen und dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 22. November 1971)

Stannylnradikale $R_3Sn\cdot$ können 1-Aryl-triazene **1–12** an N^3 unter Bildung von Stannylaminen angreifen. Dabei wird in einer $S_H2\alpha$ -Reaktion die Arylazogruppe verdrängt („induzierter Zerfall“) und spaltet N_2 ab. Dies tritt bei **1–5** ausschließlich ein. Bei **6–12**, die an N^3 einen als Radikal stabilisierten Substituenten tragen, überwiegt jedoch eine $S_H2\gamma$ -Reaktion. Der Angriff eines Stannylnradikals an N^1 verdrängt dabei den Substituenten von N^3 . Es entstehen Trialkylstannyln-triazene **10–12**, **15** und **20**, durch Pentakoordination am Zinnatom überraschend stabil. H-Abstraktion aus dem Organozinnhydrid stabilisiert die abgespaltenen Molekülfragmente. Die hinterbleibenden Stannylnradikale setzen die Reaktionskette fort. Hydrostannierung der Azodoppelbindung wird nicht beobachtet. Es wird gezeigt, daß sich Stannylnradikale reversibel an die Azodoppelbindung addieren können.

Reactions of Short-Life Radicals, VIII³⁾

Radical Substitution at the Nitrogen Atom:

Reactions of 1-Aryltriazenes with Organotin Hydrides

Stannyln radicals react with 1-aryltriazenes **1–12**, attacking N^3 and forming stannyln amines. The reaction proceeds by an $S_H2\alpha$ mechanism; the arylazo group is displaced („induced degradation“) and splits off N_2 . This is the only reaction in cases **1–5**. With **6–12**, however, an $S_H2\gamma$ displacement predominates. Here, substituents bound to N^3 are able to form fairly well stabilized radicals. Stannyln radicals attack N^1 , displace the substituent from N^3 and form trialkylstannyln triazenes **10–12**, **15**, **20**, which are surprisingly stable because of pentacoordination at the tin atom. The free-radical fragments abstract hydrogen from the tin hydride, releasing new stannyln radicals, which propagate the chain reaction. Hydrostannation of the azo group has not been observed. It is shown that stannyln radicals are capable of reversible addition across the azo double bond.

¹⁾ J. Hollaender, Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1971.

²⁾ G. Alester, Teil der Staatsexamensarbeit, Univ. Gießen 1967.

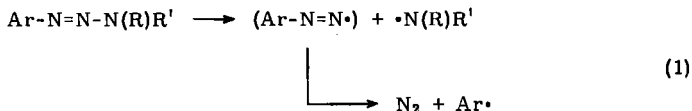
³⁾ VII. Mittell.: H.-J. Albert, W. P. Neumann, W. Kaiser und H.-P. Ritter, Chem. Ber. 103, 1372 (1970).

Zur Aufklärung von radikalischen Reaktionsmechanismen des Typs S_H2^4) haben spezifische Reaktionen von Stannylradikalen $R_3Sn\cdot$ mit Diacylperoxiden⁵⁾ und Azoverbindungen der Art $R-O-N=N-O-R$ ⁶⁾ beigetragen. Stannylradikale induzieren den radikalischen Zerfall dieser Verbindungen, indem sie einen Sauerstoff angreifen und unter Bildung von $R-CO-O-SnR'_3$ bzw. $R-O-SnR'_3$ eine labile Bindung spalten. Untersuchungen an Azoverbindungen $R-N=N-X-R'$ ($X = S, SO_2$) zeigten⁷⁾, daß eine S_H2 -Reaktion auch am Schwefel bzw. an der SO_2 -Gruppe stattfindet. In diesem Zusammenhang war nun zu prüfen, ob Stickstoff ebenfalls als Reaktionszentrum dienen kann. Hierzu erschienen 1-Aryl-triazene $Ar-N=N-N(R)R'$ geeignet. Dabei sollte die stark elektronenziehende Arylazogruppe die Reaktion mit den nucleophilen^{8, 18)} Stannylradikalen erleichtern. Zusätzlichen Einfluß sollten die Substituenten R und R' haben. Auch interessierte uns der Einfluß der Dissoziationsenergie der N^2-N^3 -Einfachbindung auf Möglichkeit und Verlauf der S_H2 -Reaktionen.

Azoverbindungen der Art $R-N=N-R'$ werden durch Organozinnhydrid radikalisch zu Hydrazinderivaten hydrostanniert⁹⁾. Da die Azodoppelbindung in Triazenen mit einigen metallorganischen Reagentien recht träge reagierte¹⁰⁾, war zunächst zu klären, ob Stannylradikale überhaupt angreifen.

A) Spontanzerfall der 1-Aryl-triazene

Genauer über einen radikalischen Spontanzerfall ist bisher nur bei disubstituierten^{11, 12)} und Acyl-triazenen¹³⁾ bekannt. Der Mechanismus¹²⁾ besteht nach neueren Ergebnissen^{14, 15)} aus zwei Schritten¹⁶⁾, Gl. (1):



Wir ließen die 1-Aryl-triazene **1–7** und **15**, gelöst in solchen Alkylaromaten, die zur Unterdrückung von Selbstinduzierung Radikalfängereigenschaften haben, zerfallen und erhielten in 0.1 molaren Lösungen stets Reaktionen der 1. Ordnung. Aus den kinetischen Messungen (anhand der N_2 -Entwicklung) bei verschiedenen Temperaturen wurde die Dissoziationsenthalpie der labilen N^2-N^3 -Bindung bestimmt, ferner

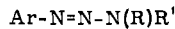
- 4) Übersicht: *A. G. Davies* und *B. P. Roberts*, *Nature Phys. Science* **299**, 211 (1971); *K. U. Ingold* und *B. P. Roberts*, *Free Radical Substitution Reactions*, Wiley-Interscience, London 1971.
- 5) *W. P. Neumann*, *K. Rübsamen* und *R. Sommer*, *Chem. Ber.* **100**, 1063 (1967); *W. P. Neumann* und *K. Rübsamen*, ebenda **100**, 1621 (1967).
- 6) *W. P. Neumann* und *Hch. Lind*, *Chem. Ber.* **101**, 2837 (1968).
- 7) *W. P. Neumann*, *Hch. Lind* und *G. Alester*, *Chem. Ber.* **101**, 2845 (1968).
- 8) *K. Rübsamen*, *W. P. Neumann*, *Ra. Sommer* und *U. Frommer*, *Chem. Ber.* **102**, 1290 (1969).
- 9) *W. P. Neumann*, *Ri. Sommer* und *Hch. Lind*, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 14 (1965).
- 10) *F. Klages* und *W. Mesch*, *Chem. Ber.* **88**, 388 (1955).
- 11) *L. M. Romanov*, *B. A. Dolgoplosk* und *B. L. Erusalimski*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **112**, 703 (1957), *C. A.* **51**, 16061h (1957).
- 12) *M. Okawara*, *H. Yamazaki* und *E. Imoto*, *J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect.* **58**, 991 (1955); *R. L. Hardie* und *R. H. Thomson*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 1286.
- 13) *D. Y. Curtin* und *J. D. Druliner*, *J. org. Chemistry* **32**, 1552 (1967).
- 14) *J. Hollaender* und *W. P. Neumann*, *Angew. Chem.* **82**, 813 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 804 (1970).
- 15) *E. Lippmaa*, *T. Pehk* und *T. Saluvere*, *Vortrag CIDNP-Kolloquium, Brüssel*, 18. – 19.3. 71; *ref. in Ind. Chim. Belge* **36**, 1070 (1971).
- 16) *W. A. Pryor* und *K. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5403 (1970).

die Dissoziationsentropie, siehe Tab. 1. Der Azostickstoff wurde bei 1–7 zu 100% ($\pm 2.5\%$), bei 15 zu 93.5% als N_2 wiedergefunden. Die übrigen Zerfallsprodukte wurden weitgehend bestimmt (siehe Versuchsteil).

Tab. 1. Spontanzerfall^{a)} von Aryltriazenen $Ar-N=N-N(R)R'$ in Reaktionen der 1. Ordnung

Verbindung	T_1	$k_1 \cdot 10^4$ (sec^{-1})	T_2	$k_2 \cdot 10^4$ (sec^{-1})	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger e. u.
1	80.0°	3.12	70.0°	0.89	29.4 \pm 1.0	8 \pm 3
2	110.0°	1.80	100.0°	0.60	30.6 \pm 1.0	4 \pm 3
3	242.2°	13.6	230.0°	4.90	41.9 \pm 1.5	9 \pm 4
4	226.5°	5.60	222.1°	3.90	39.7 \pm 1.5	5 \pm 4
5	147.2°	2.26	141.6°	1.28	34.3 \pm 1.0	6 \pm 3
6	150.6°	7.22	136.8°	1.74	34.6 \pm 1.0	8 \pm 3
7	100.1°	5.25	91.2°	1.96	29.9 \pm 1.0	4 \pm 3
15	230.0°	17.8	222.0°	9.24	39.5 \pm 1.5	6 \pm 3

^{a)} 0.1 molar in Toluol (1), in *o*-Xylol (2), in Diphenylmethan (3, 4, 15), in Cumol (5–7).



	Ar	R	R'
1	C_6H_5	C_6H_5CO	C_6H_5
2	<i>p</i> - $H_3C-C_6H_4$	CH_3CO	<i>p</i> - $H_3C-C_6H_4$
3	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5
4	C_6H_5		$-[CH_2]_5-$
5	<i>p</i> - $H_3C-C_6H_4$	CH_3	C_6H_5
6	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5
7	C_6H_5	$(C_6H_5)_3C$	C_6H_5
8	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$

$(C_2H_5)_3Sn(ArN_3R')$		$(CH_3)_3Sn(ArN_3R')$			
	Ar	R'			
9	C_6H_5	<i>p</i> - $H_3C-C_6H_4$	12	C_6H_5	C_6H_5
10	C_6H_5	CH_3			
11	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$			

Sind R und R' in Gl. (1) aliphatisch, so ist das Stickstoffradikal $\cdot N(R)R'$ wenig mesomeriestabilisiert und H^\ddagger ist am größten, siehe 3 und 4. Am leichtesten dissoziiert das Triazen, wenn $\cdot N(R)R'$ sowohl durch einen Acylrest als auch einen Arylrest mesomeriefähig ist, siehe 1 und 2. Dazwischen liegen die *N*-Alkyl-anilino-Radikale, siehe 5 und 6. Der Arylsubstituent senkt hier die Dissoziationsenthalpie um ca. 5–7 kcal/Mol. Diese Differenz ist geringer als bei Azoalkanen¹⁷⁾, dort bewirkt die ent-

¹⁷⁾ P. D. Bartlett und S. F. Nelsen, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3775 (1966); S. Seltzer und F. T. Dunne, ebenda **87**, 2628 (1965).

sprechende α -Substitution eine Erniedrigung um ca. 10 kcal/Mol. Bei 7 dürfte der Tri-tylrest durch sterischen Druck die Dissoziation begünstigen, während das Stannyl-derivat **15** durch überraschende Bindungsverhältnisse, auf die weiter unten eingegangen wird, besonders stabilisiert ist.

B) Induzierter Zerfall

1.3-Diphenyl-3-benzoyl-triazen (1)

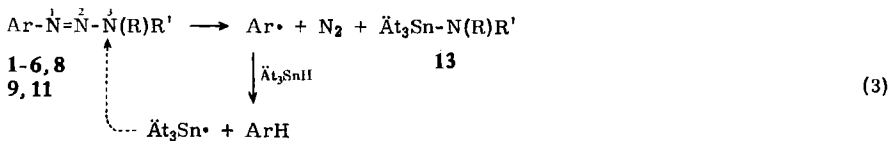
Zusatz der doppelt molaren Menge Triäthylzinnhydrid zu einer 0.1 molaren Lösung von **1** in Toluol, bei 70°, beschleunigt den Zerfall drastisch, $t_{1/2}$ sinkt von 129 auf 15 Min. (5 Min. bei vierfacher Hydrid-Konzentration). Galvinoxyl verlangsamt diese Reaktion ($t_{1/2}$ 25 Min. statt 15 Min.), jedoch nicht in dem erwarteten Umfang. Dies wurde verständlich durch die Feststellung, daß das Radikal Galvinoxyl selbst schon den Zerfall von **1** beschleunigt ($t_{1/2}$ 51 Min.). Der durch Organozinnhydrid induzierte Zerfall von **1** läuft demnach als radikalische Kettenreaktion ab. Die N₂-Entwicklung ist auch hierbei vollständig. Etwa 1.1 Mol Hydrid werden pro Mol **1** verbraucht. Der Verbleib klärt sich durch Analyse der Zerfallsprodukte: neben ca. 15% Benzanilid entstehen Benzol (quantitativ) und ca. 85% *N*-Triäthylstannyl-benzanilid (**13**, R = C₆H₅CO; R' = C₆H₅). **13** zeigt eine intensive Carbonyl-Absorption bei 1580/cm, also, wie zu erwarten¹⁸⁾, nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Hydrolyse ergibt Benzanilid und Stannoxan.

Diese Befunde sprechen für folgenden Zerfallsmechanismus, Gl. (3): Ein geringer Anteil Spontanzerfall von **1**, Gl. (1), liefert Startradikale, die durch das Hydrid abgefangen werden, Gl. (2), es entsteht wenig Benzanilid¹⁹⁾. Die Stannylradikale greifen in schnellerer Reaktion noch unzersetztes **1** an (Bildung des Stannylamids **13**) und verdrängen die Arylazogruppe (1.1-Verdrängung: S_H2 α -Reaktion). Diese spaltet sich in N₂ und Arylradikale, die die Reaktionskette fortsetzen. Abfangreaktion durch Organozinnhydrid liefert Benzol (ArH) und neue Stannylradikale.

Dieser Mechanismus ist also analog dem induzierten Zerfall von Arylazo-thio-äthern⁷⁾; eine Hydrostannierung der Azodoppelbindung wird jedoch nicht beobachtet.



$S\cdot = \cdot Ar, \cdot N(R)R'$ aus Gl. (1); bei **3** und **4** auch $(CH_3)_2\dot{C}CN$ aus AIBN-Zerfall



¹⁸⁾ Übersicht: *W. P. Neumann*, Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin, J. Wiley, London 1970.

¹⁹⁾ Unter den Reaktionsbedingungen entsteht kein Benzanilid aus dem Stannylamid (Hydrogenolyse durch (C₂H₅)₃SnH).

1.3-Di-*p*-tolyl-3-acetyl-triazen (2)

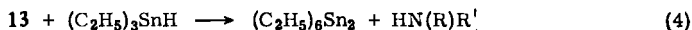
Gegenwart von $(C_2H_5)_3SnH$ (vierfache Menge) beschleunigt den Zerfall (vollständige N_2 -Abspaltung) ganz erheblich, $t_{1/2}$ sinkt bei 100° von 193 auf 7.5 Min. Es entstehen 95% Toluol, 94% *N*-Triäthylstannyl-acet-*p*-toluidid (13, $R = CH_3CO$, $R' = p-CH_3C_6H_4$) werden isoliert. Mit 2 ist demnach ebenfalls die $S_H2\alpha$ -Reaktion eingetreten (Gl. (3)), eingeleitet offenbar durch geringen Spontanzerfall, Gl. (2).

Benzolazo-diäthylamin (3) und Benzolazo-piperidin⁷(4)

Der Spontanzerfall von 3 und 4 liefert unterhalb von 100° , dem für $(C_2H_5)_3SnH$ aus Gründen der Zersetzlichkeit günstigen Untersuchungsbereich, keine Startradikale gemäß Gl. (2). So erzeugten wir diese durch Zusatz von Azoisobutyronitril (AIBN)⁹. Ohne AIBN stellten wir keine Reaktion fest, ebenso ist AIBN unwirksam ohne das Hydrid. Daraus folgt, daß in der Tat Stannylradikale die wirksamen Agentien sind. Das Ausmaß der $S_H2\alpha$ -Reaktion läßt sich durch die Ausbeute an ArH aus Arylradikalen charakterisieren, Gl. (3). Unter Standardbedingungen (siehe Versuchsteil) werden bei 80° aus 3 33.9% Benzol (ArH) erhalten. Der Rest an 3 bleibt unverändert. Die Stoffbilanz ergibt, daß nur die $S_H2\alpha$ -Reaktion stattgefunden hat und keine Hydrostannierung der Azodoppelbindung. 4 liefert unter analogen Bedingungen 87.4% Benzol, restliches Triazen wird wiedergefunden. Die Tendenz der Stannylradikale, 3 und 4 in einer $S_H2\alpha$ -Reaktion zu spalten, ist demnach geringer als gegenüber 1 und 2. Die relativ höhere Reaktivität von 4 dürfte auf die geringere Dissoziationsenergie der $N-N$ -Bindung (Tab. 1) zurückzuführen sein.

3-Methyl-3-phenyl-1-*p*-tolyl-triazen (5)

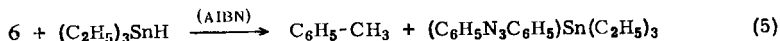
Die im Vergleich zu 3 und 4 niedrigere Dissoziationsenergie der $N-N$ -Bindung in 5 (Tab. 1) ließ eine leichtere Verdrängung der Arylazogruppe durch Stannylradikale erwarten. Es erfolgt jedoch, trotz AIBN-Zusatz, nur zu ca. 15–16% Fragmentierung von 5 (15.1% $ArH =$ Toluol, 16% *N*-Methyl-anilin). Andere Reaktionen sind nicht nachzuweisen, die Hauptmenge von 5 bleibt unverändert. *N*-Methyl-anilin (14; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) ist Folgeprodukt des intermediär gebildeten Stannylamins 13, das nach Gl. (4) unter den Reaktionsbedingungen sofort weiterreagiert¹⁸). Eine Deutung der scheinbar geringen Reaktivität läßt sich aus den Ergebnissen bei den Aryltrialenen 6–12 ableiten, siehe unten.



14

1.3-Diphenyl-3-benzyl-triazen (6)

Die Umsetzung mit $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$ nimmt einen überraschenden Verlauf. Die erwartete $S_H2\alpha$ -Reaktion, Gl. (3), ist nur Nebenreaktion [9.6% Benzol und 9.7% *N*-Benzyl-anilin 14, entstanden nach Gl. (4)]. In weit größerem Umfang wird eine Benzylgruppe abgespalten, es entstehen 67% Toluol. Der hinterbliebene Diphenyl-triazenylrest wird als 1.3-Diphenyl-triäthylstannyl-triazen 15 (zur Struktur siehe Gl. (7)) vorgefunden, Gl. (5). Der Rest an 6 bleibt unverändert.



15

Die Identifizierung von **15** war anhand spektroskopischer Daten (siehe Versuchsteil) und eines Vergleichspräparates einwandfrei möglich. Luftfeuchtigkeit bewirkt Hydrolyse zu Stannoxan und Triazen. **15** sowie die weiter unten beschriebenen Trialkylstannyl-triazene **9–12** und **20** (siehe auch Tab. 2), sind die ersten Vertreter dieser Stoffklasse.

Es war nun zu klären, wie der Benzylrest aus **6** abgespalten wird. Toluol- und Stannyltriazin-Bildung sind von der eingesetzten Menge an Hydrid und AIBN abhängig. Dadurch war der radikalische Ablauf dieser Reaktion sichergestellt. Eine $S_{H2\alpha}$ -Reaktion, d. h. Angriff an N^3 unter Verdrängung eines Benzylradikals, wäre zunächst denkbar. Jedoch ist so nicht zu erklären, warum gerade die stabilere $N-C$ -Bindung bevorzugt gespalten wird und die schwächere $N-N$ -Bindung erhalten bleibt. Versuche, den Benzylrest aus Benzylanilin, Diphenylbenzylamin oder *N*-Benzyl-imidazol durch $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$ abzuspalten, hatten keinen Erfolg. Es findet also in diesen Fällen keine $S_{H2\alpha}$ -Reaktion statt.

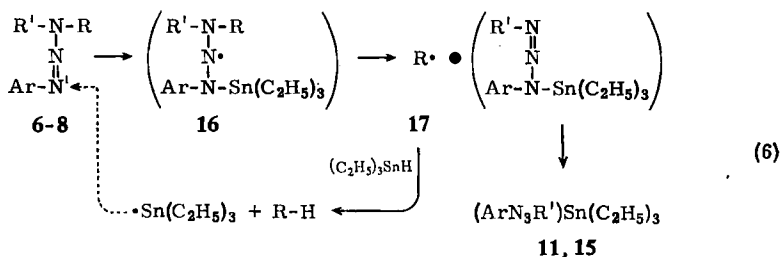
Alternativ zu N^3 bietet sich die Azodoppelbindung als Angriffsort für die Stannyltriazinradikale an. Insbesondere Untersuchungen mit **7** sollten hier Klarheit schaffen.

1.3-Diphenyl-3-triphenylmethyl-triazen (**7**)

Das Kalottenmodell zeigt, daß die Tritylgruppe den Aminstickstoff N^3 abschirmt. Ein Angriff von Stannyltriazinradikalen an dieser Stelle ist daher unwahrscheinlich, wenn nicht sogar unmöglich.

Dennoch werden in glatter, nahezu quantitativer Reaktion bei 60° 1.3-Diphenylstannyltriazin **15** und Triphenylmethan gebildet. (Der Zusatz von AIBN erübrigt sich, da **7** ($t_{1/2}$ ca. 30 Stdn. bei 60°) selbst Startradikale liefert.) Nur 7.5% Benzol resultieren aus einem Zerfall gemäß Gl. (1), der durch das Hydrid offenbar nicht induziert wird. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten entspricht etwa dem der Produkte.

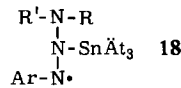
Diese Ergebnisse sprechen für folgenden Reaktionsverlauf, Gl. (6):



Angriff der Stannyltriazinradikale an der Azodoppelbindung in 1-Stellung führt zu **16**. Die Eliminierung des 3-ständigen Substituenten R (bei **7**: $R = \text{Trityl}$) als Radikal **17** ermöglicht die Bildung einer neuen Azodoppelbindung zwischen N^2 und N^3 . So entsteht das Stannyltriazin **15** (über dessen Struktur siehe Gl. (7)). Da es sich bei dieser 1.3-Verdrängung um eine azovinyloge Substitution handelt, bezeichnen wir sie als $S_{H2\gamma}$ -Reaktion^{19a}. **17** wird durch $(C_2H_5)_3SnH$ rasch zu RH abgefangen, das neue

^{19a}Kurzmitteilung: *J. Hollaender* und *W. P. Neumann*, *Angew. Chem.* **83**, 850 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 752 (1971).

Stannylnradikal setzt die Reaktionskette fort. Eine Addition der Stannylnradikale an N^2 zu **18** ist zwar denkbar, jedoch wegen der zur Weiterreaktion nötigen diradikalischen Zwischenstufe nicht plausibel.



Für das Auftreten der $S_H2\gamma$ -Reaktion muß offenbar ein Substituent an N^3 vorhanden sein, der als freies Radikal stabilisiert und deshalb leichter zu eliminieren ist, z. B. der Benzylrest in **6** oder der Tritylrest in **7**.

1-Phenyl-3.3-dibenzyl-triazen (**8**)

Zur weiteren Bestätigung dieser Aussage wurde **8** untersucht. Unter Standardbedingungen (wie bei **3**–**6**) reagiert es etwa zur Hälfte mit Stannylnradikalen zu 1-Phenyl-3-benzyl-triäthylstannyln-triazen (**11**) unter Verdrängung von Benzylradikalen **17**, die zu Toluol abgefangen werden (46%). Die $S_H2\gamma$ -Reaktion findet also statt, Gl. (6). Nur 6% Benzol (ArH) resultieren aus dem induzierten Zerfall nach Gl. (3). Die Restmenge von **8** bleibt unverändert.

Das Stannylntriazen **11** wurde durch seine IR- und NMR-Absorptionen (Tab. 2), sowie an Hand einer unabhängig dargestellten Probe identifiziert.

Trialkylstannyln-triazene (**9**–**12**, **15**)

Die hohe thermische Stabilität der Trialkylstannyln-triazene ist auffällig. So ist **15** etwa um 5 kcal/Mol stabiler als **5** oder **6** (Tab. 1) und sogar bei 150° i. Vak. unzersetzt destillierbar. Wir nehmen eine Stabilisierung durch Pentakoordination am Zinnatom an, siehe Gl. (7). Diese wird durch die NMR-Spektroskopie bestätigt und gleicht der bei anderen Stannylntriazenen bereits früher festgestellten^{20,21}, siehe Tab. 2.

Tab. 2. Kopplungskonstanten $J_{117,119Sn-CH_3}$ und $J_{117,119Sn-NCH}$ bei Sn–N-Verbindungen in Hz

Verbindung	$SnCH_3$		$SnNCH$	
	117	119	117	119
$(CH_3)_3Sn-N(CH_3)_2^a)$	47	49	39.2	41
$(CH_3)_3Sn-N(C_2H_5)_2^a)$	52.4	55	44	46.5
$(CH_3)_3Sn-N(C_6H_5)_2^b)$	54.5	57.5		—
$(CH_3)_2JSn(CH_3N_3CH_3)^c)$	68.6	71.7		15
$(CH_3)_2BrSn(CH_3N_3CH_3)^c)$	73	75.6		16.4
$(CH_3)_2Sn(CH_3N_3CH_3)_2^c)$	65	67.6		10.8
$(CH_3)_3Sn(C_6H_5N_3C_6H_5)$ 12	55.5	58		—
$(CH_3)_3Sn(C_6H_5N_3CH_3)$ 20	56.5	59		16.5
$(C_2H_5)_3Sn(C_6H_5N_3CH_3)$ 10	—	—		13.5
$(C_2H_5)_3Sn(C_6H_5N_3CH_2C_6H_5)$ 11	—	—		20.5
$(C_2H_5)_3Sn-N(CH_3)C_6H_5^b)$	—	—		25.0

a) s. l. c. 22).

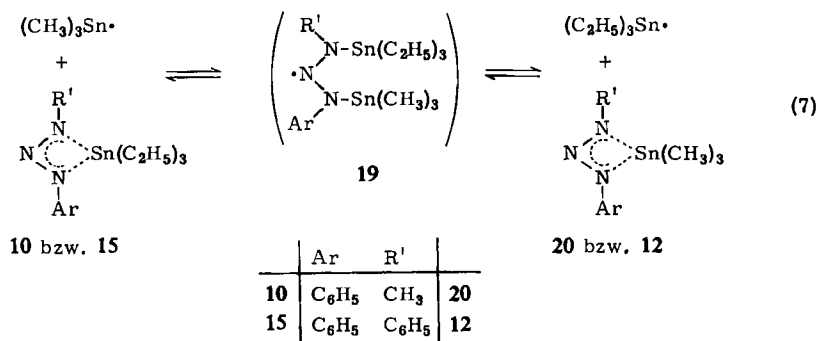
b) Darstellung nach l. c. 23).

c) s. l. c. 21).

20) F. E. Brinckmann und H. S. Haiss, Chem. and Ind. **1963**, 1124.

21) F. E. Brinckmann, H. S. Haiss und R. A. Robb, Inorg. Chem. **4**, 935 (1965).

Bei der Umsetzung von **9** mit $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$ entstehen nur geringe Mengen (ca. 2%) Benzol und Toluol aus der $S_{H2}\alpha$ -Reaktion (3). Formal ist keine weitere Umsetzung festzustellen. Sind jedoch die Stannylgruppen des Stannyltriazens und des eingesetzten Organozinnhydrids unterschiedlich, so ist eine glatte Austauschreaktion

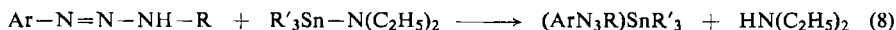


der Stannylgruppen zu bemerken, Gl. (7). Diese Reaktion wird durch Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) bei 28° oder Zusatz von AIBN bei 75–80° stark beschleunigt, verläuft also radikalisch. In den sich einstellenden Gleichgewichten sind die Triäthylstannyl-triazene **15** bzw. **10** gegenüber den Trimethylstannyl-Derivaten **12** bzw. **20** leicht begünstigt ($K = 1.04$ bis 1.10).

Mechanistisch besteht hierbei nicht nur eine Analogie zu den Ergebnissen mit **6–8** ($S_{H2}\gamma$ -Reaktion), sondern auch zu dem bekannten, radikalisch ablaufenden Stannyl-austausch bei Allylzinnverbindungen²⁴⁾. Gl. (7) ist daher über das Bis-stannyl-Addukt **19** zu formulieren.

Das Triazensystem verhält sich hier als Triaza-Analoges des Allylsystems. Die beschriebene $S_{H2}\gamma$ -Reaktion sollte also nicht nur beim Allylsystem selbst²⁴⁾, sondern auch bei anderen Allyl-Analogen möglich sein. Einige bekannte Allyl-Verdrängungsreaktionen^{24a)} gehören offensichtlich ebenfalls hierher.

Die benötigten Trialkylstannyl-triazene ließen sich leicht auf unabhängigem Wege darstellen, Gl. (8):



Beim 1-Phenyl-3-benzyl-triäthylstannyl-triazene (**11**) sind zwei $S_{H2}\gamma$ -Reaktionen nach Gl. (6) (Verdrängung der Benzyl- oder der Triäthylstannylgruppe) möglich. Während aus **6** und **8** noch ein relativ hoher Anteil der Benzylgruppen abgespalten wird, reagiert **11** mit $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$ nur unter Bildung von 1.5% Toluol; der Stannylaustausch, der hier zu einem identischen Produkt führt, ist offensichtlich bevorzugt. Der Anteil der $S_{H2}\alpha$ -Reaktion, Gl. (3), ist hier gering; es entstehen nur 7% Benzol (ArH).

²²⁾ J. Lorberth, J. organomet. Chem. **16**, 235 (1969).

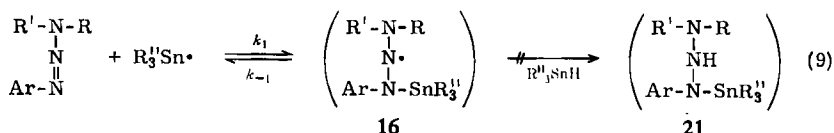
²³⁾ K. Jones und M. F. Lappert, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] **1**, 67 (1966).

²⁴⁾ H.-J. Albert, W. P. Neumann und H.-P. Ritter, Liebigs Ann. Chem. **737**, 152 (1970).

^{24a)} R. K. Freidlina, Adv. Free Radical Chem. **1**, 211 (1965), dort weitere Zitate.

Der glatte Verlauf der $S_H2\gamma$ -Reaktion bei 7 zeigt, daß der Tritylrest noch leichter als ein Stannyrest zu eliminieren ist.

Aus der bei 6–12 festgestellten hohen Reaktivität der Azodoppelbindung kann gefolgert werden, daß dort auch bei den anderen Triazenen (und wahrscheinlich den meisten Azoverbindungen) eine Addition der Stannyradikale stattfindet, Gl. (9):



Die Rückreaktion (k_{-1}) ist dann besonders begünstigt, wenn in 3-Stellung die Substituenten zu fest gebunden sind²⁵). Sie ist dann viel rascher als eine Abfangreaktion, denn Produkt 21 aus 16 tritt nicht auf. Die reversible Addition von Stannyradikalen an die Azodoppelbindung, Gl. (9), wäre damit analog wie bei mittelständigen C=C-Bindungen²⁶).

Herrn Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, und Herrn H. P. Ritter, Dortmund, danken wir für massenspektrometrische Analysen, Fräulein Chr. Tischer und Herrn Th. Ehegötz für experimentelle Mitarbeit, Frau E. Sauerwein und Frau A. Busch für IR-Analysen, Herrn M. A. Ardjmandian für NMR-Aufnahmen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Es wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Argon als Schutzgas gearbeitet. Bezüglich der Methodik sei auf frühere Mitteilungen dieser Reihe verwiesen⁵). Gasanalysen wurden massenspektrometrisch ausgeführt, kinetische Messungen (Bestimmung von $t_{1/2}$, k) anhand der N_2 -Entwicklung ($\log \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} / t$ -Diagramm). Massenspektrometrische Messungen wurden mit einem Gerät Varian-MAT, CH 5, ausgeführt.

Die Umsetzungen wurden in NS 14.5-Zweihalskölbchen, die über einen 10-cm-Intensivkühler mit einer Gasbürette verbunden waren, vorgenommen (magnetisches Rühren). Zur Thermostatisierung dienten Ultrathermostaten ($\pm 0,2^\circ$). Die Bestimmung von Benzol oder Toluol erfolgte — soweit nicht anders angegeben — kapillargaschromatographisch (50 m Polypropylenglykol, 140–150°, automatische Peakintegration). Bei Spontanzerfallreaktionen wurde von der Probe nach Reaktionsabschluß direkt eingespritzt, bei Versuchen mit Organozinnhydrid erfolgte zuvor Destillation (13–15, zuletzt 0.01 Torr) der flüchtigen Produkte, einschließlich Lösungsmittel und Hydrid, in eine Kühlfalle. Überschüssiges Hydrid wurde durch Dichloressigsäure zerstört (Titration)⁵), da es insbesondere die Toluolbestimmung störte. Die Analyse nichtflüchtiger Produkte (Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels) geschah meistens durch IR- und NMR-Spektroskopie (60 MHz) und wurde anhand von Vergleichssubstanzen überprüft (τ -Werte beziehen sich auf TMS). Den Ausbeuteangaben in % sind 100 Mol-% eingesetzten Triazens zugrundegelegt.

²⁵) Nach S. W. Benson, J. chem. Ed. **42**, 502 (1965), erfordert z. B. die Dissoziation einer Bindung X—CH₃ eine um etwa 16 kcal/Mol höhere Energie als bei X—Benzyl.

²⁶) H. G. Kuivila und R. Sommer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5616 (1967); siehe auch I. c.³).

Die *Aryltriazen* 1–8 wurden wie folgt dargestellt: 1 l. c.²⁷⁾, 2 l. c.²⁸⁾, 3, 4 und 8 l. c.²⁹⁾, 5 l. c.³⁰⁾, 6 l. c.³¹⁾, 7 l. c.³²⁾. Zur Darstellung der Stannyltriazene siehe weiter unten.

Spontanzerfall von 1: 1.21 g (4 mMol) 1 werden in 40 ccm Benzol bei 70° zersetzt. Beim Einengen der Lösung auf 10 ccm scheiden sich 0.26 g *Benzanilid* ab. Weitere 0.37 g (insgesamt 80% Ausb.) sowie 0.37 g *Biphenyl* (60%) sind gaschromatographisch (Chrom G 60/80 SE 30, 240°) in der Mutterlauge nachzuweisen.

Die Zersetzung von 0.3 g (1 mMol) 1 in 10 ccm Toluol bei 70° erfolgt in Gegenwart von 0.85 g (2 mMol) *Galvinoxyl* mit einer Halbwertszeit von 51 Min. (21.6 Nml (96.1%) N₂).

Umsetzung von 1 mit (C₂H₅)₃SnH: 0.6 g (2.0 mMol) 1 in 20 ccm Toluol werden mit 0.83 g (4 mMol) (C₂H₅)₃SnH bei 70° gerührt, es entstehen 45.1 Nml (101%) N₂ (t_{1/2} 15 Min.). Gleicher Ansatz mit 1.7 g (4 mMol) *Galvinoxyl* ergibt 44.5 Nml (99.5%) N₂ (t_{1/2} 24.5 Min.).

2.11 g (7.0 mMol) 1 und 5.8 g (28 mMol) des *Hydrids* in 65.5 ccm Toluol entwickeln bei 70° 158.9 Nml (101.3%) N₂ (t_{1/2} 5 Min.). 8 mMol Hydrid werden verbraucht. Der Reaktionsrückstand wird mit Petroläther aufgenommen und durch eine Argonfritte filtriert, es verbleiben 0.2 g (14.5%) *Benzanilid* (ein Parallelversuch liefert 7% *Benzanilid*). Das vom Petroläther befreite Filtrat ergibt bei Sdp._{0.001} 135° 2.25 g *N-Triäthylstannyl-benzanilid* (0.56 g Vorlauf ebenso, durch (C₂H₅)₆Sn₂ gering verunreinigt (IR), insgesamt also ca. 85%). In einem Analogversuch werden ca. 10 ccm Toluol vom Reaktionsgemisch über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert, es enthält 0.47 g (86%) *Benzol* (GC, Trikresylphosphat auf Chrom R 60/80, 107°).

Hydrolyse von N-Triäthylstannyl-benzanilid: 1.4 g davon werden an der Luft hydrolysiert. Nach Aufnahme mit Petroläther lassen sich 0.75 g (noch mit Stannoxan verunreinigt, IR) *Benzanilid* abfiltrieren, 0.65 g *Stannoxan* verbleiben nach Abziehen des Petroläthers.

Spontanzerfall von 2: 0.54 g (2 mMol) 2 werden bei 110° in 20 ccm *o*-Xylol zersetzt. 0.11 g (60%) *Toluol* werden gaschromatographisch (Reoplex 400, 110°) bestimmt. Beim Einengen der Lösung auf 2–3 ccm scheiden sich 0.2 g (65%) *Acet-p-toluidid* ab (IR).

Umsetzung von 2 mit (C₂H₅)₃SnH: 1.6 g (6 mMol) 2 und 5 g (24 mMol) *Hydrid* werden in 60 ccm *o*-Xylol bei 100° gerührt, wobei 135.4 Nml (101.6%) N₂ (t_{1/2} 7.5 Min.) und 0.53 g (95%) *Toluol* (SE 30, 80°) entstehen. Destillation des Rückstandes ergibt 2.0 g (94%) *N-Triäthylstannyl-acet-p-toluidid* (Sdp._{0.001} 97°), das an der Luft zu *Acet-p-toluidid* und *Stannoxan* (IR) hydrolysiert.

Umsetzung von 3 mit (C₂H₅)₃SnH/AIBN: 0.82 g (4.6 mMol) 3, 0.38 g (2.3 mMol) *AIBN* und 3.80 g (18.4 mMol) *Hydrid* reagieren in 11.5 ccm Cumol bei 80° 6 Stdn. (Mindestens 97% Zerfall von *AIBN*.) Es sind dann 122 mg (33.9%) *Benzol* entstanden. Das IR-Spektrum des Rückstandes weist keine NH-Absorption (die auf Hydrostannierung von 3 hindeuten würde) auf, es zeigt 3 unverändert neben *Hexaäthylstannan*. Gleiches ergibt die NMR-Aufnahme (in CCl₄): bei τ 6.1 ist nur das CH₂-Quartett von 3 zu finden.

Umsetzung von 4 mit (C₂H₅)₃SnH/AIBN: 0.39 g (2 mMol) 4, 0.16 g (1 mMol) *AIBN* und 1.66 g (8 mMol) *Hydrid* werden in 5 ccm Cumol 16 Stdn. gerührt (80°). Die *Benzol*-Ausbeute beträgt 140 mg (87.4%). Vergleichsversuche ohne *AIBN* liefern nur in Spuren (1%), mit *AIBN*,

27) W. Beckh und J. Tafel, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 4160 (1891).

28) H. Mehner, J. prakt. Chem. (2) 65, 424 (1901).

29) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 699, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

30) O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 235, 242 (1886).

31) L. Vignon und A. Simonet, Bull. Soc. chim. France III 33, 657 (1905).

32) W. Theilacker und E. Fintelmann, Chem. Ber. 91, 1597 (1958).

jedoch ohne Hydrid, kein Benzol. Rückstand zeigt noch geringe, charakteristische IR-Absorptionen von **4** bei 760, 1100 und 1260/cm, jedoch keine NH-Bande. NMR weist mit τ 6.0 (in CCl_4) nur auf unzersetztes **4**.

Spontanzerfall von 5: 0.90 g (4 mMol) **5** ergeben in 40 ccm Cumol (147.2°) 270 mg *Toluol* (73.4%). Der Rückstand wird in wenig CCl_4 NMR-spektroskopisch untersucht; zur Abschätzung der Produktverteilung diente die *p*- CH_3 -Absorption: bei τ 7.62 ca. 25% (Arylierungsprodukte des Cumols durch *p*-Tolylradikale). Außerdem sind entstanden: 2.2 mMol (55%) *Methylanilin* ($\text{N}-\text{CH}_3$: τ 7.30), 1.2 mMol (30%) *N-Cumyl-methylanilin* ($\text{N}-\text{CH}_3$: τ 7.32 und $\text{Cumyl}-\text{CH}_3$: τ 8.58³³) sowie 1.2 mMol (30%) *Bicumyl* (CH_3 : τ 8.80).

Benzol entsteht nicht, eine Methylgruppenwanderung am Triazensystem analog einer Acylverschiebung¹³) findet offenbar nicht statt.

Umsetzung von 5 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}/\text{AIBN}$: Zu 0.46 g (2 mMol) **5** und 0.16 g (1 mMol) *AIBN* in 5 ccm Cumol werden 1.66 g (8 mMol) *Hydrid* gegeben. Nach 16 Stdn. bei 80° haben sich 28 mg (15.1%) *Toluol* gebildet. Im NMR-Spektrum des Rückstandes (in CCl_4) ist neben unverändertem **5** ($\text{N}-\text{CH}_3$: τ 6.20 und *p*- CH_3 : τ = 7.50) nur *N-Methyl-anilin* ($\text{N}-\text{CH}_3$: τ 7.30) als Produkt aus **5** zu finden. Mit dem Bezugswert 85% verbliebenes **5** berechnet sich aus den Intensitäten die Ausbeute an *Methylanilin* zu 0.32 mMol (16%). Die IR-Aufnahme zeigt neben **5** bei 3420/cm eine schwache NH-Bande des Amins.

Spontanzerfall von 6: 236 mg *Benzol* (75.2%) sind nach der Zersetzung von 1.15 g (4 mMol) **6** in 40 ccm Cumol (136.8°) entstanden. Laut NMR-Spektrum haben etwa 20% der Stickstoffradikale zu *Benzalanilin* ($\text{N}=\text{CH}$: τ 1.5) reagiert, bei den verbleibenden 80% ist die $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppe erhalten (τ 5.75). Hiervon liegen 54% als *N-Benzyl-anilin* (NH : τ 6.3) vor. Restliche Absorption bei τ 5.75 steht mit einer *Cumyl-CH}_3*-Absorption bei τ 8.53 etwa im Verhältnis 1 : 3, kann also (wie beim Spontanzerfall von **5**) einem Kombinationsprodukt von *Cumylradikalen* mit *N-Benzyl-anilinradikalen* entstammen. *Bicumyl*, nach NMR zu ca. 27% gebildet, wurde aus einem Ansatz mit 2.56 g **6** in 19proz. Ausbeute (0.42 g) nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol gewonnen. Eine Benzylwanderung am Triazensystem von **6** läßt sich nicht feststellen. Sie war auch, nach dem negativen Befund bei 3-Phenyl-[1-*p*-chlor-phenyl]-benzyl-triazen³⁴), von vornherein unwahrscheinlich.

Umsetzung von 6 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}/\text{AIBN}$: 0.58 g (2 mMol) **6** in 5 ccm Cumol werden in Gegenwart von 0.16 g (1 mMol) *AIBN* und 1.66 g (8 mMol) *Hydrid* bei 80° 18 Stdn. erhitzt. Danach lassen sich 15 mg (9.6%) *Benzol* neben 123 mg (67%) *Toluol* nachweisen. Außer von unverändertem **6** ($\text{N}-\text{CH}_2$: τ 4.32) sind im NMR-Spektrum (in CCl_4) die Absorptionen von *N-Benzyl-anilin* zu finden, letzteres in 9.7proz. Ausbeute (Bezugswert 23.4% **6**). Bei τ 8.87 tritt die Äthyl-Absorption von 1,3-Diphenyl-triäthylstannyl-triazen (**15**) deutlich (im Hexäthyl-distannan-Multiplett) hervor. **15** zeigt charakteristische IR-Banden bei 1300 und 1405/cm.

Prüfung auf Radikalmechanismus bei der Toluolbildung aus 6: Zu 0.2 molaren Lösungen von **6** (4 oder 10 mMol) in Cumol werden $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ und *AIBN* in jeweils verschieden molaren Mengen zugesetzt. Nach 7.5 Stdn. bei 70° entstehen folgende Mengen an *Toluol*: nur 3% bei einem Molverh. **6**: *Hydrid*: *AIBN* = 1 : 4 : 0, 12% bei 1 : 4 : 0.1, 27.2% bei 1 : 4 : 0.2, kein *Toluol* bei 1 : 0 : 0.2 und 36.5% bei 1 : 6 : 0.2.

Spontanzerfall von 7: Die Zersetzung von 1.32 g (3 mMol) **7** in 30 ccm Cumol bei 100.1° liefert 183 mg (78.3%) *Benzol*. Das IR-Spektrum des Rückstandes zeigt die NH-Bande von *N-Trityl-anilin* bei 3410/cm, außerdem ist *Bicumyl* (laut NMR) ein Hauptprodukt. Eine 0.05 molare benzolische Lösung von **7** wird 5 Min. bei 80° gehalten, dann im ESR-Spektrometer

³³) S. F. Nelsen und D. H. Heath, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6452 (1969), dort weitere Zitate.

³⁴) W. P. Neumann, J. Hollaender und U. Pohl, unveröffentlicht.

(Varian E-6) bei 22° gemessen. Es wird ein breites 1 : 1 : 1-Triplett ($a = 9.7$ Gauss) beobachtet, das vom *N*-Phenyl-*N*-triphenylmethyl-aminyl stammen könnte. Längeres Erhitzen von **7** in Cumol über 100° ergibt ein anderes Signal, das dem einer schlecht aufgelösten Triphenylmethyl-Resonanz ähnelt.

Reaktion von 7 mit $(C_2H_5)_3SnH$: 0.88 g (2 mMol) **7** und 1.66 g (8 mMol) *Hydrid* werden in 20 ccm Cumol bei 60° gerührt. Nach etwa 5 Stdn. ist die zunächst farblose Lösung intensiv gelb geworden. Nur 2–3 Nml Gas entstehen. Die Aufarbeitung nach 25 Stdn. ergibt 12 mg (7.5%) *Benzol*. 2.3 mMol *Hydrid* wurden verbraucht. Das IR-Spektrum (Rückstand) zeigt ein 1 : 1-Gemisch aus **15** und *Triphenylmethan*.

Ein Ansatz mit 1.32 g (3 mMol) wird destilliert: 1.4 g Hauptfraktion (Sdp. 0.001 140–160°) enthält **15**, noch mit *Triphenylmethan* verunreinigt (IR); im Vorlauf (0.56 g) befindet sich neben wenig Hexaäthylidstannan und **15** die Hauptmenge *Triphenylmethan* (IR).

Umsetzung von 8 mit $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$: 0.69 (2 mMol) **8**, 0.16 g (1 mMol) *AIBN* und 1.66 g (8 mMol) *Hydrid* in 5 ccm Cumol reagieren bei 80° (18 Stdn.) zu 8 mg (6%) *Benzol* und 84 mg (45.8%) *Toluol*. Laut NMR-Analyse liegen im Rückstand neben unverändertem **8** (NCH_2 : τ 4.80; Bezugswert 49%) etwa 40% *1-Phenyl-3-benzyl-triäthylstannyl-triazen* (**11**) vor (NCH_2 : τ 4.73 mit $^{117,119}Sn$ -Satelliten). **11** zeigt charakteristisch intensive IR-Banden bei 1310 und 1395/cm.

Umsetzung von 9 mit $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$: 1.18 g (2.8 mMol) **9**, 0.23 g (1.4 mMol) *AIBN* und 2.36 g (11.4 mMol) *Hydrid* werden in 7.1 ccm Cumol 18 Stdn. (80°) erhitzt. *Benzol* und *Toluol* entstehen nur in Spuren (zus. ca. 2%). **9** bleibt praktisch unverändert (IR, NMR). Eine sehr geringe NH-Absorption bei 3300/cm (*1-Phenyl-3-p-tolyl-triazen*) weist auf wenig Hydrogenolyse von **9** durch das *Hydrid* hin, analog zu Gl. (4).

Stannyl-Austauschreaktionen

a) *1,3-Diphenyl-trimethylstannyl-triazen* (**12**) und $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$: 2.1 g (6 mMol) **12**, 0.05 g (0.3 mMol) *AIBN* und 2.28 g (12 mMol) *Hydrid* werden in 6 ccm Cumol 1 Stde. bei 80° gerührt. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung von $(CH_3)_3SnH$ und **15**. Die quantitative Auswertung an Hand der gut bestimmbaren Absorptionen von $(C_2H_5)_3SnH$ (H: τ 4.98), $(CH_3)_3SnH$ (H: τ 5.22 und CH_3 : τ 9.95) sowie **12** (CH_3 : τ 9.66) ergibt (übereinstimmend nach *Hydrid*- wie auch CH_3 -Verhältnis), daß 4.1 mMol (68.5%) $(CH_3)_3SnH$ (dementsprechend ebensoviel **15**) aus **12** entstanden sind.

b) **12** und $(C_2H_5)_3SnH$ (UV-Strahlung): 0.35 g (1 mMol) **12** und 0.41 g (2 mMol) *Hydrid* werden in einem Quarzkölbchen magnetisch gerührt. NMR-Kontrolle zeigt nur die Ausgangskomponenten, 24 Stdn. später aber Bildung von 6.1% $(CH_3)_3SnH$ an. Restliches Reaktionsgut wird 24 Stdn. mit UV-Licht (254 nm, 15 W Niederdrucklampe TNN 15/32 der Firma Hanau) bei 28° bestrahlt; es sind dann je 0.31 mMol (31%) $(CH_3)_3SnH$ und **15** entstanden.

c) *3-Methyl-1-phenyl-triäthylstannyl-triazen* (**10**) und $(CH_3)_3SnH/AIBN$: 0.3 ccm eines Gemisches von **10** und *Hydrid* (Molverh. 1 : 0.92) werden bei 75° im NMR-Spektrometer gemessen (Bereich τ 9.6 bis 10, alle 30 Sek.). Nach 5 Min. haben sich 9% *3-Methyl-1-phenyl-trimethylstannyl-triazen* (**20**) (CH_3-Sn : τ 9.74) gebildet. Dann werden 0.2 ccm *Benzol* mit ca. 10 mg *AIBN* zugegeben, es tritt deutlich schnellere Reaktion ein (Gleichgewicht nach ca. 30 Min.). Endwerte (relativ): 0.43 Mol **20**, 0.40 Mol $(CH_3)_3SnH$ und 0.48 Mol **10**. In einer Nebenreaktion (Hydrogenolyse von **10** bzw. **20** durch Organozinnhydrid) sind 0.09 Mol *3-Methyl-1-phenyl-triazen* (NH: τ 2.0) und *Distannan* entstanden.

d) *1-Phenyl-3-benzyl-triäthylstannyl-triazen* (**11**) und $(C_2H_5)_3SnH/AIBN$: 0.51 g (1.2 mMol) **11**, 0.1 g (0.6 mMol) *AIBN* und 1.03 g (5 mMol) *Hydrid* in 3 ccm Cumol ergeben nach 7 Stdn.

Reaktion bei 80° 6.5 mg (7%) Benzol und 1.5 mg (1.4%) Toluol. **11** ist scheinbar unverändert (IR, NMR) geblieben (Stannylaustausch führt hier zu identischem Produkt). Geringe Mengen 1-Phenyl-3-benzyl-triazene (ca. 5%) sind durch Hydrogenolyse entstanden, τ 4.90 (N-CH₂).

Darstellung von Trialkylstannyl-triazenen nach Gl. (8) (allgemeine Vorschrift): Gleichmolare Mengen Triazen und Trialkylstannyl-diäthylamin werden in einer kleinen Claisen-Destillationsapparat zur zusammengegeben (Schutzgas). Destillation des Reaktionsgemisches nach Absaugen des entstandenen Diäthylamins ergibt bei Sdp. 0.001 130–160° (von Triazensubstituenten abhängig) die Stannyltriazene als gelbe, ölige Flüssigkeit in 90–95proz. Ausb. Die Produkte sind frei von Ausgangs-Triazen (Abwesenheit von NH-Absorptionen im IR- und NMR-Spektrum). Versuche zur Elementaranalyse verliefen, wegen der dabei aufgetretenen Verpuffungen und wohl auch wegen des hohen Gehalts an Heteroelementen, unbefriedigend. Luftfeuchtigkeit hydrolysiert zu freiem Triazen und Stannoxan.

1-Phenyl-3-p-tolyl-triäthylstannyl-triazene (9): Sdp. 0.001 155–158°; NMR (CCl₄): m τ 2.4 bis 3.0 (9H), s 7.67 (3H), m 8.85 (15H); IR: 510, 665, 759, 820, 1175, 1302, 1397, 1425, 1506, 1597/cm; MS (16 eV) zeigt Molekülpeak (¹²⁰Sn) bei *m/e* 417 in 7% Intensität zu *m/e* 388 (417 minus C₂H₅).

1-Methyl-3-phenyl-triäthylstannyl-triazene (10): Sdp. 0.001 139–142°; NMR (CCl₄): m τ 2.4–2.9 (5H), s 6.58 (3H), m 8.9 (15H); IR: 520, 690, 760, 1248, 1322, 1385, 1420, 1485, 1598/cm; MS (16 eV) zeigt Molekülpeak (¹²⁰Sn) bei *m/e* 341 (3.5%), bei *m/e* 312 Fragment (341 minus C₂H₅).

1-Phenyl-3-benzyl-triäthylstannyl-triazene (11): Sdp. 0.001 157–160°; NMR (CCl₄): m τ 2.4 bis 3.0 (10H), s 4.73 (2H), m 8.85 (15H); IR: 515, 690, 758, 1180, 1285, 1310, 1395, 1483, 1595/cm; MS (16 eV) zeigt Molekülpeak (¹²⁰Sn) bei *m/e* 417 in 4.5% Intensität zu *m/e* 388 (417 minus C₂H₅); UV (in Cyclohexan): ϵ_{\max} 15300 bei 35800/cm (Schulter bei 33300/cm); gegenüber 1-Phenyl-3-benzyl-triazene zeigt **11** nur eine geringe bathochrome Verschiebung, die Absorption ist jedoch stark verbreitert.

1,3-Diphenyl-trimethylstannyl-triazene (12): Sdp. 0.001 142–145°; d_4^{20} 1.35; NMR (CCl₄): m τ 2.4–3.0 (10H), s 9.65 (9H); IR: 510, 541, 692, 762, 1180, 1300, 1405, 1484, 1597, 2915, 2990/cm; Mol.-Gew. ber. 360, gef. 383 (kryoskop. in Benzol).

1,3-Diphenyl-triäthylstannyl-triazene (15): Sdp. 0.001 151–153°; d_4^{20} 1.34; NMR (CCl₄): m τ 2.4–3.0 (10H), m 8.87 (15H); IR: 690, 761, 1180, 1300, 1405, 1484, 1597, 2865, 2945/cm.

1,3-Di-p-tolyl-triäthylstannyl-triazene: Sdp. 0.001 158–162°; NMR (CCl₄): m τ 2.4–3.0 (8H), s 7.67 (6H), m 8.85 (15H); IR: 511, 622, 666, 820, 1015, 1108, 1175, 1218, 1305, 1395, 1428, 1605, 2870, 2940/cm; MS (16 eV) zeigt Molekülpeak (¹²⁰Sn) bei *m/e* 431 in 7% Intensität zu *m/e* 402 (431 minus C₂H₅).

[445/71]