

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, XIII<sup>1)</sup>

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

Wilhelm P. Neumann\* und Jürgen Schwindt<sup>2)</sup>

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, XIII<sup>1)</sup>

#### 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 angegriffen<sup>1)</sup>. 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. Stickstoff<sup>3)</sup> und Sauerstoff<sup>4)</sup>, 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.

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

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1974.

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

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

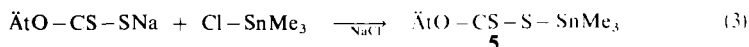


Die Produktanalyse, Tab. 1, zeigt klar und überraschend, daß hier mehrere Mechanismen miteinander konkurrieren, abhängig von der Hydrid-Konzentration. Der gesamte Schwefel wird als  $\text{CS}_2$  wiedergefunden, woraus eine Fragmentierung von Zwischenprodukten folgt. Der zunächst zu erwartende Dithiokohlensäure-*O*-äthylester-*S*-stannylester **5** ist nicht vorhanden, doch folgt sein intermediäres Entstehen aus dem Auftreten von  $\text{H}_2$ , 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  $\text{CS}_2$  wird hier zurückgedrängt zugunsten der Kondensation zu **5**.

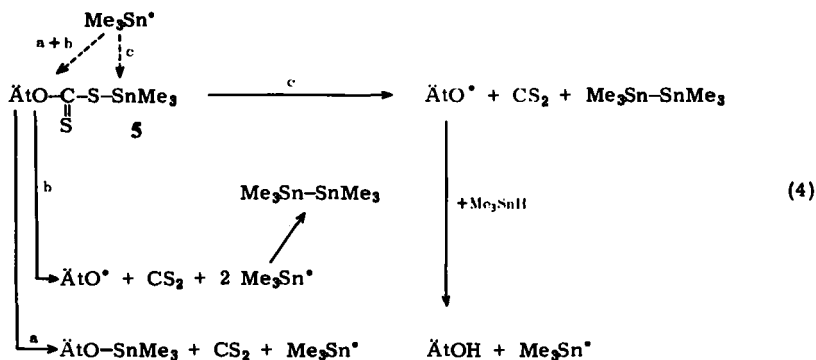
Tab. 1. Stoffbilanzen der Umsetzung von **5** bzw. **6** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$ , Molverhältnis 1 : 4 bzw. 1 : 4 und 1 : 16, 60°C, 5 h, in Toluol, Angaben in mol/mol **5** bzw. **6**

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

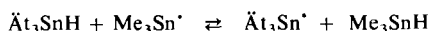
Wir stellten deshalb **5** auf unabhängigen Wege dar, Gl. (3), und fanden, daß diese Verbindung tatsächlich unter den Reaktionsbedingungen von  $\text{Me}_3\text{SnH}$  radikalisch zerlegt wird, und zwar etwa gleich schnell wie **6**. Tab. 1, letzte Spalte, enthält die Produktbilanz.



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 ÄtOSnMe<sub>3</sub> als Primärprodukt auftritt, Weg a somit die Hauptreaktion darstellt. Bei der Umsetzung von **5** mit Ät<sub>3</sub>SnH, analog zu Gl. (4), entsteht Me<sub>3</sub>SnH (GC):

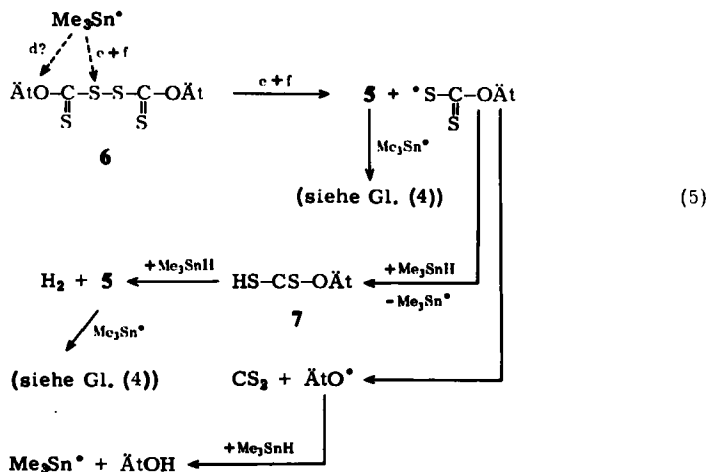


Die Bildung der Äthoxy-Radikale läßt sich noch nicht befriedigend deuten. Die Ursache könnte eine durch  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Radikale katalysierte Fragmentierung sein, Weg b in Gl. (4). Distannan würde dann durch Rekombination als Folgeprodukt auftreten. Andererseits ist Weg c, also ein Angriff am Sn-Atom in **5** unter Distannanbildung und Fragmentierung, zu erörtern.

Unbefriedigend ist Weg c in energetischer Hinsicht: Die stabile Sn-S-Bindung ( $D \approx 83 \text{ kcal/mol}^8$ ) in **5** wird zugunsten der schwächeren Sn-Sn-Bindung ( $D \approx 50 \text{ kcal/mol}^9$ ) aufgegeben. Zwar könnte die im Übergangszustand fortgeschrittene Ausbildung von  $\text{CS}_2$  ( $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindungsenergie  $\approx 40 \text{ kcal/mol}$ ) fördernd mitwirken. Dabei muß aber die Dissoziationsenergie der stabilen C-O-Bindung ( $D \approx 79 \text{ kcal/mol}$ ) in **5** voll aufgebracht werden. Insgesamt sollte Weg c mit etwa  $70 \text{ kcal/mol}$  endotherm sein, was außerhalb der Realisierbarkeit liegt. Dieses Problem wird weiter untersucht.

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen der Hauptreaktion a von **5** und dem Verhalten von **1**, bei dem ein analoger Angriff am N nicht beobachtet wird, obwohl jeweils  $\text{CS}_2$  entstehen müßte und beide Male eine günstige Abgangsgruppe vorhanden ist, nämlich  $\text{Me}_3\text{Sn}^\cdot$  in **5** und das als recht stabil gefundene Radikal **3** in **1**. Ursache dürfte sein, daß bei **5**, Weg a, die starke Bindung des angreifenden Radikals zum O im Übergangszustand weitgehend ausgebildet ist und zur Aktivierungsenergie der Fragmentierung des Restmoleküls beiträgt, während die weit schwächere Sn-N-Bindung im Falle von **1** ( $\approx 45 \text{ kcal/mol}$ ) hierzu nicht ausreicht.

Nachdem wir die Eigenschaften von **5** kannten, war dieses auch im Reaktionsgemisch aus **6** und  $\text{R}_3\text{SnH}$  mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachzuweisen: Seine Menge steigt rasch an, erreicht nach 20 min mit etwa 15%, ein Maximum, um dann wieder abzunehmen und nach 50 min die Nachweisgrenze zu unterschreiten. Wie zu erwarten, überwiegt dann der Abbau gemäß Gl. (4) gegenüber der Neubildung. Das Alkoxid nimmt zuerst langsam, dann schneller zu. Diese Ergebnisse und die Abhängigkeit der Produktbilanz von der Hydridkonzentration ermöglichen es nun, das Geschehen im Falle von **6** durch Gl. (5) wiederzugeben:



<sup>8)</sup> J. L. Brokenshire und K. U. Ingold, *Int. J. Chem. Kinet.* 3, 343 (1971).

<sup>9)</sup> Übersicht: W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967; *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley, London 1970.

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 bekannt<sup>10)</sup>, 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.

$\text{Me}_3\text{SnH}$  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.  $\text{H}_2$  entsteht langsam aus der Folgereaktion von rasch auftretendem Thiokresol **10** (<sup>1</sup>H-NMR), wie wir durch getrennten Versuch sicherten, Gl. (7).

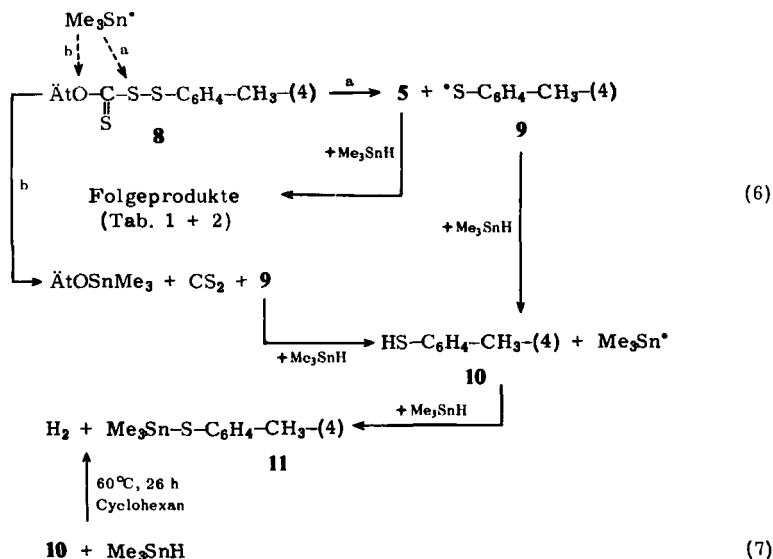
Tab. 2. Stoffbilanz der Umsetzung von **8** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$ , Molverhältnis 1 : 4 und 1 : 8, 60°C, 24 h, in Toluol, Angaben in mol/mol **8**

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

Interessant ist das Fehlen von COS (siehe Spontanzerfall); der gesamte Schwefel wird außer im Thiokresolat **11** in Form von CS<sub>2</sub> 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 ÄtOSnMe<sub>3</sub> und der entspre-

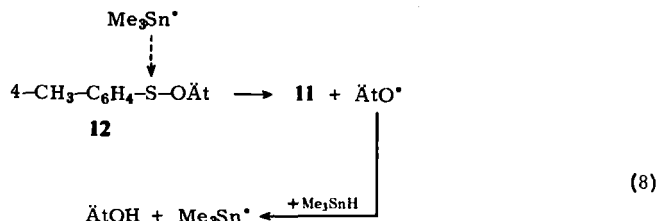
<sup>10)</sup> L. Tschugaeff, Ber. Deut. Chem. Ges. **32**, 3332 (1899); N. D. Sisoeva, Uspekhi Khimii **20**, 498 (1951).

chend geringere an Äthanol und Distannan, vgl. Tab. 2 und 1. Dies legt einen Angriff am O-Atom in geringem Umfange (ca. 11%) nahe, Weg b in Gl. (6).

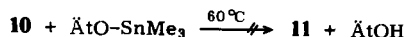


#### D. Toluolsulfensäure-äthylester (12)

Zum Abschluß dieser Untersuchungsreihe tauschten wir die S-S- gegen die S-O-Brücke aus und prüften, ob an dieser ein radikalischer Angriff möglich sei. Wir setzten 12 ein, bei dem außerdem die Aktivierung infolge Elektronenabzugs durch eine benachbarte (Thio)Acylgruppe wegfällt. Dies sollte, ähnlich wie beim Übergang von Acyl- zu Alkylperoxiden<sup>11)</sup>, den Abbau durch S<sub>H</sub>2-Reaktion erschweren.



Wie erwartet, reagiert 12 mit Me<sub>3</sub>SnH bei 60°C auch nach mehreren Stunden nicht meßbar. Jedoch liefern 20 Mol-% AIBN genügend aktive Stannyl-Radikale, in wenigen Stunden ist dann 12 verschwunden. Als Hauptprodukte, siehe Tab. 3, finden wir 11 und Äthanol (ferner mehrere nicht aufgeklärte Nebenprodukte). Ob sie primär entstehen oder etwa aus zunächst vorhandenem Thiokresol und Stannylalkoxid, prüften wir unabhängig. Entgegen der Erwartung<sup>9)</sup> sind diese bei 60°C stundenlang nebeneinander beständig:



<sup>11)</sup> Übersicht: K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free Radical Substitution Reactions, J. Wiley, London 1971.

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  $\text{Me}_3\text{SnH}$  und AIBN, Molverhältnis 1 : 4 : 0.4, 60°C, 22 h, in Toluol, Angaben in mol/mol **12**

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

Interessant ist, daß hier (wie übrigens z. B. auch bei Percarbonsäure-estern<sup>12)</sup>) 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 werden<sup>8)</sup> (ein endgültiger Beweis steht allerdings noch aus), muß zunächst eine kinetische Kontrolle der Umsetzung (8) angenommen werden: Die geringere Elektronendichte –  $\text{R}_3\text{Sn}^+$  ist nucleophil<sup>9)</sup> – 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 Mitteilungen<sup>11)</sup>.

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

**1** und  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ : 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%) H<sub>2</sub> entstanden (Parallelansatz: 96%, H<sub>2</sub>, <1% Butan). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. in eine Kühlfalle (GC: Kein CS<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>NH) hinterbleibt quantitativ **4** (R = Bu) als hellgelbes Öl.  $n_D^{20} = 1.5519$ ,  $\rho_{20} = 1.066$ . Weitere Produkte

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

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

<sup>14)</sup> 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.

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

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

<sup>17)</sup> 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:  $\nu_{C-S}$  1250,  $\nu_{Sn-S}$  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:  $\nu_{C-S}$  1250,  $\nu_{Sn-S}$  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, Zuspitzmethode) 2.50 (3.20),  $CS_2$  (GC) 4.9 (5.0),  $Me_6Sn_2$  (NMR, Zuspitzmethode) 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  $\text{ÄtOSnMe}_3$  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]