

Trialkyl-alkylperoxy-stannane

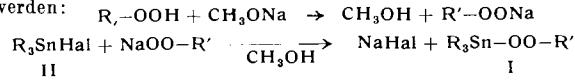
Über zinnorganische Peroxyde, I

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

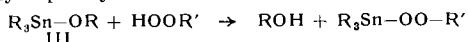
Institut für Technische Chemie der Universität Jena

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

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



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

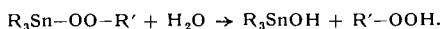


Diese Methode ist besonders für Alkylhydroperoxyde geeignet, die im alkalischen Medium Wasser abspalten und in Ketone oder Aldehyde übergehen. Auch hier kann man direkt die alkoholische Lösung verwenden, die bei der Herstellung von III aus II anfällt.

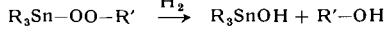
Es muß unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet werden. Die Rohausbeuten an I betragen 90–98 % d. Th., bezogen auf II.

Trialkyl-alkylperoxy-stannane I mit niedrigen Alkyl-Resten sind im Vakuum unzersetzbar, 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 Dialkylzinnoxyd, R_2SnO .

Die Peroxyde sind beständig, hydrolyseren 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 ($\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ aus 1 Mol NaOCH_3 und 1,1 Mol tert.-Butylhydroperoxyd (IV) in Methanol mit 1 Mol Trimethylchlorstannan. $K_{p12\text{ mm}}$ 56 °C.

Triäthyl-tert.-butylperoxystannan aus Triäthylchlorstannan wie oben oder aus Triäthylzinnmethylat $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCH}_3$ mit IV. $K_{p12\text{ mm}}$ 56–57 °C.

Tributyl-tert.-butylperoxy-stannan, $K_{p1\text{ mm}}$ 105 bis 110 °C unter gewisser Zersetzung.

Triäthyl-eumylperoxy-stannan, hochsiedende Flüssigkeit, $K_{p1-2\text{ mm}}$ 105–110 °C unter Zersetzung.

Eingegangen am 25. Juli 1958 [Z 652]

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

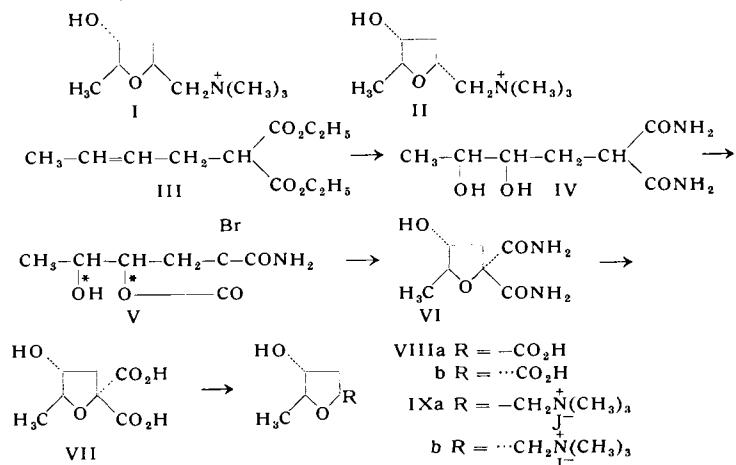
Von Dr. TAKESHI MATSUMOTO
und HARUKI MAEKAWA

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

Es gelang uns, D,L- und D,L-allo-Muscarin¹⁾ (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 ansehließende 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 Methyl-Gruppe 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 α -Säure VIIIa (schwer löslich; Fp 143–145 °C; IR 3412, 2700, 1716, 1092, 1064, 1003, 880 cm⁻¹ in Nujol) und β -Säure VIIIb (leicht löslich; Fp 109–111 °C; IR 3400,



2700, 1716, 1084, 1061, 1015, 895 cm⁻¹ in Nujol) abgetrennt werden konnten. Veresterung dieser isomeren Säuren mit Diazomethan, Umsetzung der erhaltenen Ester mit Dimethylamin, nachfolgende Reduktion mit LiAlH_4 und Quarternisierung der entstandenen Amine mit CH_3J führten zu α - und β -Ammonium-jodid IXa, IXb (hygroskopisch). Die Tetraphenylboronate der Basen wurden rein kristallinisch erhalten (α , Fp 159–161 °C; β , Fp 137–139 °C). Wie Abb. 1 zeigt, stimmt das Infrarotspektrum (KBr) des aus α -Boraton mit CsCl gewonnenen Ammoniumchlorids mit demjenigen des natürlichen Muscarin-chlorids gut überein. Dagegen wies das Ammonium-chlorid der β -Reihe, dem allo-Anordnung zu kommen muß, abweichende IR-Absorption im finger-print-Bereich auf. Das synthetisch dargestellte D,L-allo-Muscarin besaß gegen Krötenherzen schwächere Aktivität als D,L-Muscarin²⁾.

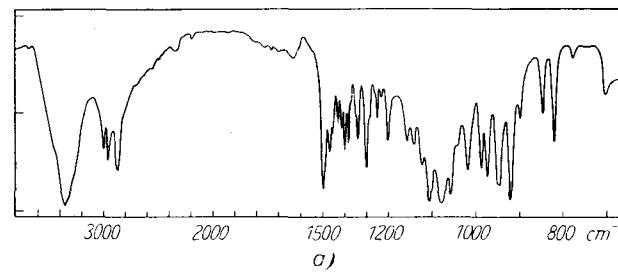


Abb. 1. IR-Spektrum von a) D,L-Muscarin-chlorid und b) D,L-allo-Muscarin-chlorid. KBr-Tabletten



Abb. 2. Prüfung am isolierten Krötenherzen. a) D,L-Muscarin 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 1 Tropfen. b) D,L-allo-Muscarin 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 2 Tropfen
Eingegangen am 18. Juni 1958 [Z 630]

¹⁾ Zur Bezeichnung siehe H. Corrodi, E. Hardegger u. F. Kögl, Helv. chim. Acta 40, 2454 [1957]. — ²⁾ Wir verdanken die Prüfung Herrn Prof. Akira Ooga, Pharmakologisches Institut der Universität Hokkaido.