

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, XII¹⁾

Über die radikalische Substitution am Schwefel: Induzierter Zerfall von (Thio)Carbonyldisulfiden

Wilhelm P. Neumann²⁾* und Jürgen Schwindt³⁾

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

Eingegangen am 25. September 1974

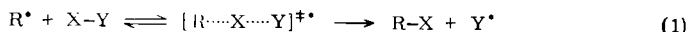
Dibenzoyl-, Diacetyl-, Bis(thiobenzoyl)disulfid (1, 2, 7) und Benzoyl(4-tolyl)disulfid (11) werden durch Hydride R_3SnH bei 60°C im Verhältnis zum Spontanzerfall etwa um den Faktor 10^3 rascher abgebaut. Produkte und Folgereaktionen werden sichergestellt. Es liegen jeweils S_H2 -Mechanismen mit Angriff von Stannyl-Radikalen am (acylseitigen) Schwefel vor. Bei 1, 2 und 11 ist $\Delta H_{spont.}^\ddagger = 35$ bzw. 34 ± 2 kcal/mol bei 150°C.

Reactions of Short-Life Radicals, XII¹⁾

Free Radical Substitution at the Sulfur Atom: The Induced Degradation of (Thio)Carbonyl Disulfides

Dibenzoyl, diacetyl, bis(thiobenzoyl) disulfide (1, 2, 7), and benzoyl 4-tolyl disulfide (11) are degraded by hydrides R_3SnH at 60°C about 10^3 times faster than in the spontaneous degradation. The products and following reactions have been established. In all cases, S_H2 mechanisms are found, with attack of stannyl radicals at the (acyl bound) sulfur atom. In the case of 1, 2, and 11, $\Delta H_{spont.}^\ddagger$ is 35 or 34 ± 2 kcal/mole at 150°C.

Der induzierte radikalische Zerfall von Diacylperoxiden^{4,5)} und Percarbonsäure-estern⁶⁾ enthält in der Regel als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine S_H2 -Reaktion (1).



¹⁾ XI. Mittel.: J. Hollaender, W. P. Neumann und Hch. Lind, Chem. Ber. 106, 2395 (1973), dort weitere Zitate.

²⁾ Teilweise Inhalt eines Hauptvortrages vor der Groupe d'études de la chimie organométallique (GECOM) der Société chimique de France, Aix-en-Provence, 19. 5. 73, sowie von Vorträgen an den Universitäten Bordeaux und Regensburg.

³⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1974.

⁴⁾ H. Wieland, T. Ploetz und H. Indest, Liebigs Ann. Chem. 532, 179 (1937); D. B. Denney und G. Feig, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5322 (1959); W. von E. Doering, K. Okamoto und H. Krauch, ebenda 82, 3579 (1960).

⁵⁾ K. Rübsamen, W. P. Neumann, Ra. Sommer und U. Frommer, Chem. Ber. 102, 1290 (1969), dort frühere Zitate.

⁶⁾ H.-J. Albert, W. P. Neumann und K. Schneider, Chem. Ber. 106, 411 (1973).

Dieser Typ wurde neuerdings häufiger gefunden⁷⁾; angreifbarer Molekülteil X können dabei neben sp- und sp²-hybridisierten C-Atomen Heteroatome mit verfügbaren Orbitalen, wie O und N sein. Als Abgangsgruppe kommt neben Acyloxy- und Alkoxy-Radikalen z. B. die Azogruppe in Frage¹⁾. Als angreifendes Radikal R bewährte sich, wegen seiner hohen Selektivität und guten Verknüpfungsfähigkeit mit π -Systemen und Heteroatomen, oft das Stannyl-Radikal R₃Sn[·].

Radikalische Substitutionen am Schwefel, für die Gl. (1) gelten sollte, sind bei Dialkyl- und Diaryldisulfiden bekannt⁷⁾. Wir untersuchten als andersartiges Beispiel Arylazo-thioäther⁸⁾, ($Y^* = Ar-N_2^+$).

Von Bedeutung erschien uns nun das Verhalten von Acyl-disulfiden, auch wegen ihrer technischen Verwendung und vermutlich durchwegs geringeren Dissoziationsenergie der S-S-Bindung. Über ihre Halbwertszeiten $t_{1/2}$ und Dissoziationsenergien ist wenig zu finden, daher ermittelten wir zunächst diese Größen für die uns interessierenden Beispiele. Als Reagenz R[·] in Gl. (1) wählten wir wiederum das Stannyl-Radikal wegen seiner bekannten Selektivität und guten Bindungsfähigkeit an Schwefel. Somit war eine klare Stoffbilanz als Grundlage aller weiteren Erörterungen zu erhoffen.

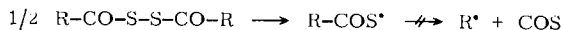
A. Dibenzoyl- (1) und Diacetyldisulfid (2)

Dibenzoyldisulfid (1) zerfällt schon bei 70°C, offenbar radikalisch, Styrol wird polymerisiert⁹⁾. Aus dilatometrischen Messungen schätzte man eine Halbwertszeit bei 70°C von etwa 3000 Jahren⁹⁾, die uns zu hoch erschien. Über den Spontanzerfall von Diacetyldisulfid (2) ist anscheinend, außer der Feststellung, daß es sich bei 93°C zersetzt^{10,11)} und dabei Thioessigsäure entstehe, nichts bekannt.

Nach verschiedenen experimentellen Schwierigkeiten (s. im exp. Teil. Die Halbwertszeiten konnten im Intervall von nur 10°C bestimmt werden) ermittelten wir für 1, 0,64 M in Biphenyl, bei 150°C $t_{1/2} = 17.0$ h, bei 160°C $t_{1/2} = 6.75$ h. Daraus folgt $\Delta H^* = 35 \pm 2$ kcal/mol. Es entstand keinerlei Gas (COS).

Ebenso fanden wir für 2, 0,64 M in Biphenyl, bei 140°C $t_{1/2} = 36$ h, bei 160°C $t_{1/2} = 4.50$ h. Daraus folgt $\Delta H^* = 34 \pm 2$ kcal/mol. Die Werte blieben gleich im Radikalfänger Cumol als Lösungsmittel, was meßbare Selbstinduzierung ausschließt. Produkte waren u. a. Thioessigsäure, jedoch nicht Methan, Äthan oder COS.

Dies unterscheidet 1 und 2 von Diacylperoxiden und deren ausgeprägter Selbstinduzierung¹²⁾: 1 und 2 bilden keine Radikale R[·] infolge der relativ großen Beständigkeit des Thioacyl-Radikals unter den Versuchsbedingungen. Ursache ist wohl der geringe Energiegewinn bei der Ausbildung der C=S-Gruppe (ca. -40 kcal/mol) im Verhältnis zur C=O-Gruppe (ca. -75 kcal/mol). Außerdem folgt die Inertheit von 1 und 2 gegenüber Radikalen aus dem Lösungsmittel unter diesen Bedingungen.



1: R = Ph

2: R = Me

⁷⁾ Übersicht: K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free-Radical Substitution Reactions, J. Wiley, New York 1971.

⁸⁾ W. P. Neumann, Hch. Lind und G. Alester, Chem. Ber. **101**, 2845 (1968).

⁹⁾ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Monatsh. Chem. **84**, 820 (1953); R. L. Frank, J. R. Blegen und A. Deutschmann, J. Polym. Sci. **3**, 58 (1948).

¹⁰⁾ A. Kekulé und E. Linnemann, Liebigs Ann. Chem. **123**, 278 (1862).

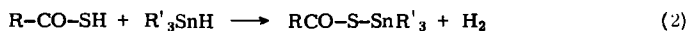
¹¹⁾ L. Field, W. S. Hanley und I. McVeigh, J. Org. Chem. **36**, 2735 (1971).

¹²⁾ Übersicht: W. A. Pryor, Free Radicals, Mc Graw-Hill Book Comp., New York 1966.

Setzen wir sorgfältig umkristallisierte Proben von **1** mit Me_3SnH in *n*-Octan oder Toluol um, so war bei 60°C $t_{1/2} \approx 3000$ min, mit Bu_3SnH bei 90°C 56 min¹³⁾. (Bemerkenswert ist, daß Handelspräparate schon bei 60°C nur 90–100 min ergeben.) Der Radikalfänger Galvinoxyl hemmt sehr stark: 20 Mol-% verhindern bei 90°C 4000 min lang jede meßbare Umsetzung. Offenbar liegt eine Radikalkettenreaktion vor, wobei Startradikale aus dem geringen Spontanzerfall von **1** stammen (oder, bei Handelspräparaten von **1**, aus Verunreinigungen). Folgerichtig beschleunigte der Radikalbildner AIBN schon in kleinen Mengen sehr stark, wobei $t_{1/2}$ bei 60°C von 3000 auf – je nach Mengenverhältnis **1**: R_3SnH : AIBN – etwa 40–50 min absinkt.

Eingehende kinetische Untersuchungen werden wegen ihrer allgemeineren Bedeutung für die Kenntnis schneller radikalischer Kettenreaktionen getrennt beschrieben¹⁶⁾. Hier kann deshalb auf Einzelangaben zur Katalyse und zur Kinetik verzichtet werden.

Als Produkte aus **1** und überschüssigem Bu_3SnH in *n*-Octan bei 90°C erhielten wir ausschließlich Thiobenzoesäure-*S*-tributylstannylester (**4a**) (2 mol) und Wasserstoff (1 mol). Analog war das Ergebnis mit Me_3SnH bei 60°C unter AIBN-Katalyse, nur daß dann zwischendurch freie Thiobenzoesäure (**3a**) nachgewiesen werden konnte, die langsam mit überschüssigem Hydrid zum Ester **4b** kondensierte; entsprechend Gl. (2) entsteht, wie prinzipiell zu erwarten¹⁵⁾ und unabhängig sichergestellt, die Verbindung **4** mit $t_{1/2} = 32$ min bei 90°C für **4a** ($\text{R}' = \text{Bu}$), ca. 2000 min bei 60°C für **4b** ($\text{R}' = \text{Me}$)¹³⁾.



3a: $\text{R} = \text{Ph}$

b: $\text{R} = \text{Me}$

4a: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Bu}$

b: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Me}$

c: $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$

Auch der Abbau von **2** wird durch Me_3SnH gegenüber dem Spontanzerfall drastisch beschleunigt: Nach ca. 30 min ist **2** bei 60°C im Gemisch verschwunden. Es entsteht Thioessigsäure-*S*-trimethylstannylester (**4c**) und freie Thioessigsäure (**3b**), die innerhalb 240 min ebenfalls zu **4c** reagiert, Gl. (2). AIBN (ca. 15 Mol-%) beschleunigt den Abbau weiterhin, selbst bei 50°C ist $t_{1/2}$ nur ca. 1 min.

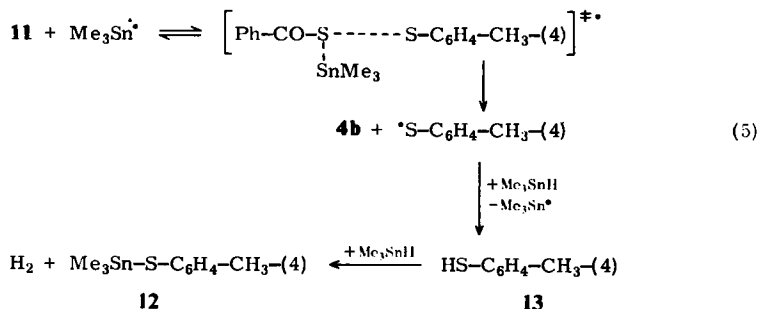
Das Geschehen läßt sich wie folgt deuten, Gl. (3): Startradikale aus dem Spontanzerfall von **1** bzw. **2** oder aus AIBN erzeugen aus $\text{R}'_3\text{SnH}$ durch H-Abstraktion Stannyl-Radikale, die in einer $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion das Disulfid **1** bzw. **2** zerlegen zum Stannylester **4** und einem Acylthio-Radikal **6**, das viel beständiger ist als ein analoges Acyloxy-Radikal RCO-O^\cdot (vgl. hierzu Lit.^{5,12)}. COS und Benzol (bei **1**) bzw. Methan (bei **2**), die bei β -Zerfall von **6** zu erwarten wären, sind nicht vorhanden. Dagegen wird **6** durch überschüssiges Hydrid vollständig zur Säure **3** abgefangen, die mit weiterem Hydrid gemäß Gl. (2) zu **4** reagiert.

¹³⁾ Aus den Angaben bei 60 und 90°C ist hier kein Temperatureffekt zu errechnen, da für verschiedene Hydride (hier Me_3SnH und Bu_3SnH) gleiche Reaktionsgeschwindigkeit nicht angenommen werden darf. So zeigt z. B. Dibenzoylperoxid bei 80°C mit 2 mol Me_3SnH in Benzol $t_{1/2} = 7-8$ min, unter sonst gleichen Bedingungen mit Bu_3SnH jedoch $t_{1/2} = 2$ bis 3 min¹⁴⁾. Ähnliches gilt für polare Reaktionen, z. B. mit H-aciden Verbindungen¹⁵⁾.

¹⁴⁾ W. P. Neumann und U. Frommer, unveröffentlicht; U. Frommer, Staatsexamensarbeit, Univ. Gießen 1968.

¹⁵⁾ Übersicht: W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin, J. Wiley, London 1970.

34 ± 2 kcal/mol. Doch wird **11** durch Me_3SnH schon bei 60°C rasch umgesetzt, rascher als z. B. **1**; $t_{1/2} = \text{ca. } 15\text{--}35$ min, abhängig vom Molverhältnis. Einzelheiten der Kinetik siehe Lit.¹⁶⁾. Die Reaktion ist radikalisch: Galvinoxyl (50 Mol-%) hemmt sie praktisch völlig, zumindest 160 min lang. AIBN (3 Mol-%) beschleunigt erheblich, selbst bei 50°C sinkt $t_{1/2}$ auf wenige min. Quantitativ entstehen rasch in einer Radikalketten-Reaktion, Gl. (5), der Ester **4b** und *p*-Thiokresol (**13**), das langsam (innerhalb ca. 36 h) zum 4-Tolylstannylsulfid **12** kondensiert. Dieses wurde zum Vergleich auf unabhängigem Wege dargestellt.



Das nucleophile Stannyl-Radikal greift also ausschließlich am acylseitigen, elektronenärmeren Schwefel der S-S-Brücke an, analog wie bei Perestern. Bei einem alkylseitigen Angriff müßte, bei großem Überschuß an R_3SnH , zunächst freie Säure **3a** und daraus mindestens teilweise nach Gl. (2) rascher H_2 entstehen. Die H_2 -Entwicklung in Gl. (5) entspricht jedoch der Umsetzung von **13**. – COS und Benzol, die bei einer Fragmentierung analog der bei Percarbonsäure-estern gefundenen⁶⁾ auftreten müßten, sind nicht vorhanden.

Wir danken Herrn *B. Niehues* für sorgfältige experimentelle Mitarbeit, verschiedenen Mitarbeitern des Instituts für Analysen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für eine Sachbeihilfe, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Chemikalien.

Experimenteller Teil

Luft und Feuchtigkeit waren auszuschließen, als Schutzgas diente Argon. Bezüglich Einzelheiten der präparativen und analytischen Methodik siehe frühere Mitteilungen. Halbwertszeiten wurden im Ultrathermostaten ermittelt. NMR-Daten erhielten wir, soweit nicht anders vermerkt, in CCl_4 .

Darstellung der Ausgangs- und Vergleichsverbindungen: **1** Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie und nach Lit.¹⁷⁾, **2**¹¹⁾ (jedoch schnelleres und ergiebigeres Arbeiten durch Ausfrieren bei -70°C), **7**¹⁸⁾.

Thiobenzoessäure-S-tributylstannylester (4a): 0.42 g (3.0 mmol) **3a** in 15 ml *n*-Octan werden bei 90°C mit 5.6 ml (21.0 mmol) Bu_3SnH versetzt. Nach 2 h sind 64 Nml (95%) H_2 entstanden (Gasburette, MS). Nach Abdestillieren von Octan und überschüss. Hydrid i. Vak. erhält man 1.22 g **4a**

¹⁷⁾ R. L. Frank und J. R. Blegen, *Org. Syn.*, Coll. Vol. 3, 116 (1967).

¹⁸⁾ J. Houben, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 39, 3219 (1906).

(95%), nach Aufnahmen in Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen i. Vak. rein, $n_D^{20} = 1.5533$, $\rho_{22} = 1.172$. — IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1630$, $\nu_{\text{Sn-S}} = 365 \text{ cm}^{-1}$. — MS: $m/e = 427 (\text{M}^+)$, $370 (\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6)$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{OSSn}$ (426.9) Ber. C 53.39 H 7.48 Gef. C 53.65 H 7.45

Bezweckt man lediglich die Darstellung, so genügt die stöchiometrische Menge Bu_3SnH bei entsprechend längerer Dauer.

Thiobenzoessäure-S-trimethylstannylester (4b)

a) Analog **4a**, jedoch mit Me_3SnH . Es entstehen quantitativ H_2 und **4b** als hellgelbes Öl, das erstarrt. — IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1630$, $\nu_{\text{Sn-S}} = 368 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$: $J(^{117}\text{Sn} - \text{C} - \text{H}) = 56$, $J(^{119}\text{Sn} - \text{C} - \text{H}) = 58 \text{ Hz}$.

b) Aus je 10 mmol **9** und Me_3SnCl in 25 ml Äther bei 20°C , zuletzt 2 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von NaCl , Waschen mit Wasser, Trocknen der Ätherphase (MgSO_4), Eindampfen, vorsichtigem Waschen mit Äther, Trocknen bei $20^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ farbloses Pulver, Schmp. 127°C . Keine Verunreinigung mittels NMR sichtbar. Weitere Reinigung gelang bisher nicht.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OSSn}$ (301.0) Ber. C 39.90 H 4.69 Gef. C 41.67 H 4.11

Spontanzerfall von 1: ESR-Messungen mittels *N-tert-Butyl-C-phenylnitron* („Spin-trap-Methode“¹⁹⁾) bei 80 und 100°C ergaben ein Signal, doch war die Auswertung wegen rascher Zersetzung des Produkts nicht möglich. Galvinoxyl wird entfärbt, aber mit nicht reproduzierbarer Geschwindigkeit. Selbstinduzierung kann nicht ausgeschlossen werden. 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazin versagte bei $80 - 110^\circ\text{C}$ (analog zu Lit.²⁰⁾, da sich das entstehende *Goldschmidtsche* Radikal zersetzte. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen scheiterten wegen ungenügender Trennung der verschwindenden und entstehenden Banden. Doch führte die Verfolgung von $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (IR) in **1** (Proben, in bestimmten Zeitabständen entnommen) bis $90 - 95\%$ Umsatz zum Ziel: 2.74 g (10.0 mmol) **1** in 15.4 g (100 mmol) reinem Biphenyl. Die Reaktion ist streng 1. Ordnung. Wiederholung der Meßreihen erbrachte das gleiche Ergebnis.

Spontanzerfall von 2: 2 Proben von je 40.3 mg (0.26 mmol) **2** wurden in je 7.70 g (50 mmol) Biphenyl gelöst und auf 140°C (bzw. 160°C) geheizt. In Abständen von meist $1 - 2 \text{ h}$ (bzw. 0.5 bis 1 h) wurde die Abnahme des CH_3 -Gruppensignals mittels $^1\text{H-NMR}$ ($\delta = 2.1 \text{ ppm}$) bei 90°C verfolgt. Wiederholung lieferte ein gleiches Ergebnis.

1 und Bu_3SnH : 0.720 g (2.70 mmol) **1** werden in 14 ml *n*-Octan bei 90°C mit 5.77 ml (21.7 mmol) Hydrid versetzt und gerührt. Verfolgung anhand der Gasentwicklung (Ende nach 4.5 h): Spuren an Butan, 61.9 ml (102%) H_2 (MS). **4a** wird isoliert, 1.20 g (94%), identisch mit dem oben erhaltenen Produkt. 2 analoge Ansätze lieferten das gleiche Ergebnis.

Thioessigsäure-S-trimethylstannylester (4c)

a) Je 3 mmol **3b** und Me_3SnH reagieren bei 60°C in Benzol quantitativ zu H_2 (GC, MS) und **4c**. Farblose Kristalle, Schmp. $53 - 54^\circ\text{C}$ (aus Petroläther).

b) Aus je 50 mmol Na-Thioacetat und Me_3SnCl in Äther, 1 h unter Rückfluß, analog **4b**. IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1625$, $\nu_{\text{Sn-S}} = 385 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$: $J(^{111}\text{Sn} - \text{C} - \text{H}) = 55$, $J(^{119}\text{Sn} - \text{C} - \text{H}) = 58 \text{ Hz}$. — MS: $m/e = 239 (\text{M}^+)$, $224 (\text{M}^+ - \text{CH}_3)$.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OSSn}$ (238.7) Ber. C 25.05 H 5.01 Gef. C 25.30 H 5.05

Dithiobenzoessäure-trimethylstannylester (8): Analog zu **4c**, jedoch mit Dithiobenzoessäure. Zähes gelbes Öl. Ebenso aus je 50 mmol Na-Dithiobenzoat und Me_3SnCl in 20 ml Äther, 1 h unter Rückfluß, analog **4b**. — $^1\text{H-NMR}$: $J(^{117}\text{Sn} - \text{C} - \text{H}) = 54$, $J(^{119}\text{Sn} - \text{C} - \text{H}) = 57 \text{ Hz}$. — MS: $m/e = 317 (\text{M}^+)$, $302 (\text{M}^+ - \text{CH}_3)$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Sn}$ (316.8) Ber. C 37.84 H 4.41 Gef. C 38.03 H 4.36

¹⁹⁾ E. G. Janzen, C. A. Evans und Y. Nishi, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8236 (1972).

²⁰⁾ F. Tudos und M. Azori, Acta Chim. Acad. Hung. **34**, 61 (1962) [C. A. **59**, 396 b (1963)].

2 und Me_3SnH : 0.312 g (2.08 mmol) **2** werden in 10 ml Benzol bei 60°C mit 1.23 ml (10.0 mmol) Hydrid versetzt und 4 h gerührt. Es entsteht H_2 , 44.1 Nml (1.97 mmol, 95%). Nach Eindampfen i. Vak. hinterbleibt ausschließlich **4c**, identisch mit dem Vergleichspräparat (Misch-Schmp.). Ein Parallelansatz bei 40°C wird laufend mittels NMR verfolgt. Schnell entsteht 50% **4c** neben Thioessigsäure (**3b**), die langsam ebenfalls **4c** bildet.

7 und Me_3SnH : 0.46 g (1.5 mmol) **7** in 15 ml Cyclohexan versetzt man bei 60°C mit 0.98 ml (8.0 mmol) Hydrid und rührt 7 h; es entstehen 32.9 Nml (1.47 mmol, 97%) H_2 , Spuren an CH_4 (GC) und ausschließlich **8**, identisch mit dem Vergleichspräparat, dargestellt analog zu Lit.²¹⁾

Benzoyl(4-tolyl)disulfid (11): Zu 16.0 g **9** in 100 ml Äther tropft man langsam bei 20°C 15.8 g (je 0.10 mol) **10** in 80 ml Äther, kocht nach Entfärbung 1 h unter Rückfluß, wäscht mit Wasser und wäbr. Hydrogencarbonatlösung, trennt die Ätherphase ab, trocknet (MgSO_4) und dampft i. Vak. ein. Es hinterbleiben farblose Kristalle, 24.2 g (93%), Schmp. 37–39°C (aus Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}_2$ (260.2) Ber. C 64.61 H 4.61 Gef. C 64.88 H 4.57

Spontanzerfall von 11: Zwei Proben von je 260.0 mg (1.0 mmol) **11** wurden in je 1.54 g (10.0 mmol) Biphenyl gelöst und auf 140°C (bzw. 160°C) geheizt. In Abständen von meist 1–2 h (bzw. 0.5–1 h) wurde die Abnahme des CH_3 -Gruppensignals mittels ^1H -NMR bei 90°C verfolgt. Ein gleiches Ergebnis erhielten wir bei Wiederholung der Versuche.

(Trimethylstannyl)(4-tolyl)sulfid (12): Zu 1.46 g (10.0 mmol) Na-*p*-Thiokresolat, suspendiert in 25 ml Äther, tropft man bei 20°C 1.80 g (9.5 mmol) Me_3SnCl in 20 ml Äther und rührt. NaCl und überschüss. Kresolat wäscht man mit Wasser aus, trocknet die Ätherphase (MgSO_4) und dampft i. Vak. ein. **12** hinterbleibt als helles Öl. – ^1H -NMR: $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ $\delta = -0.25$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.1 ppm; $J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 54$, $J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 57$ Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{SSn}$ (286.8) Ber. C 41.81 H 5.58 Gef. C 42.02 H 5.67

12 entsteht auch aus **13** und Me_3SnH (3.0 bzw. 9.0 mmol) in Benzol bei 60°C. Nach 36 h sind 65.0 Nml (2.9 mmol) H_2 entstanden. Das Präparat enthält etwas Distannan.

11 und Me_3SnH : 0.441 g (1.70 mmol) **11** werden in 8.5 ml Benzol mit 1.67 ml (13.6 mmol) Hydrid versetzt und bei 50°C gerührt. Eine Probe wird mittels ^1H -NMR beobachtet: **11** verschwindet rasch, gleichzeitig entstehen **4b** und **13** ($t_{1/2} = 27$ min), aber H_2 und **12** selbst nach 2 h nur in Spuren. Präparative Auftrennung der Produkte gelang nicht, auch bei einem analogen Ansatz. Vergleich der NMR-Spektren mit eingewogenen Testsubstanzen (Reinprodukte **4b**, **12** und **13**) und Gemischen hieraus ergab jedoch, daß 1.70 mmol **4b** und 1.70 mmol Gemisch aus **12** und **13** entstanden waren, mit wenig **12**. Längeres Erhitzen lieferte mehr **12** (auf Kosten von **13**) und entsprechend H_2 .

²¹⁾ M. Frankel, D. Gertner, D. Wagner und A. Zilkha, J. Organomet. Chem. 9, 83 (1967).