

# Trialkyl-alkylperoxy-stannane

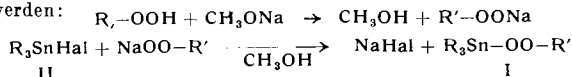
## Über zinnorganische Peroxyde, I

Von Prof. Dr. A. RIECHE und T. BERTZ

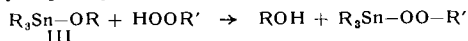
Institut für Technische Chemie der Universität Jena

Trialkyl-alkylperoxy-stannane (Trialkylstannyl-alkyl-peroxyde (1)) lassen sich in guten Ausbeuten nach folgenden Methoden darstellen:

1. Durch Umsetzung von Trialkyl-zinnhalogeniden (II) mit den wasserfreien Alkalisalzen von Alkylhydroperoxyden in absolut methanolischer Lösung. Die wasserfreien Alkalisalze der Alkylhydroperoxyde können in der Reaktionslösung selbst durch Umsetzung der Alkylhydroperoxyde mit Alkalimethylat gewonnen werden:



2. Durch Umsetzung von Trialkyl-zinnalkoholaten (III) mit Alkylhydroperoxyden.

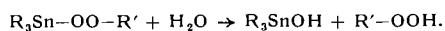


Diese Methode ist besonders für Alkylhydroperoxyde geeignet, die im alkalischen Medium Wasser abspalten und in Ketone oder Aldehyde übergehen. Auch hier kann man direkt die alkoholische Lösung verwenden, die bei der Herstellung von III aus II anfällt.

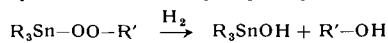
Es muß unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet werden. Die Rohausbeuten an I betragen 90–98 % d. Th., bezogen auf II.

Trialkyl-alkylperoxy-stannane I mit niedrigen Alkyl-Resten sind im Vakuum unzersetzt destillierbare, übelriechende, farblose Flüssigkeiten, die beim Überhitzen verpuffen, z. T. unter Selbstentzündung. Die höheren Glieder destillieren auch im Vakuum nur unter Zersetzung. Im Rückstand befindet sich dann das entsprechende Dialkylzinnnoxid,  $R_2SnO$ .

Die Peroxyde sind beständig, hydrolysieren aber mit Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren sehr leicht:



Bei der Reduktion, z. B. mit  $Na_2SO_3$ -Lösung, entsteht Trialkylzinnhydroxyd und der dem Hydroperoxyd entsprechende Alkohol:



Trimethyl-tert.-butylperoxystannan  $(CH_3)_3Sn-OO-C(CH_3)_3$  aus 1 Mol  $NaOCH_3$  und 1,1 Mol tert.-Butylhydroperoxyd (IV) in Methanol mit 1 Mol Trimethylchlorstannan.  $Kp_{12\text{ mm}}$  56 °C.

Triäthyl-tert.-butylperoxystannan aus Triäthylchlorstannan wie oben oder aus Triäthylzinnmethylat  $(C_2H_5)_3SnOCH_3$  mit IV.  $Kp_{12\text{ mm}}$  56–57 °C.

Tributyl-tert.-butylperoxy-stannan,  $Kp_{1\text{ mm}}$  105 bis 110 °C unter gewisser Zersetzung.

Triäthyl-cumylperoxy-stannan, hochsiedende Flüssigkeit,  $Kp_{1-2\text{ mm}}$  105–110 °C unter Zersetzung.

Eingegangen am 25. Juli 1958 [Z 652]

## Eine neue Synthese des D,L- und D,L-allo-Muscarins

Von Dr. TAKESHI MATSUMOTO  
und HARUKI MAEKAWA

Chemische Abteilung der Naturwissenschaftlichen Fakultät,  
Universität Hokkaido, Sapporo/Japan

Es gelang uns, D,L- und D,L-allo-Muscarin<sup>1)</sup> (I bzw. II) synthetisch darzustellen, und zwar derart, daß die relative Konfiguration an zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch die Bildungsweise festgestellt wird.

Aus III konnten wir durch Hydroxylierung mit Perameisensäure und anschließende Behandlung mit Ammoniak ein erythro-Dihydroxy-diamid IV (Fp 159 °C) herstellen. Bromierung mit Brom in Eisessig ergab unter Abspaltung von  $NH_4Br$  V, das durch alkoholisches Ammoniak glatt in ein Tetrahydrofuran-Derivat VI (Fp 204–205 °C; IR-Tetrahydrofuran-Bande bei 1070  $cm^{-1}$ , keine C=C-Doppelbindungsabsorption) überführt wurde. In VI müssen die Hydroxyl- und Methylgruppe in trans-Stellung vorliegen. VII (Fp 175–176 °C) ließ sich durch Verseifung mit NaOH gewinnen. Decarboxylierung tritt durch 15 min Erhitzen der wäßrigen Lösung unter Druck auf 175–180 °C ein und erwartungsgemäß bildete sich

ein Gemisch der zwei Monocarbonsäuren, aus dem durch Umkristallisation aus Dichloräthan leicht  $\alpha$ -Säure VIIa (schwer löslich; Fp 143–145 °C; IR 3412, 2700, 1716, 1092, 1064, 1003, 880  $cm^{-1}$  in Nujol) und  $\beta$ -Säure VIIb (leicht löslich; Fp 109–111 °C; IR 3400,

