

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, XIII¹⁾

Über die radikalische Substitution am Schwefel: Thioverbindungen mit zwei verschiedenen reaktiven Heteroatomen

Wilhelm P. Neumann* und Jürgen Schwindt²⁾

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

Eingegangen am 25. September 1974

Tetramethylthiuramdisulfid (**1**), „Dixanthogen“ (**6**), Trithioperoxykohlen säure-*O*-äthylester-*SS-p*-tolylester (**8**) ($\Delta H_{\text{spont.}}^{\ddagger} = 32 \pm 2$ kcal/mol) und Toluolsulfensäure-äthylester (**12**) werden von Hydriden R_3SnH radikalisch abgebaut, sehr schnell im Vergleich zum Spontanzerfall. Produkte und Folgereaktionen werden sichergestellt. Primärreaktion ist hauptsächlich oder alleiniger Angriff von Stannyl-Radikalen am (acylseitigen) Schwefel ($S_{11}2$ -Reaktion). Diese reagieren nicht mit N in **1** und O in **12**, offenbar aber mit O in **8** und insbesondere im Dithiokohlensäure-*O*-äthylester-*S*-stannylester **5**, Zwischenprodukt aus **6** und **8**, unter Fragmentierung.

Reactions of Short-Life Radicals, XIII¹⁾

Free Radical Substitution at the Sulfur Atom: Thio Compounds Having Two Different Reactive Hetero Atoms

Tetramethylthiuram disulfide (**1**), „dixanthogene“ (**6**), trithioperoxycarbonic acid *O*-ethyl ester-*SS-p*-tolyl ester (**8**) ($\Delta H_{\text{spont.}}^{\ddagger} = 32 \pm 2$ kcal/mol) and toluenesulfenic acid ethyl ester (**12**) are degraded in a radical way by hydrides R_3SnH , working very quickly compared with the spontaneous degradation. Products and following reactions have been established. The only or main primary reaction is the attack of stannyl radicals at the (acyl bound) sulfur atom ($S_{11}2$ reaction). They do not react with N in **1** or O in **12**, but react with O in **8** and, rather strongly, in the *O*-ethyl *S*-stannyl dithiocarbonate **5**, intermediate from **6** and **8**, giving fragmentation.

Acyl-disulfide $RCO-SS-COR$, $RCS-SS-CSR$ und $RCO-SS-R'$ werden, wie wir an Beispielen zeigten, von Stannyl-Radikalen ausschließlich am (acylseitigen) Schwefel angegriffen¹⁾. Dies geschieht in Form einer $S_{11}2$ -Reaktion, das verdrängte Thiyl-Radikal stabilisiert sich in Folgereaktionen. Nun war es für uns von Interesse, die Konkurrenz des Schwefels mit anderen radikalisch angreifbaren Heteroatomen, z. B. Stickstoff³⁾ und Sauerstoff⁴⁾, um das Stannyl-Radikal zu untersuchen. Insbesondere war zu prüfen, ob neben der erwähnten $S_{11}2$ -Reaktion andere Umsetzungen, z. B. radikalische Fragmentierungen, auftreten.

¹⁾ XII. Mitteil.: W. P. Neumann und J. Schwindt, Chem. Ber. 108, 1339 (1975), vorstehend.

²⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1974.

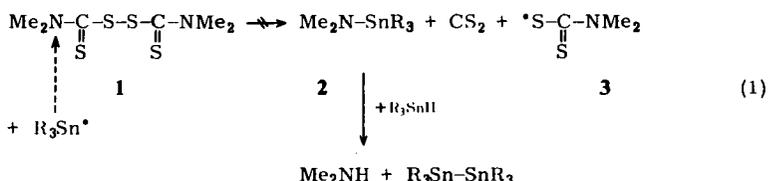
³⁾ J. Hollaender, W. P. Neumann und Hch. Lind, Chem. Ber. 106, 2395 (1973), dort frühere Zitate.

⁴⁾ K. Rübsamen, W. P. Neumann, Ra. Sommer und U. Frommer, Chem. Ber. 102, 1290 (1969), dort frühere Zitate.

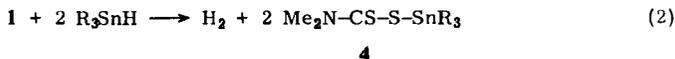
A. Tetramethylthiuramdisulfid (1)

Die niedrige Dissoziationsenergie von Thiuramdisulfiden, bei 1 31–32 kcal/mol⁵⁾, wird der guten Resonanzstabilisierung der entstehenden Radikale zugeschrieben⁶⁾. Wir wählten als Beispiel aus dieser Gruppe von Disulfiden 1 aus und fanden einen im Vergleich zum Spontanzerfall (bei 60°C $t_{1/2} \approx 5 \cdot 10^5$ bis 10^6 min) etwa 10^3 -fach beschleunigten Zerfall in Gegenwart von überschüssigem Me_3SnH , $t_{1/2}$ bei 60°C ≈ 660 min, von Bu_3SnH , bei 80°C = 13–35, bei 90°C 11 min, je nach Konzentrationsverhältnissen (zur Kinetik siehe Lit.⁷⁾). Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist radikalisch, wie aus der stark beschleunigenden Wirkung von AIBN bzw. der stark hemmenden von Galvinoxyl folgt. Grundsätzlich sind hier zwei Mechanismen zu erörtern.

Das Stannyl-Radikal könnte am Stickstoff (vgl. Lit.³⁾) unter Bildung von Stannylamin 2, CS_2 und einem Thiocarbamoylthiyl-Radikal 3 angreifen. Gl. (1). 2 sollte rasch mit weiterem Hydrid Dimethylamin und Distannan bilden. Diese Produkte werden jedoch, ebenso wie 2, nicht gefunden. Gl. (1) trifft also nicht zu.



Außer 1 mol Wasserstoff entsteht nur Dimethyldithiocarbamidsäure-stannylester 4 (2 mol pro mol 1). Der Angriff am Schwefel ist also wegen der im Vergleich zu $\text{Sn}-\text{N}$ weit energieärmeren $\text{Sn}-\text{S}$ -Bindung, wohl auch wegen der wenig ausgeprägten Neigung zur CS_2 -Bildung¹⁾, bevorzugt. Übergangszustand und Folgereaktionen dürften analog wie bei anderen Acyl-disulfiden¹⁾ zu formulieren sein. H_2 beweist das intermediäre Auftreten und die unter diesen Bedingungen hinreichende Lebensdauer freier Dimethyldithiocarbamidsäure aus dem Radikal 3 und Hydrid. Gl. (2) gibt die Bruttoreaktion wieder.



3 wird dabei so rasch abgefangen, daß sein an sich denkbarer Angriff auf 4 unter Verdrängung eines Radikals $\text{R}\cdot$ vom Zinn nicht meßbar auftritt.

B. Dithiobis(thioameisensäure)-O,O-diäthylester („Dixanthogen“) (6)

Über den Spontanzerfall von 6 ist offenbar nichts bekannt. Sein Abbau wird, wie bisher bei allen untersuchten Disulfiden, durch R_3SnH stark und auf radikalischem Wege beschleunigt. Bei 60°C fanden wir $t_{1/2}$ 20 min, nach Zugabe von AIBN nur 1–2 min, nach Zugabe von Galvinoxyl haben sich dagegen selbst nach 120 min nur 5–10% 6 umgesetzt.

⁵⁾ T. Ferington und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3215 (1958).

⁶⁾ W. Scheele, O. Lorenz und W. Dummer, Rubb. Chem. Techn. **29**, 15 (1956).

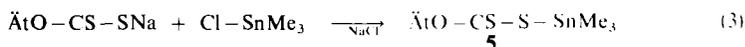
⁷⁾ M. Lehnig, J. Schwindt und W. P. Neumann, Chem. Ber. **108**, 1355 (1975), nachfolgend.

Die Produktanalyse, Tab. 1, zeigt klar und überraschend, daß hier mehrere Mechanismen miteinander konkurrieren, abhängig von der Hydrid-Konzentration. Der gesamte Schwefel wird als CS_2 wiedergefunden, woraus eine Fragmentierung von Zwischenprodukten folgt. Der zunächst zu erwartende Dithiokohlensäure-*O*-äthylester-*S*-stannylester **5** ist nicht vorhanden, doch folgt sein intermediäres Entstehen aus dem Auftreten von H_2 , Tab. 1. Das Thiyil-Radikal wird also zum Dithiokohlensäure-*O*-halbester **7** abgefangen, siehe Gl. (5). Dessen bekannter Zerfall (in hydroxylhaltigen Medien) zu Äthanol und CS_2 wird hier zurückgedrängt zugunsten der Kondensation zu **5**.

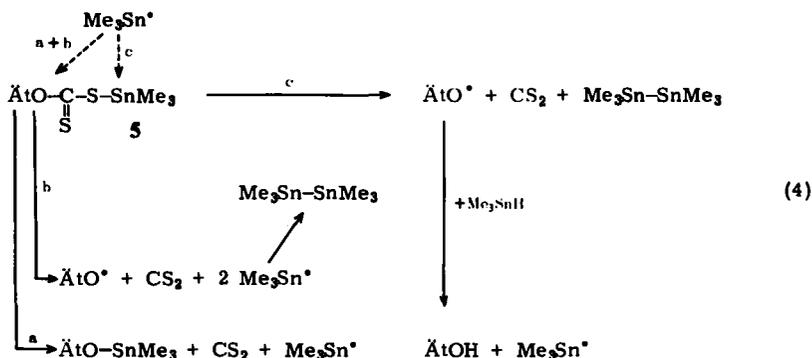
Tab. 1. Stoffbilanzen der Umsetzung von **5** bzw. **6** mit Me_3SnH , Molverhältnis 1 : 4 bzw. 1 : 4 und 1 : 16, 60°C, 5 h, in Toluol, Angaben in mol/mol **5** bzw. **6**

Produkte	Umsetzung von 6		Umsetzung von 5
	1 : 4	1 : 16	1 : 4
ÄtOH	0.97	0.72	0.27
ÄtOSnMe ₃	1.00	1.28	0.73
CS ₂	1.96	2.00	1.00
Me ₆ Sn ₂	0.24	0.50	0.26
H ₂	0.28	0.76	—
ÄtO—CS—S—SnMe ₃ (5)	0.00	0.00	0.00

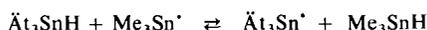
Wir stellten deshalb **5** auf unabhängigen Wege dar, Gl. (3), und fanden, daß diese Verbindung tatsächlich unter den Reaktionsbedingungen von Me_3SnH radikalisch zerlegt wird, und zwar etwa gleich schnell wie **6**. Tab. 1, letzte Spalte, enthält die Produktbilanz.



Deren Erklärung erscheint uns nur dann möglich, wenn **5** durch das Radikal $\text{Me}_3\text{Sn}^\cdot$ auf zwei verschiedene Weisen angegriffen werden kann, Gl. (4), jedesmal unter Fragmentierung des Restes.



Freie Äthoxy-Radikale geben unter den Reaktionsbedingungen Äthanol; die Tatsache, daß dieser Alkohol nur in untergeordnetem Maß entsteht, spricht dafür, daß ÄtOSnMe₃ als Primärprodukt auftritt, Weg a somit die Hauptreaktion darstellt. Bei der Umsetzung von **5** mit Ät₃SnH, analog zu Gl. (4), entsteht Me₃SnH (GC):



Ob **6** auch am O-Atom (Weg d) nennenswert angegriffen wird, ist noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls liefert die Produktbilanz, Tab. 1, hierfür keinen Beweis. Die Konkurrenz c/f wird, wie zu erwarten, durch die Konzentration des Fängers beeinflusst: Bei 4facher Hydridmenge entstehen nur 28% **5** auf dem Wege über **7**, bei 16facher aber 76%. — Polare Mechanismen können außer durch die genannten Katalyse- und Hemmwirkungen auch dadurch ausgeschlossen werden, daß bei Anwesenheit von Galvinoxyl keinerlei Äthanol entsteht, und daß das polare Lösungsmittel Isobutyronitril weder die Geschwindigkeit noch die Produktbilanz beeinflusst.

C. Trithioperoxykohlen säure-O-äthylester-SS-p-tolyester (8)

Nach dem unerwartet komplizierten Abbau des „Dixanthogens“ (**6**) erschien uns das Verhalten der entsprechenden „Perthio-perester“, z. B. **8**, aufschlußreich. Von diesem ist eine thermische cis-Eliminierung zu Äthylen, COS, Thiokresol und Schwefel bekannt¹⁰⁾, jedoch nicht deren Geschwindigkeit. Wir verfolgten deshalb die Abnahme des NMR-Signals der 4-Methylgruppe, 0.64 M in Biphenyl: $t_{1/2}$ bei 140°C = 48 h, bei 160°C = 8.0 h, daraus folgt $\Delta H^* = 32 \pm 2$ kcal/mol.

Me_3SnH führt zu einem viel schnelleren Abbau von **8**, eingeleitet wohl durch spurenweisen Spontanzerfall, $t_{1/2}$ bei 60°C = 18–20 min, bei 50°C = 39 min (gegenüber dem Spontanzerfall ist das eine Verkürzung um etwa $5 \cdot 10^4$). Der Radikalmechanismus folgt aus der Wirkung von AIBN, $t_{1/2}$ bei 60°C ca. 1–2 min, sowie von Galvinoxyl, das bei 60°C ca. 1500 min lang praktisch jegliche Abnahme von **8** verhinderte.

Tab. 2 bringt die Produktbilanz. Unterschiede im Hydrid-Überschuß wirken sich praktisch nicht aus, die Säure **7** kann also hier nicht Zwischenprodukt so wie im Falle von **6** sein (vgl. Tab. 1). Der zwischenzeitlich zu beobachtende, nach Gl. (4) wieder abgebaute Stannylester **5** muß also ausschließlich Primärprodukt des Angriffs eines Stannyl-Radikals auf **8** sein. H_2 entsteht langsam aus der Folgereaktion von rasch auftretendem Thiokresol **10** (¹H-NMR), wie wir durch getrennten Versuch sicherten, Gl. (7).

Tab. 2. Stoffbilanz der Umsetzung von **8** mit Me_3SnH , Molverhältnis 1 : 4 und 1 : 8, 60°C, 24 h, in Toluol, Angaben in mol/mol **8**

Produkte	1 : 4	1 : 8
ÄtOH	0.13	0.16
ÄtOSnMe ₃	0.87	0.84
CS ₂	0.96	0.98
Me ₆ Sn ₂	0.13	0.13
H ₂	0.98	1.00
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -S-SnMe ₃ (11)	0.99	1.00
ÄtO-CS-S-SnMe ₃ (5)	0.00	0.00

Interessant ist das Fehlen von COS (siehe Spontanzerfall); der gesamte Schwefel wird außer im Thiokresolat **11** in Form von CS₂ gefunden. Der Primärangriff findet also am acylseitigen S der Disulfidbrücke statt, siehe Gl. (6), Weg a. Auffällig ist der im Vergleich zur getrennten Umsetzung von **5**, Gl. (4), höhere Anteil an ÄtOSnMe₃ und der entspre-

¹⁰⁾ L. Tschugaeff, Ber. Deut. Chem. Ges. **32**, 3332 (1899); N. D. Sisoeva, Uspekhi Khimii **20**, 498 (1951).

Da kein Wasserstoff entsteht, siehe Tab. 3, kann nunmehr **11** nur Primärprodukt sein, und Gl. (8) gibt das Geschehen wieder.

Tab. 3. Stoffbilanz der Umsetzung von **12** mit Me_3SnH und AIBN, Molverhältnis 1 : 4 : 0.4, 60°C, 22 h, in Toluol, Angaben in mol/mol **12**

Produkte	
ÄtOH	0.75
ÄtOSnMe ₃	0.00
Me ₆ Sn ₂	Spuren
H ₂	0.00
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -S-SnMe ₃ (11)	0.78

Interessant ist, daß hier (wie übrigens z. B. auch bei Percarbonsäure-estern¹²⁾ nicht die Stabilität des entstehenden Radikals entscheidend für den Ablauf ist; statt des Arylthio- entsteht das energiereichere Äthoxy-Radikal. Da zudem $D_{\text{Sn-O}}$ und $D_{\text{Sn-S}}$ als praktisch gleich angegeben werden⁸⁾ (ein endgültiger Beweis steht allerdings noch aus), muß zunächst eine kinetische Kontrolle der Umsetzung (8) angenommen werden: Die geringere Elektronendichte – R_3Sn^+ ist nucleophil⁹⁾ – und die leichtere Verfügbarkeit von d-Orbitalen am Schwefel begünstigen die Ausbildung des Übergangszustandes an diesem Molekülteil.

Für die sorgfältige experimentelle Mitarbeit sind wir Fräulein G. Dix, für Analysen verschiedenen Mitarbeitern des Instituts, für eine Sachbeihilfe der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für freundliche Auskünfte und Chemikalien der *Bayer A. G.*, Leverkusen, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* sehr dankbar.

Experimenteller Teil

Bezüglich Einzelheiten der präparativen und analytischen Methodik siehe frühere Mitteilungen¹¹.

Darstellung der Ausgangs- und Vergleichsverbindungen: **1** Handelsprodukt der Bayer A. G., Reinigung nach Lit.¹³⁾, **6**¹⁴⁾, **8**¹⁵⁾, **11**¹⁶⁾, **12**¹⁷⁾.

1 und Bu_3SnH : 0.725 g (3.00 mmol) werden in 9.5 ml Toluol bei 90°C mit 1.70 ml (6.4 mmol) Hydrid versetzt. Nach ca. 2 h sind 67.9 Nml (95%) H₂ entstanden (Parallelansatz: 96%, H₂, <1% Butan). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. in eine Kühlfalle (GC: Kein CS₂, Me₂NH) hinterbleibt quantitativ **4** (R = Bu) als hellgelbes Öl. $n_D^{20} = 1.5519$, $\rho_{20} = 1.066$. Weitere Produkte

¹²⁾ H.-J. Albert, W. P. Neumann und K. Schneider, Chem. Ber. **106**, 411 (1973).

¹³⁾ Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 853, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁴⁾ C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H. (Erf. A. Rothmann und H. Stein), D. R. P. 431 752 (29. 1. 1924), C. **1926**, 1460.

¹⁵⁾ J. Tsurugi und H. Fukuda, Rubb. Chem. Techn. **31**, 788 (1958).

¹⁶⁾ E. W. Abel und D. B. Brady, J. Chem. Soc. **1965**, 1192.

¹⁷⁾ H. Lecher, F. Holschneider, W. Speer, K. Köberle und P. Stöcklin, Ber. Deut. Chem. Ges. **58**, 409 (1925).

sind nicht vorhanden (mitunter: Spur Distannan). — IR: ν_{C-S} 1250, ν_{Sn-S} 383 cm^{-1} . — MS: $m/e = 410$ (M^+), 353 ($M^+ - C_4H_9$).

$C_{15}H_{33}NS_2Sn$ (409.9) Ber. C 43.95 H 8.06 Gef. C 44.36 H 8.24

Zusatz von wenig AIBN beschleunigt das Verschwinden von **1** sehr (NMR), nicht jedoch die H_2 -Entwicklung.

1 und Me_3SnH : 0.725 g (3.00 mmol) werden in 16 ml Benzol bei 60°C mit 1.2 ml (9.8 mmol) Hydrid 15 h gerührt. Nach Entfernen von Lösungsmittel und Hydridüberschuß (kein CS_2 , Me_2NH , **2**) bleibt quantitativ **4** ($R = Me$) als Feststoff zurück, Schmp. 57–60°C (aus Petroläther). Weitere Produkte sind nicht vorhanden. — IR: ν_{C-S} 1250, ν_{Sn-S} 385 cm^{-1} . — NMR: $J(^{117}Sn - C - H) = 55$, $J(^{119}Sn - C - H) = 57.5$ Hz. — MS: $m/e = 285$ (M^+), 269 ($M^+ - CH_3$), 88 ($Me_2N^+ = C = S$).

$C_6H_{15}NS_2Sn$ (283.8) Ber. C 25.35 H 5.27 Gef. C 25.83 H 4.97

In einem analogen Ansatz, Molverhältnis jedoch 1 : 4, wird mittels 1H -NMR $t_{1/2} = 660$ min ermittelt. Analog, jedoch mit AIBN, Molverhältnis 1 : 8 : 0.2, erhält man $t_{1/2} = 8$ min. Setzt man statt AIBN Galvinoxyl ein, so wird $t_{1/2}$ 650 min.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-trimethylstannylester (5): Zu 7.2 g (50 mmol) Natrium-O-äthylthiocarbonat („Na-Xanthogenat“) in 35 ml Toluol tropft man bei 20°C 10.0 g (50 mmol) Me_3SnCl in 15 ml Toluol, rührt 1 h bei 50°C, wäscht das entstandene NaCl mit Wasser aus, trocknet ($MgSO_4$), vertreibt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt das hinterbleibende Öl in Äther auf, wäscht wieder mit Wasser, trocknet und dampft i. Vak. ein. Öl, das beim Trocknen, 20°C/0.1 Torr, erstarrt. Schmp. 39°C. — 1H -NMR (Toluol): $(CH_3)_3Sn$ $\delta = 0.45$ ppm, CH_3CH_2 1–1.3 (t), CH_3CH_2 4.2–4.6 (q), Integration 9 : 3 : 2.

$C_6H_{14}OS_2Sn$ (285.0) Ber. C 25.28 H 4.95 Gef. C 25.91 H 5.52

5 und Me_3SnH : 1.26 g (4.4 mmol) werden in 10 ml Toluol bei 60°C mit 2.17 ml (17.6 mmol) Hydrid versetzt. Nach 5 h ist **5** ohne Gasentwicklung verschwunden. Produktbestimmung (Ergebnis siehe Tab. 1): Äthanol (IR) 1.18, $\dot{A}tOSnMe_3$ (NMR) 3.32, CS_2 (GC) 4.4, Me_6Sn_2 (GC und NMR) 1.14 mmol. — Verfolgung eines analogen Ansatzes, Molverhältnis jedoch 1 : 1, mittels NMR zeigte Abnahme von **5** (Me_3Sn , CH_2 des $\dot{A}tO$ -Restes) gleichzeitig mit Zunahme des Alkoxids. Umsatz nach 3 h: 80%. — 10 Mol-% Galvinoxyl bewirken, daß nach 6 h noch 80% **5** vorhanden sind, 10 Mol-% AIBN beenden die Umsetzung bereits nach 30 min.

6 und Me_3SnH : 0.605 g (2.50 mmol) werden mit 1.23 ml (10.0 mmol) (bzw. 4.92 ml, 40.0 mmol) Hydrid in 7.5 ml Toluol bei 60°C 5 h gerührt. Produktbestimmung (Ergebnis siehe Tab. 1): Äthanol (IR) 2.42 (1.80), $\dot{A}tOSnMe_3$ (NMR, Zusprietzmethode) 2.50 (3.20), CS_2 (GC) 4.9 (5.0), Me_6Sn_2 (NMR, Zusprietzmethode) 0.48 (0.91), H_2 (MS) 0.70 (1.90), **6** (NMR) (0.00) mmol. — 1H -NMR (Toluol) von $\dot{A}tOSnMe_3$: $J(^{117}Sn - C - H) = 54.5$, $J(^{119}Sn - C - H) = 58$ Hz; $(CH_3)_3Sn$ $\delta = 0.355$ ppm, CH_3CH_2 1.2–1.5 (t), CH_3CH_2 3.8–4.1 (q), Integration 9 : 3 : 2.

Verfolgung eines gleichartigen Ansatzes, Molverhältnis 1 : 8, jedoch mit 100 Mol-% Galvinoxyl, zeigt nach 2 h nur 5–10% Umsatz. 100 Mol-% AIBN bewirken dagegen nach 1–2 min Bildung von 40–50% **5** und 30% $\dot{A}tOSnMe_3$. Dieses erreicht nach weiteren 3–4 min seinen Endwert, **5** und **6** sind verschwunden.

8 und Me_3SnH : 1.23 g (5.0 mmol) und 2.46 ml (20.0 mmol) Hydrid werden in 7.5 ml Toluol 24 h bei 60°C gerührt. Innerhalb weniger h bilden sich **10** und $\dot{A}tOSnMe_3$, intermediär (NMR) auch **5**. Langsam entstehen **11** und H_2 , 98.5% (Parallelversuch 100). Auftrennung des Gemisches mittels Destillation i. Vak. oder GC war wegen Zersetzung nicht möglich. Deshalb wurden Produkte spektroskopisch (NMR, IR siehe oben) durch Vergleich mit Testgemischen bestimmt, CS_2 mittels GC (Ergebnis siehe Tab. 2). — 1H -NMR (Toluol) von **11**: $J(^{117}Sn - C - H) = 54$, $J(^{119}Sn - C - H) = 57$ Hz, $(CH_3)_3Sn$ $\delta = 0.25$ ppm, $CH_3C_6H_4$ 2.1. — Ein gleichartiger Ansatz im Molverhältnis

1:8 lieferte praktisch dasselbe Ergebnis, siehe Tab. 2. — Zusatz von 100 Mol-% Galvinoxyl verlangsamt das Verschwinden von **8** etwa 100fach, 100 Mol-% AIBN führen dagegen zu $t_{1/2} = 2-3$ min.

12 und Me_3SnH : 0.429 g (2.90 mmol) und 1.43 ml (11.6 mmol) Hydrid heizt man mit 0.209 g (1.27 mmol) AIBN in 15 ml Toluol 22 h auf 60°C. Im Gas (N_2 aus AIBN) ist keinerlei H_2 (GC), **10** und ÄtOSnMe_3 sind abwesend. **11** wurde mittels NMR, Äthanol mittels IR bestimmt. Ergebnis siehe Tab. 3. Weitere Produkte sind, außer Spuren an Distannan, nicht vorhanden. — Ein gleichartiger Ansatz, jedoch ohne AIBN, enthält auch nach 17 h nur unveränderte Ausgangsprodukte.

[382/74]