

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, XI¹⁾

Über die radikalische Substitution am Stickstoff: Der induzierte Zerfall von 2-Tetrazenen

Jochen Hollaender²⁾, Wilhelm P. Neumann³⁾ * und Heinrich Lind⁴⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen und Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund *, D-4600 Dortmund-Eichlinghofen, August-Schmidt-Straße 6

Eingegangen am 21. Februar 1973

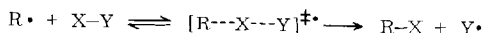
Der radikalische Zerfall von Tetraphenyl-2-tetrazen (**1a**) und 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**1b**) wird durch Trialkylzinnhydrid beschleunigt. Beim Angriff von Stannyl-Radikalen an N-1 oder N-4 entstehen in einer $S_H2\alpha$ -Reaktion N_2 , Stannylamin und ein Radikal $\cdot N(R)R'$, das durch R_3SnH zum Amin abgefangen wird oder mit einem Stannyl-Radikal bei niedriger Hydrid-Konzentration rekombiniert. Auch Dicarbazolyldiazene **1c** reagiert analog, nicht jedoch Dipiperidinodiazene (**1d**). Einflüsse der Stabilisierung von Grund- und Übergangszustand auf den Spontan- wie den induzierten Zerfall werden diskutiert, Werte für $t_{1/2}$, k , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger angegeben. Auch Tetraphenylhydrazin wird durch Stannyl-Radikale beschleunigt gespalten.

Reactions of Short-Life Radicals, XI¹⁾

Free Radical Substitution at the Nitrogen Atom: The Induced Degradation of 2-Tetrazenes

The radical degradation of tetraphenyl-2-tetrazene (**1a**) and 1,4-dicyclohexyl-1,4-diphenyl-2-tetrazene (**1b**) is found to be accelerated by trialkyltin hydride. Stannyl radicals attack at N-1 or N-4. In a $S_H2\alpha$ reaction, N_2 , the corresponding stannylamine and a radical $\cdot N(R)R'$ are formed. The latter is scavenged by R_3SnH giving the amine; or it recombines with a stannyl radical at low hydride concentrations. Dicarbazolyldiazene **1c** reacts by the same way, but not so the dipiperidinodiazene (**1d**). Importance of stabilization of ground and transition states on the spontaneous and the induced degradation are discussed. Values of $t_{1/2}$, k , ΔH^\ddagger , and ΔS^\ddagger are given. Stannyl radicals also accelerate the splitting of tetraphenylhydrazine.

Bei der Aufklärung von radikalischen Substitutionen des Typs S_H2 der allgemeinen Gleichung



¹⁾ X. Mittel.: U. Christen und W. P. Neumann, Chem. Ber. **106**, 421 (1973).

²⁾ J. Hollaender, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1968.

³⁾ Teilweise Inhalt einer Section Lecture beim IV. International Symposium on Organometallic Chemistry, Bristol 1969 (Referat: Pure Appl. Chem. **23**, 433 (1970)), ferner von Vorträgen am University College, London, der University of Michigan, Ann Arbor, und dem MIT, Cambridge/Mass.

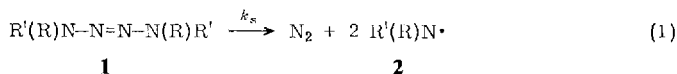
⁴⁾ Hch. Lind, Dissertation, Univ. Gießen 1967.

hat sich als Abgangsgruppe Y die Arylazogruppe bewährt, da sie infolge raschen Zerfalls in N_2 und Aryl-Radikale Rück- und Nebenreaktionen verhindert. Angreifbare Zentren X können bisher neben sp- und sp²-hybridisierten C-Atomen¹⁾ insbesondere Heteroatome mit verfügbaren Orbitalen wie O und S sein^{5,6)}, daneben in Einzelfällen N⁷⁾.

Zur Abgrenzung der Möglichkeiten interessiert uns der bisher nicht systematisch untersuchte⁸⁾ „induzierte Zerfall“ von 2-Tetrazenen (**1**) und seine Überprüfung auf das Vorliegen von S_H2-Reaktionen. Variation der Substituenten an der N₄-Gruppierung sollte Einblick in Einzelheiten des Mechanismus ergeben. Als angreifendes Radikal R• wählen wir das Stannyl-Radikal, da infolge der recht stabilen Sn—N-Bindung direkte Produktbildung aus obigem Übergangszustand und somit übersichtliche Stoffbilanzen zu erhoffen waren.

A. Spontanzerfall von 2-Tetrazenen

1912 fanden *Wieland* und *Fressel*⁹⁾ den Zerfall von 2-Tetrazenen (**1**) in N_2 und Stickstoff-Radikale **2**; die Endprodukte wurden erst später aufgeklärt¹⁰⁾. Beide N—N-Bindungen werden simultan gespalten¹¹⁾.



Der Zerfall wurde bei einigen Tetrazenen näher untersucht^{8,11–14)}, jedoch nicht bei dem uns zunächst interessierenden 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-tetrazen (**1a**) und 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**1b**). Anhand der N_2 -Entwicklung ($100 \pm 1.5\%$) fanden wir im Bereich 50–70°C, $c = 0.02$ – 0.15 M, reinen Spontanzerfall (Ordnung 1.0) nach Gl. (1), siehe Tab. 1. Zusätzliche $(C_6H_5)_2N$ -Radikale im Medium, erzeugt durch Zugabe äquimolarer Mengen Tetraphenylhydrazin (**5a**), ändern hieran nichts. Produkte sind bei **1a** die bekannten¹⁰⁾, bei **1b** haben wir sie weitgehend bestimmt, siehe Versuchsteil.

Geht man von der gut untersuchten Kinetik des Zerfalls von Azoverbindungen $R-N=N-R$ ¹⁵⁾ aus, so ist auch für Gl. (1) ein Übergangszustand anzunehmen, bei dem die N—N-Bindungen in **1** bereits weitgehend getrennt und die Reste $R'(R)N$ stark dem Zustand im freien Radikal angenähert sind. Ist R' oder/und R gleich Aryl,

⁵⁾ W. P. Neumann, Hch. Lind und G. Alester, Chem. Ber. **101**, 2845 (1968); W. P. Neumann und Hch. Lind, ebenda **101**, 2837 (1968).

⁶⁾ Übersicht: A. G. Davies und B. P. Roberts, Natur. Phys. Science **299**, 211 (1971); K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free Radical Substitution Reactions, Wiley-Interscience, London 1971.

⁷⁾ J. Hollaender, W. P. Neumann und G. Alester, Chem. Ber. **105**, 1540 (1972).

⁸⁾ S. F. Nelsen und D. H. Heath, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6452 (1969), dort weitere Zitate.

⁹⁾ H. Wieland und H. Fressel, Liebigs Ann. Chem. **392**, 133 (1912).

¹⁰⁾ H. Musso, Chem. Ber. **92**, 2881 (1959).

¹¹⁾ B. G. Gowenlock, P. P. Jones und D. R. Snelling, Can. J. Chem. **41**, 1911 (1963).

¹²⁾ B. L. Erusalimskii, D. A. Dolgoplosk und A. P. Kavunenko, Zh. Obshch. Khim. **27**, 267 (1957) [C. A. **51**, 12841 e (1957)].

¹³⁾ J. C. McGowan und T. Powell, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **81**, 1061 (1962).

¹⁴⁾ W. A. Waters und J. E. White, J. Chem. Soc. C **1968**, 740, dort weitere Zitate.

¹⁵⁾ Ch. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970); Vortrag beim EUCHEM-Symposium „Organische freie Radikale“, Schloß Elmau, 17. 10. 1972.

so wird durch Mesomerie-Stabilisierung des entstehenden Radikals das Erreichen des Übergangszustandes und damit der Zerfall erleichtert. Andererseits stabilisieren dieselben mesomeriefähigen Reste auch den Grundzustand von **1**, indem sie mit der N_4 -Gruppe ein langes durchkonjugiertes π -System bilden. Offenbar heben sich beide Arten der Einwirkung auf ΔH^\ddagger gegenseitig auf, siehe Tab. 1¹⁶⁾.

Jedenfalls ist die Änderung der bisher bekannten ΔH^\ddagger -Werte für Verbindungen **1** in Abhängigkeit von R und R' gering und nicht größer als die Streuung der Werte für ein und dieselbe Verbindung in Abhängigkeit von der Meßmethode und dem Laboratorium. Lediglich für ΔS^\ddagger wurde ein bestimmter Gang der Werte diskutiert⁸⁾, jedoch hat man auch die erhebliche Fehlerbreite der Einzelwerte zu berücksichtigen.

Tab. 1. Spontanzerfall von 2-Tetrazenen **1** in verdünnter Lösung^{a)}

| 2-Tetrazen | $k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹) | Temp. (°C) | ΔH^\ddagger (kcal/mol) | ΔS^\ddagger (e.u.) |
|---|--|--|--|---|
| 1a | 0.52 7.70 | 50.0 70.0 | 29 ± 2 | 11 ± 4 |
| 1b | 1.44 5.24 | 60.0 70.0 | 29 ± 2 | 9 ± 4 |
| 1c | 1.92 | 132 | $> 34^b)$ | — |
| 1d | 17 ¹³⁾ 430 | 181 228 | 30 ± 3 | $-6 \pm 6^c)$ |
| 1 , R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅ | 0.60 3.26 2.1 ¹²⁾ 16.7 260 ¹³⁾ 1430 | 110.0 125.0 120 140 164.2 186.0 | 34 ± 2 33 ± 2 30 ± 2 | $10 \pm 4^d)$ $7 \pm 4^c)$ $3 \pm 4^c)$ |
| 1 , R = CH ₃ , R' = <i>p</i> -XC ₆ H ₄ ^{d)} | | 110.0 125.0 | $30-36 (\pm 2)$ | -4 bis $+15 (\pm 4)^d)$ |
| 1 , R = R' = CH ₃ | | 193 266 | $36.1 \pm 1.0^e)$ | — |
| 1 , R = R' = C ₂ H ₅ | | 198 235 | $33 \pm 2^e)$ | — |

^{a)} 0.1 M in Toluol (**1a**); 0.15 M in Benzol (**1b**); ca. 0.001 M in Äthylbenzoat¹⁴⁾ (**1c**); ca. 10^{-5} M in Siliconöl¹²⁾ (**1d**); **1**, c. ⁸⁾ 0.008–0.02 M in Cumol (**1**); **1**, c. ¹²⁾ 0.05–0.42 M in Cumol (**1**); **1**, c. ¹³⁾ ca. 10^{-5} M in Paraffin (**1**).

^{b)} Abschätzung.

^{c)} Berechnet aus den in Spalte 2 angegebenen k -Werten.

^{d)} X = OCH₃, CH₃, Cl, CO₂C₂H₅⁸⁾.

^{e)} E_A in Gasphase¹¹⁾.

Die identischen Werte für **1a** und **b** legen nahe, daß das einsame Elektron am N bereits durch einen Phenylrest stark delokalisiert wird, und daß der zweite Phenylrest (in **1a**) keinen wesentlichen Beitrag zur Mesomerie leistet, weder im Grund- noch im Übergangszustand. Möglicherweise steht er verschränkt zu der Ebene des ersten. Modellbetrachtungen ergeben dann keine sterische Hinderung, weder für Grund- noch für Übergangszustand. Ähnlich zeigt sich für **1b**, daß der sperrige Cyclohexylrest nie die planare Einstellung des Phenylrestes stört.

¹⁶⁾ Auch bei *p*-X–C₆H₄-substituierten 2-Tetrazenen ergibt die Stabilisierung entstehender Radikale allein keine befriedigende Erklärung⁸⁾. Eine Umentorierung des einsamen Elektronenpaares am N beim Bindungsbruch wird angenommen.

Dies wird gestützt durch ESR-Messungen, die für $(C_6H_5)_2N\cdot$ eine Delokalisierung des Elektrons von 60% ergeben¹⁷⁾, für $Ar(H)N\cdot$ von 50%^{18,19)}, wozu in unserem Fall (**1b**) noch ca. 10% für den Cyclohexylrest kommen dürften. Beim 9-Carbazolyl-Radikal aus **1c**, bei dem beide Phenylreste tatsächlich koplanar sind, steigt die Delokalisierung folgerichtig auf 76%²⁰⁾. Dieser dissoziationsfördernde Einfluß wirkt sich jedoch auf den Übergangszustand bei **1c** offenbar nicht voll aus, da das π -System des Carbazolylrestes mit dem entstehenden Radikal-Orbital nicht überlappen kann. Auf ΔH^\ddagger sollte sich daher die Stabilisierung des Grundzustandes umso mehr auswirken (Tab. 1).

B. Induzierter Zerfall von 2-Tetrazenen

Arylsubstituierte 2-Tetrazene zerfallen bei Erhöhung der Konzentration rascher; Selbstinduzierung wurde vermutet^{8,21)}. Systematische Untersuchungen liegen nicht vor. Ähnliches beobachteten wir bei **1b**, siehe Versuchsteil.

1,1,4,4-Tetraphenyl-2-tetrazen (**1a**)

Die Halbreaktionszeit $t_{1/2}$ von **1a**, 0.1 M in Toluol bei 50.0°C, sinkt von 221 auf 28 min, wenn 4 Äquivalente $\ddot{A}t_3SnH$ zugegeben werden; der Azostickstoff wird quantitativ nach einem Zeitgesetz der Ordnung 1.0 (in Bezug auf **1a**) freigesetzt. Nur beim Verhältnis **1a**: Hydrid = 1:1 steigt die Ordnung etwas an. Der Zerfall von **1a** wird also deutlich induziert, und zwar radikalisch: Zusatz von äquimolaren Mengen Galvinoxyl (für sich allein praktisch ohne Einfluß auf den Spontanzerfall von **1a**, $t_{1/2}$ = 204 min) hebt den induzierenden Einfluß des Zinnhydrids länger als 3 h völlig auf; $t_{1/2}$ steigt wieder auf 200 min.

Temperaturerhöhung von 50 auf 70°C beschleunigt den Spontanzerfall stärker als den induzierten, siehe Tab. 2. Einem ΔH^\ddagger von 29 kcal/mol stehen beim induzierten Zerfall nur noch 18 ± 2 kcal/mol gegenüber; ΔS^\ddagger , beim Spontanzerfall + 11 e.u., wird beim induzierten Zerfall negativ²²⁾. Das spricht für Beteiligung eines angreifen-

¹⁷⁾ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, *Angew. Chem.* **83**, 47 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 71 (1971).

¹⁸⁾ E. Müller, A. Rieker und K. Scheffler, *Liebigs Ann. Chem.* **645**, 92 (1961).

¹⁹⁾ Ebenso steigt die Delokalisierung nur von 30 auf 34% beim Übergang vom $PhCH_2\cdot$ zum $Ph_2CH\cdot$ -Radikal (zitiert in l. c.¹⁷⁾).

²⁰⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, *Angew. Chem.* **83**, 756 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 732 (1971).

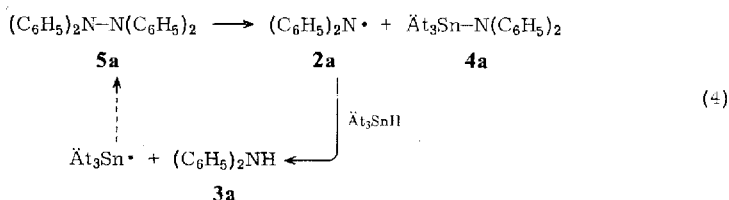
²¹⁾ Thiophenol beschleunigt auf noch ungeklärte Art um ca. 20%, DMSO 1.7-fach⁸⁾.

²²⁾ Zahlenmäßig (−27 e.u.) nur von orientierendem Charakter. Für genauere Berechnung müßte der Einfluß der Bimolekularität hier besser bekannt sein. ΔH^\ddagger ist hier die „scheinbare Aktivierungsenergie“²³⁾, formal für $c = 0.1$ M berechnet aus der Temperaturabhängigkeit bei konstantem Hydrideinsatz.

²³⁾ A. Frost und R. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964. Hiernach ergeben sich die „scheinbaren Aktivierungsgrößen“ aus der Temperaturabhängigkeit aller Geschwindigkeitskonstanten einer Kettenreaktion. Sie haben hier nur orientierenden Charakter, da einzelne Reaktionsschritte nicht unabhängig erfaßt werden können. Unter der Voraussetzung, daß Kettenabbruchsschritte (Radikal-Rekombination) nur geringe Aktivierungsenergien erfordern, kann auf ebenfalls niedrige Aktivierungsenergien bei der Kettenfortpflanzung geschlossen werden. Mindestens einer dieser Schritte sollte deutlich negative Entropie besitzen²⁴⁾.

²⁴⁾ Wir vermuten, daß ein solcher Schritt der Angriff von $\ddot{A}t_3Sn\cdot$ auf das Tetrazen ist. Ursache könnte neben dem Radikal $\ddot{A}t_3Sn\cdot$ die notwendige Umorientierung der Orbitale am N-4 mit Aufhebung der Überlappung zwischen π -System und einsamem Elektronenpaar am N sein, analog wie sie l. c.⁸⁾, dort S. 6454, erörtert wird.

5a reagiert langsam mit Triäthylzinnhydrid, ebenfalls in einer S_H2 -Reaktion, Gl. (4), zu **3a** und einem Stannylamin **4a**, wie unabhängige Versuche ergaben. $t_{1/2}$ sinkt z.B. bei 50°C von 35 h (Spontanzerfall)²⁵⁾ mit 2 Äquivv. Hydrid auf 20 h. Es folgt, daß Gl. (4) das Ergebnis der Umsetzung (3) nicht wesentlich beeinflusst.



Die geringen Mengen **6** (<1.0%) entstehen vorwiegend durch Rekombination der Stannyl-Radikale, weniger durch Hydrogenolyse²⁶⁾, die bei 40°C selbst in konzentrierter Lösung nur langsam verläuft, Gl. (5).



Jedenfalls kann **6** hier nicht durch basenkatalysierte Kondensation des Hydrids²⁶⁾ entstehen, da das Gas keinerlei H_2 enthält. Erst bei 70°C nimmt die Menge an **6** zu, und gleichzeitig erscheint die äquimolare Menge H_2 im Gas.

Tab. 2 faßt die Abhängigkeit des induzierten Zerfalls von **1a** von Temperatur und Hydridkonzentration zusammen. Bei der Abschätzung der mittleren Kettenlänge²³⁾ wurde der Anteil des Spontanzerfalls an der Gesamtreaktion berücksichtigt.

Tab. 2. Zerfall von **1a**, 0.1 M in Toluol, in Gegenwart von $\ddot{A}t_3SnH$

| Hydrid- konzentration (M) | Gesamtreaktion $t_{1/2}$ (min) | | | Kettenreaktion $t_{1/2}$ (min) | | | mittlere Kettenlänge \bar{v} | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|------|------|-----------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|
| | 50°C ^{a)} | 60°C | 70°C | 50°C | 60°C | 70°C | 50°C | 60°C | 70°C |
| 0.0 | 221 | 60 | 15 | — | — | — | — | — | — |
| 0.1 | 112 | 38 | 10 | 226 | 104 | 30 | 0.5 | 0.3 | 0.25 |
| 0.2 | 58 | 18 | 6.5 | 79 | 26 | 11.5 | 1.5 | 1.1 | 0.65 |
| 0.4 | 28 | 12.5 | 5 | 32 | 16 | 7.5 | 3.6 | 1.9 | 1.0 |
| 0.8 | 14 | — | — | 15 | — | — | 7.7 | — | — |

^{a)} Die Abb. bringt die Diagramme $\log(V_e - V_t/V_c)$ gegen t für diese Reihe (50°C) als Beispiel für die übrigen Meßreihen.

Kettenabbruchschritte beeinflussen das Zeitgesetz einer Kettenreaktion²³⁾. Dies gilt für lange Ketten, bei denen die Bildung von Start-Radikalen zu vernachlässigen ist. In unserem Fall ergibt eine Abschätzung jedoch kurze Ketten: Kettenlänge etwa 0.5—4, siehe Tab. 2. Deshalb sollte die Reaktionsordnung in Gl. (3) weitgehend vom Spontanzerfall des Tetrazens bestimmt werden (Ordnung 1.0), was wir auch feststellten. Die Folgereaktion (k_2) ist also offensichtlich rascher. Die trotz kurzer

²⁵⁾ F. Tudos und M. Azori, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. **34**, 61 (1962) [C. A. **59**, 396 (1963)].

²⁶⁾ Übersicht: W. P. Neumann, The Organic Chemistry of Tin, Wiley-Interscience, London 1970.

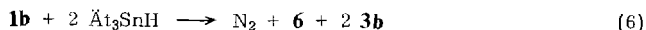
Ketten geringe Ausbeute an **6** bestätigt die Bedeutungslosigkeit des Kettenabbruchs durch Dimerisierung von $\text{Ät}_3\text{Sn}$ -Radikalen, Gl. (3), der eine Ordnung 1.5 bedingen müßte²³). Wichtigste Kettenabbruch-Reaktion ist die Kombination von **2a** mit $\text{Ät}_3\text{Sn}\cdot$ (auch sie bedingt die Ordnung 1.0²³), untergeordnet mit einem zweiten Radikal zu **5**, siehe Gl. (3).

Beide Kettenübertragungsschritte in Gl. (3) müssen relativ langsam sein, also sowohl $\mathbf{2a} + \text{Ät}_3\text{SnH} \rightarrow \mathbf{3a} + \text{Ät}_3\text{Sn}\cdot$ wie auch dessen Angriff auf **1a**. Anders wären die genannten Radikal-Rekombinationen nicht möglich. Das langsame Abfangen von **2a** durch das Hydrid in bimolekularer Reaktion bedingt nun aber, daß $t_{1/2}$ von der Anfangskonzentration c_{SnH} abhängig ist (Tab. 2).

1,4-Dicyclohexyl-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**1b**)

Der Zerfall von **1b**, 0.15 M in Benzol bei 50°C, wird ebenfalls durch $\text{Ät}_3\text{SnH}$ deutlich beschleunigt. $t_{1/2}$ sinkt bei 1.5-molarer Hydridmenge von 240 auf 84 min, bei 4-molarer auf 69, bei 7.5-molarer auf 60 min. Wieder finden wir ein Zeitgesetz der 1. Ordnung (in Bezug auf **1b**) mit zusätzlichem Einfluß der Anfangskonzentration des Hydrids. Auch hier senkt eine äquimolare Menge Galvinoxyl die Geschwindigkeit genau auf die des Spontanzerfalls; erst nachdem es verbraucht ist (ca. 240 min), entsteht N_2 rascher. Somit liegt auch bei **1b** ein radikalisch induzierter Zerfall vor.

Die Reaktion von **1b** mit überschüssigem Hydrid (1:10) verläuft nach Bruttoformel (6):



Den Beweis für einen Angriff der Stannyl-Radikale auf **1b** gemäß Gl. (3) liefert die Reaktion gleichmolarer Mengen **1b** und $\text{Ät}_3\text{SnH}$ in konzentrierter Lösung. Hier läßt sich das Zwischenprodukt *N*-Cyclohexyl-*N*-(triäthylstannyl)anilin (**4b**) mit 90% Ausbeute isolieren. Überschüssiges Hydrid überführt jedoch dieses Stannylamin²⁶) schneller in Amin **3b** und Distannan **6**, analog Gl. (5), als im Falle des schwächer basischen Diphenylderivates **4a**.

Di-9-carbazolyldiazen (**1c**)

Wird **1c**, suspendiert in $\text{Ät}_3\text{SnH}$, längere Zeit auf 90°C erhitzt, so zersetzt sich lediglich das Hydrid langsam, **1c** bleibt unverändert. Setzen wir jedoch geringe Mengen Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Radikalbildner zu, so isolierten wir 9% Carbazol (**3c**), der Rest an **1c** wurde zurückgewonnen. In homogener Lösung (0.005 M in Benzol bei 80°C) wird **1c** bei 30fachem Hydridüberschuß umso rascher gespalten, je mehr AIBN vorhanden ist. Vollständig ist die Reaktion zu Carbazol mit etwa 1.6 Äquivv. AIBN. Da dieses allein selbst in 7-molarer Menge wirkungslos ist, sind auch hier Stannyl-Radikale analog zu Gl. (3) für die Spaltung von **1c** verantwortlich. Der Nachweis des vermuteten Zwischenproduktes, *N*-(Triäthylstannyl)-carbazol (**4c**), gelang jedoch nicht, da es unter diesen Bedingungen leicht analog Gl. (5) zu **3c** weiterreagiert. Die Ausbeuten an **3c** entsprechen den umgesetzten Mengen **1c**.

Dipiperidinodiazene (1d)

1d reagiert bei 90°C nicht mit $\text{Ät}_3\text{SnH}$. Weder N_2 , Piperidin (**3d**) noch 1,2-Dipiperidinohydrazin, das erwartete Endprodukt einer denkbaren Hydrostannierung, sind nachzuweisen. Zusatz von Radikalbildnern wie **5a** oder AIBN ist ohne Erfolg.

3d könnte zum einen als Abfangprodukt der 1-Piperidyl-Radikale durch Hydrid, Gl. (2), entstehen, zum anderen durch Hydrogenolyse von **4d**. Der Zerfall von **1d** bei 142°C bleibt durch Organozinnhydrid (hier verwendeten wir das thermisch stabilere Tributylzinnhydrid) unbeeinflusst. Stattdessen katalysiert **1d** die Zersetzung des Hydrids (H_2 -Entwicklung)²⁶⁾, offenbar infolge der guten Donatoreigenschaften von **1d**.

Mit Di-*tert*-butylperoxid (DBPO) als Radikalbildner und $\text{Ät}_3\text{SnH}$ erhielten wir jedoch Hinweise auf einen Zerfall von **1d**. Bei 90°C sind nach 24 h 19% **3d** entstanden. Dabei hat sich aber auch mehr *tert*-Butylalkohol gebildet, als dem Spontanzerfall des Peroxids ($t_{1/2}$ ca. 6 h bei 130°C²⁷⁾) entspräche. Wir nehmen eine gegenseitige Zerfallsbeeinflussung von **1d** und DBPO an; Tetrazen/Peroxid-Gemische sind als Polymerisationskatalysatoren bei tiefen Temperaturen empfohlen worden²⁸⁾. *tert*-Butylalkohol kann aber auch durch $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion von Stannyl-Radikalen mit dem Peroxid entstehen. Diese wurde bei 40°C beobachtet²⁹⁾, jedoch nicht mehr bei 130°C²⁷⁾, vermutlich wegen des geringeren Temperaturkoeffizienten im Vergleich zu dem des Spontanzerfalls.

Auch Jod oder Tetracyanäthylen bewirken in Toluol-Lösung den Zerfall von **1d**, wobei N_2 und offensichtlich **3d** entstehen. Die Reaktionen laufen schon bei 20°C, rasch bei 50°C ab. Über diese Ergebnisse wollen wir später berichten.

C. Diskussion des induzierten Zerfalls von 1a—d

Di-*tert*-butoxydiazene mit etwa gleicher Stabilität wie **1a, b** (ΔH^\ddagger 27.9 kcal/mol, $t_{1/2}$ = 225 min bei 50°C) reagiert sehr viel rascher mit Stannyl-Radikalen ($t_{1/2}$ = 16 min)⁵⁾ als die Tetrazene **1a—d**, z. B. **1b** ($t_{1/2}$ = 84 min). Wir interpretieren dies mit dem relativ größeren Energiegewinn bei Ausbildung einer Sn—O-Bindung im Übergangszustand gegenüber einer Sn—N-Bindung³⁰⁾.

Um die abgestufte Reaktivität von **1a** > **1b** > **1c** > **1d** gegenüber Stannyl-Radikalen (siehe unter B) zu deuten, ist zunächst die Nucleophilie²⁶⁾ der Stannyl-Radikale zu berücksichtigen. Zunehmende Positivierung des Reaktionszentrums, N-1 und N-4 der Tetrazenkette, sollte also einen Angriff der Stannyl-Radikale fördern. HMO-Berechnungen am Tetrazensystem³¹⁾ zeigen den Umfang der Delokalisierung der freien Elektronenpaare am N-1 und N-4 durch Wechselwirkung mit π -Elektronen der Azodoppelbindung und eventuell vorhandenen Arylsubstituenten im Grundzustand (formal 2.00) (Tab. 3).

Die hohe π -Elektronendichte bei **1d** ist nicht günstig für die Annäherung des nucleophilen Stannyl-Radikals, **1d** wird nicht angegriffen.

²⁷⁾ W. P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem. Ber. **100**, 1063 (1967).

²⁸⁾ J. Seed und J. C. McGowan, Brit. Pat. 830893, 23. 3. 1960 [C. A. **54**, 13731 d (1960)].

²⁹⁾ Y. L. Brokenshire und K. U. Ingold, Intern. J. Chem. Kinet. **3**, 343 (1971).

³⁰⁾ $D_{\text{Sn—O}}$ 77 kcal/mol²⁹⁾; $D_{\text{Sn—C}}$ ~50 kcal/mol, daher $D_{\text{Sn—N}}$ ~65–70 kcal/mol²⁶⁾, stark abhängig von weiteren Resten am N.

³¹⁾ R. Zahradnik, Prag, private Mitteilung.

Tab. 3. Elektronendichte^{a)} an N-1 und N-4 der Tetrazenkette³¹⁾

| | |
|--|--|
| 2-Tetrazen | 1.89 (Modells substanz für 1d) |
| 1,4-Diphenyl-2-tetrazen | 1.81 (Modells substanz für 1b) |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-tetrazen (1a) | > 1.74 ³²⁾ |
| Di-9-carbazolyldiazien (1c) | ≤ 1.74 |

^{a)} Aus HMO-Berechnungen mit den Parametern $\delta_{N1(2)} = 1.5$; $\delta_{N2(3)} = 0.5$; $\rho_{N-N} = 1.0$; $\rho_{C-N} = 0.8$; $\rho_{N-N} = 0.8$.

Bei den thermisch stabileren 1-Aryl-3,3-dialkyl-1-triazenen ermöglicht die elektronenziehende Arylazo-Gruppe noch eine S_H2 -Reaktion mit $R_3Sn\cdot$ am N-3⁷⁾. Der schwächere Einfluß einer Dialkylaminoazo-Gruppe in **1d** reicht dazu nicht mehr aus.

1a müßte einem nucleophilen Angriff eher zugänglich sein als das thermisch gleich stabile **1b**; dies wird experimentell bestätigt. **1c** sollte, da das freie Elektronenpaar durch Koplanarität der Arylreste optimal in das π -System einbezogen ist, rascher reagieren als **1a**. Das Experiment zeigt das Gegenteil. Hier dürfte, neben der starken Stabilisierung des Grundzustandes, als weiterer Faktor die geringe Bindungsenergie der Sn—N-Bindung im N-Stannylcarbazol^{32a)}, die sich bei der erörterten Struktur des Übergangszustandes voll auf dessen Zustandekommen auswirken muß, von Bedeutung sein. Unter allen hier untersuchten Radikalen $R'(R)N\cdot$ ist das Carbazolyl am stärksten durch Delokalisierung des einsamen Elektrons stabilisiert²⁰⁾.

Neben den Angriffen an N-1 und N-4 sollte bei **1** auch eine Anlagerung des Stannyl-Radikals an die Azogruppe²⁶⁾ möglich sein. Da jedoch weder eine Hydrostannierung noch eine $S_H2\gamma$ -Reaktion (wie bei Triazenen⁷⁾) beobachtet wird, muß diese Anlagerung, falls sie überhaupt auftritt, sehr rasch reversibel sein und führt deshalb nicht zu Produkten.

Herrn Dozent Dr. R. Zahradnik, Prag, sind wir für HMO-Berechnungen und wertvolle Hilfen bei der Interpretation sehr dankbar, Herrn Dr. M. Lehnig für kritische Diskussion. Herrn Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, danken wir für massenspektrometrische Gasanalysen, Frau E. Sauerwein für IR-Aufnahmen und Fräulein M. Salomo für geschickte experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Luft und Feuchtigkeit waren auszuschließen, Argon diente als Schutzgas. Bezüglich der Methodik vgl. frühere Mitteilungen^{1,7)}. Gasanalysen wurden massenspektrometrisch ausgeführt, kinetische Messungen volumetrisch anhand der N_2 -Entwicklung^{7,8)} mittels Hg-Büretten. Werte für $t_{1/2}$ und k errechneten wir aus $\log(V_e - V_t/V_e)$ gegen t -Diagrammen^{7,23)}, siehe z.B. die Abb. Für die Umsetzungen dienten NS-14.5-Zweihalskölbchen (magnetisches

³²⁾ Minimalwert. Für seine Berechnung wurde Koplanarität der benachbarten Phenylringe angenommen. Da diese jedoch wenig wahrscheinlich ist, siehe unter A., dürfte der tatsächliche Wert näher bei 1.81 liegen.

^{32a)} Die relative Schwäche dieser speziellen Sn—N-Bindung folgt auch aus der leichten Verdrängung $Ph_3C-Cl + 4c \rightarrow Ph_3C\cdot + \dot{A}t_3SnCl + 2c$. Schon bei 25°C ist in der Mischung das ESR-Spektrum des Trityl-Radikals zu beobachten (B. Schroeder, unveröffentlicht).

Rühren, Ultrathermostaten, $\pm 0.2^\circ\text{C}$), über einen 10-cm-Intensivkühler mit der Gasbürette verbunden. Überschüss. Hydrid wurde in eine Kühlfalle (-196°C) destilliert und mit Dichlor-essigsäure titriert²⁶⁾.

Darstellung der Tetrazene: **1a**³³⁾; **1b**³⁴⁾; **1c**³⁶⁾; **1d**^{14,35)}.

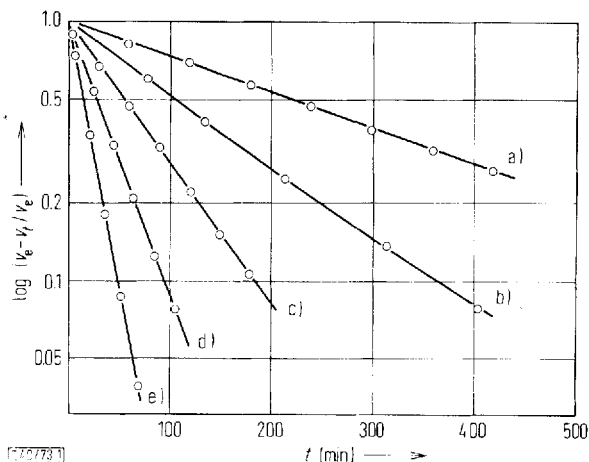
Spontanzerfall von 1a: Es wurden jeweils 2.0 mmol **1a** in 20.0 ml absol. Toluol (0.10 M) eingesetzt. Azo-N₂ wird quantitativ ($100 \pm 1.5\%$) freigesetzt. Ergebnisse siehe Tab. 1 und 2. Produkte sind identisch mit denen aus **5a**¹⁰⁾, das zu Vergleichszwecken unter analogen Bedingungen erhitzt wurde.

Umsetzung von 1a mit (C₂H₅)₃SnH: Bei kinetischen Messungen, Tab. 2, wurden jeweils 2 mmol **1a** in 20 ml Toluol mit den angegebenen Mengen (C₂H₅)₃SnH versetzt. Die Abb. bringt als Beispiel die Ergebnisse für 50°C.

Da sich die Gesamtreaktion aus Spontanzerfall und induziertem Zerfall zusammensetzt und dieser durch beide beim Spontanzerfall entstehenden Radikale ausgelöst wird, ergibt sich: $k_{\text{ges.}} = k_s + 2k_s \cdot v$. Bei überwiegend gemischter Radikalrekombination ($\text{Ät}_3\text{Sn} \cdot + 2\text{a}$) gilt z. B.

$$v \sim \left(\frac{k_1 \cdot k_2}{k_s \cdot k_3} \right)^{1/2} \cdot [\text{R}_3\text{SnH}]^{1/2}$$

(k_s , k_1 , k_2 , k_3 siehe Gl. (1)–(3)).



N₂-Entwicklung aus **1a**, 0.1 M in Toluol mit Ät₃SnH gemäß Gl. (3) bei 50°C. Diagramme $\log(V_e - V_t/V_e)$ gegen t . c_{SnH} : a) 0.0 M, b) 0.1 M, c) 0.2 M, d) 0.4 M, e) 0.8 M. Ergebnisse siehe Tab. 2 und Text

Analyse der Produkte (1:1-Ansatz): 1.46 g (4.0 mmol) **1a** und 0.83 g (4.0 mmol) Hydrid werden in 40 ml Toluol bei 50°C gerührt. Es entstehen 90 ml N₂ (4.03 mmol). Toluol und überschüss. Hydrid werden bei 15 Torr in eine Kühlfalle abgezogen, es hinterbleibt ein farbloser Kristallbrei. Bei Sdp. 100–150°C/0.001 Torr geht anfangs Diphenylamin (**3a**) (IR)

³³⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 (1877).

³⁴⁾ M. Busch und G. Haase, J. Prakt. Chem. **115**, 186 (1927).

³⁵⁾ H. Wieland und A. Süßner, Liebigs Ann. Chem. **392**, 169 (1912). Wir erhielten goldgelbe Nadeln, Zers.-P. 228°C.

³⁶⁾ L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **221**, 297 (1883).

über, zuletzt *N*-(Triäthylstannyl)diphenylamin (**4a**) (farbloses Öl, Sdp. 138–142°C/0.001 Torr, Vergleich mit authent. Präparat, IR). Die Zwischenfraktionen sind ein Gemisch von **3a** und **4a** (IR). Der zähe gelbe Rückstand zeigt die gleichen breiten IR-Absorptionen wie trocken erhitztes Tetraphenylhydrazin (**5a**)¹⁰⁾.

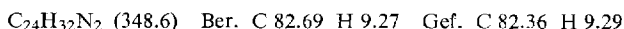
Zur quantitat. Bestimmung der Produkte wurden analoge Ansätze ausgeführt. 3.60 g (3.55 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ wurden verbraucht²⁶⁾, **5a** bleibt weitgehend ungelöst, wenn das Reaktionsgemisch nach Destillation des Lösungsmittels in 50 ml absol. Äthanol aufgenommen wird. Nach 2 h wird durch eine Argonfritte filtriert, Ausb. 0.14 bzw. 0.15 g (0.42 bzw. 0.45 mmol). Bei einem 1:2-Ansatz wurden nur ca. 0.1 g, bei einem 1:4-Ansatz nur Spuren an **5a** erhalten. **3a** wird im Kristallbrei (s.o.) mit überschüss. 2 M $(i-C_4H_9)_2AlH$ -Lösung in Toluol („DIBAH“-Schering) bestimmt³⁷⁾. Die H_2 -Mengen entsprechen 3.60 (3.64) mmol **3a**. **5a** stört nicht meßbar (Vergleichsversuche). Mit überschüss. Al-Hydrid reagiert **4a** zu $(C_2H_5)_3SnH$ ³⁸⁾, dabei wird 10 min auf 80°C erhitzt. Die neu gebildeten Hydridmengen (Titration wie oben) entsprechen 3.1 (3.4) mmol **4a** (Vergleichsversuche zeigten, daß diese Methode 85–95% erfaßt). **6** wurde bei einem 1:4-Ansatz zu 0.02–0.04 mmol mittels GC, Siliconöl PH 3000, 200°C, nachgewiesen. — Die Schwierigkeiten der Methodik erlaubten keine genauere Erfassung der Stoffbilanz. Ähnliche Probleme mit 2-Tetrazenen, insbesondere mit schwerflüchtigen Rückständen, sind bekannt⁸⁾.

Hemmung des induzierten Zerfalls durch Galvinoxyl: Je 1.0 mmol **1a**, $(C_2H_5)_3SnH$ und Galvinoxyl werden bei 50°C in 10 ml Toluol gerührt, 99.2% N_2 entstehen ($t_{1/2}$ = 200 min). In Abwesenheit von $(C_2H_5)_3SnH$ wird $t_{1/2}$ = 204 min.

Reaktion von 5a mit $(C_2H_5)_3SnH$: 0.67 g (2.0 mmol) **5a** werden mit 0.83 g (4.0 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ in 20 ml Toluol bei 50°C 5 Tage gerührt. 2.05 mmol Hydrid werden verbraucht. Der Rückstand besteht aus **3a** und **4a** in gleichem Molverhältnis (IR). $t_{1/2}$ = 20 h (IR).

Reaktion von $(C_2H_5)_3SnH$ mit 4a: 5.14 g (15.6 mmol) **4a** werden mit 3.24 g (15 mmol) Hydrid bei 70°C gerührt. Nach 20 h hat es sich zur Hälfte zu **6** und **3a** umgesetzt (IR). Bei 50°C (0.2 M in Toluol) ist nach 12 h noch keine Reaktion festzustellen.

Spontanzerfall von 1b: Analog wie bei **1a**, 0.1 und 0.15 M in Benzol und Toluol mit gleichem Ergebnis, Tab. 1. 1.2 M in Benzol bei 60°C zerfällt **1b** etwas rascher, $t_{1/2}$ = 63 min gegenüber 80 min bei c = 0.1 M. Analyse der Zerfallsprodukte: 2.13 g (5.7 mmol) **1b** werden bei 50°C in 40 ml Benzol zersetzt. Es entstehen 127 Nml (99%) N_2 . Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petroläther behandelt: 0.75 g (2.14 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-*N,N'*-diphenylhydrazin (**5b**), Kristalle, farblos, Zers.-P. 162°C, aus $CHCl_3$ /Äthanol, schwerlöslich in Äthanol und Petroläther, leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$.



0.36 g (2.1 mmol) werden mittels GC (4 m Siliconharz E 301, 200°C) bestimmt. Das erwartete Cyclohexanonanil ist nicht nachzuweisen. Es verbleibt ein Harz (1.04 g) mit etwas **5b**.

Umsetzung von 1b mit $(C_2H_5)_3SnH$: Kinetische Messungen wurden ausgeführt wie bei **1a**, siehe Tab. I.

a) 2.24 g (6.0 mmol) **1b** und 12.4 g (60 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ werden in 30 ml Benzol bei 50°C gerührt. Es entstehen 134 Nml (99%) N_2 , $t_{1/2}$ = 60 min. Nach Destillation des Benzols und überschüss. Hydrids (48 mmol) bei 0.1 Torr in eine Kühlfalle wird der Rückstand mit benzolischer Jodlösung²⁶⁾ titriert; 6 mmol Hexaäthyl-distannan (**6**) sind entstanden. Nach Absaugen des Benzols gehen 2.1 g (12 mmol) *N*-Cyclohexylanilin (**3b**) über, Sdp. 142°C/11 Torr (IR).

³⁷⁾ W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. **629**, 23 (1960).

³⁸⁾ Vergleiche: M. R. Kula, J. Lorberth und E. Amberger, Chem. Ber. **97**, 2087 (1964).

b) 3.05 g (8.2 mmol) **1b** werden mit 1.70 g (8.2 mmol) Hydrid in 5.4 ml Benzol bei 50°C gerührt. $t_{1/2} = 50$ min, Gesamtmenge N_2 183 Nml (100%). Nach Absaugen des Benzols werden 1.4 g (8 mmol) **3b** (Sdp. 68°C/0.001 Torr) und 2.9 g (7.6 mmol) *N*-Cyclohexyl-*N*-(triäthylstannyl)anilin (**4b**) (Sdp. 110–120°C/0.001 Torr) erhalten. Dieses wurde nochmals destilliert (Sdp. 116°C/0.001 Torr).

$C_{18}H_{31}NSn$ (380.2) Ber. Sn 31.22 Gef. Sn 30.2

Charakteristische IR-Absorptionen bei 835, 905, 1100 und 1270 cm^{-1} . Luftfeuchtigkeit hydrolysiert zu **3b** und Stannoxan (IR).

Hemmung des induzierten Zerfalls von 1b durch Galvinoxyl: 0.56 g (1.5 mmol) **1b**, 0.63 g (3.0 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ und 0.64 g (1.5 mmol) Galvinoxyl werden in 9.5 ml Benzol bei 50°C gerührt. Nach ca. 50% Gasentwicklung ($t_{1/2}$ 240 min) ist der Radikalfänger verbraucht, die Restmenge N_2 wird schneller entwickelt ($t_{1/2}$ 126 min). Galvinoxyl allein beeinflusst den Zerfall von **1b** nicht ($t_{1/2}$ 240 min).

Umsetzung von 1c mit $(C_2H_5)_3SnH$

a) 0.36 g (1.0 mmol) **1c** und 1.24 g (6.0 mmol) Hydrid werden bei 90°C 28 h gerührt, dabei entstehen 64.2 Nml (2.9 mmol) Gas, entsprechend 96% des Hydridwasserstoffs. Das IR-Spektrum zeigt unverändertes **1c**, **6** und eine Spur Hydrid, jedoch keine NH-Absorption. Das Reaktionsgut wird mit 10 ml Äther versetzt und das schwerlösliche **1c** durch Absaugen quantitativ isoliert.

b) 0.36 g (1.0 mmol) **1c**, 1.24 g (6.0 mmol) Hydrid und 0.1 mmol AIBN werden in 5 ml Toluol bei 90°C 25 h gerührt. Gasmenge: 46.4 Nml – 2.1 mmol H_2 . Toluol, **6** und Hydrid werden bei 0.1 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird in 20 ml Äther aufgenommen. Es hinterbleiben 0.33 g **1c** (92%). Nach Einengen des Filtrats verbleiben 15 mg, mittels IR als Carbazol (**3c**) mit wenig Sn-haltiger Substanz identifiziert.

c) 0.38 g (1.1 mmol) **1c**, 6.29 g (30.4 mmol) Hydrid und AIBN (Menge s.u.) werden in 200 ml siedendem Benzol 6 h (97% AIBN-Zerfall) erhitzt. Benzol und Hydrid werden danach abdestilliert (12 Torr). Der Rückstand wird in 20 ml Äther aufgenommen, **1c** wird abfiltriert (Ausbeuten s.u.), der Äther abgedampft, der Rückstand mit 30 ml Petroläther (Sdp. 50 bis 70°C) behandelt. **3c** bleibt ungelöst, wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert (Ausbeuten s.u.).

Mit 20 mg (0.12 mmol) AIBN werden 0.32 g (0.89 mmol) **1c** wiedergewonnen (85%), bei Zusatz von 60 mg (0.36 mmol) AIBN 0.46 mmol (42%) **1c** und 0.91 mmol (42%) **3c**, bei 0.29 g (1.75 mmol) AIBN nur Spuren **1c** und 1.9 mmol (87%) **3c**.

97.5% **1c** werden unverändert zurückgewonnen, wenn **1c** mit der 7-molaren Menge AIBN unter gleichen Bedingungen, jedoch in Abwesenheit von $(C_2H_5)_3SnH$ erhitzt wird.

Spontanzerfall von 1d: Aus 0.40 g (2.0 mmol) **1d** in 7 ml siedendem Dibutyläther entstehen in 9 h 28.7 Nml (64%) Azo- N_2 . Der Zerfall ist nicht exakt 1. Ordnung, 50% **1d** sind nach etwa 310 min zerfallen ($k \approx 3.7 \cdot 10^{-5} s^{-1}$), 1.6 mmol Piperidin (**3d**) (63%) sind entstanden (GC: 4 m SE 30 bei 85°C, innerer Standard: Butanol).

Umsetzung von 1d mit Organozinnhydrid

a) Aus 0.40 g (2.0 mmol) **1d** und 3.3 g (16 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ entstehen in 24 h bei 90°C 172.5 Nml (7.7 mmol) $H_2 = 96\%$ des Hydridwasserstoffs. Der Rückstand enthält unverändertes **1d** und **6**, kein **3d** (IR). Ein wäbr. Auszug reduziert Fehlingsche Lösung nicht, 1,2-Dipiperidinohydrazin³⁹ ist also nicht anwesend. 0.32 g **1d** werden durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnen. Auch Zugabe von **5a** oder AIBN führt nicht zur Bildung von **3d** (GC) oder **5d**.

b) 0.99 g (5.0 mmol) **1d** und 2.48 g (12 mmol) $(C_2H_5)_3SnH$ werden mit 0.45 g (3.0 mmol) Di-*tert*-butylperoxid bei 90°C 24 h gerührt. Analog wie beim Spontanzerfall werden 0.95 mmol (19%) **3d** nachgewiesen (9.5% Zerfall von **1d**). Die Menge an C_4H_9OH entspricht etwa 30% Peroxidzerfall (GC). Das Peroxid zerfällt demnach hier etwa 10mal rascher, als dem Spontanzerfall entspricht.

c) 0.40 g (2.0 mmol) **1d** und 2.43 g (8.0 mmol) $(C_4H_9)_3SnH$ werden in 5 ml Dibutyläther auf 142°C erhitzt. Die heftige H_2 -Entwicklung läßt bald nach, danach entsteht nur N_2 , genau entsprechend dem Spontanzerfall von **1d**. Nach 9 h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand enthält **1d**. Induzierter Zerfall von **1d** liegt demnach nicht vor. Die Hydrazinprobe (siehe bei a)) verläuft negativ.

N-(Triäthylstannyl)piperidin (**4d**)⁴⁰: Zu 34 g (0.4 mol) Piperidin (**3d**) werden 25.6 g (0.4 mol) Butyllithium (1.6 M in Hexan) getropft (Schutzgas), dann 96.5 g (0.4 mol) $(C_2H_5)_3SnCl$ zugegeben. Ohne ausgefallenes LiCl abzutrennen, wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, dann **4d** bei 0.1 Torr in einer Kühlfalle (Aceton/ CO_2) aufgefangen. Frakt. Destillation ergibt 83.2 g (0.31 mol) **4d**, Sdp. 73°C/1 Torr, IR: 915, 1030, 1110, 1210, 1365, 1440, 2930 cm^{-1} , keine NH-Absorption, als farblose Flüssigkeit. Luftfeuchtigkeit hydrolysiert es sofort zu Stannoxan und **3d** (IR). $(C_2H_5)_3SnH$ setzt es bei 20°C exotherm zu **6** und **3d** um.

N-(Triäthylstannyl)diphenylamin (**4a**)⁴⁰: 50.4 g **4d** werden mit 29.4 g (je 174 mmol) Diphenylamin (**3a**) (Schutzgas) auf 170°C erhitzt. **3d** destilliert ab. Der Rückstand wird frakt. destilliert, reines **4a**, Sdp. 140°C/0.001 Torr, IR: 745, 865, 920, 990, 1205, 1280, 1480, 1580, 2930, 3030 cm^{-1} , keine NH-Absorption, wird mit 74% Ausb. (48.2 g) erhalten. Luftfeuchtigkeit hydrolysiert zu Stannoxan und **3a** (IR).

³⁹) Schon geringe Mengen geben positive Reaktion, wie mittels Vergleichssubstanz festgestellt.

⁴⁰) Analog: K. Jones und M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. (London) **1962**, 358; Organomet. Chem. Rev. **1**, 67 (1966).