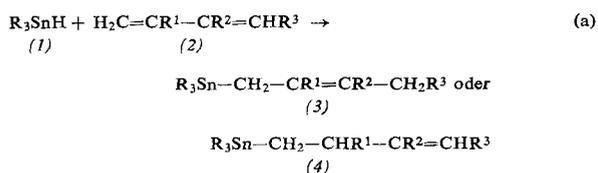
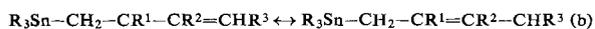


1.4-Addukt (3), daneben in nur geringer Menge das 1.2-Addukt (4) [4]. (3) hat zumindest ganz überwiegend trans-Konfiguration (starke Absorption bei 950–960 cm⁻¹). Der Trialkylstannyl-Rest greift nach Möglichkeit am nichtsubstituierten Ende des konjugierten Systems (2) an. Kann nach (b) ein



primäres C-Atom radikalisch werden (R³ = H), so reagiert dieses bevorzugt mit dem H aus einem weiteren Molekül (1): man erhält ca. 80 % 1.4-Addukt (3). Sind nur sekundäre C-Atome radikalisch (R³ = Methyl), so steigt die Ausbeute an 1.2-Addukt (4) auf ca. 35 %. Beim Dimethylbutadien (R¹ = R² = CH₃) ist das tertiäre C-Atom anscheinend bevorzugt radikalisch [linke Grenzform in (b)], was zu einem



erhöhten Anteil (4) führt. Den gleichen Effekt beim Phenylbutadien (R³ = C₆H₅) verursacht wohl die Neigung zur Erhaltung des Styrol-Systems. Analog wie (1) reagiert auch Diisobutylzinn-dihydrid.

Zur Analyse der Gemische (3) + (4) war u. a. wichtig, daß sich (3) mit Jod bei 0–20 °C selektiv titrieren ließ, wobei die allylständige Alkylstannylgruppe rasch und quantitativ abgespalten wird. Zahlreiche mögliche Isomere wurden auch auf anderem Wege dargestellt.

Tabelle 1. Hydrostannierung von Dienen nach (a) bei 70–75 °C. Katalysator: Azoisobuttersäure-nitril; Überschub an Dien: 100 %.

Dien	Organozinnhydrid	Addukt (Ausb. (3) + (4) 75–96 %)		
		Kp [°C/Torr]	% 1.4 (3)	% 1.2 (4)
H ₂ C=CH-CH=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	120–122/44	80	20
H ₂ C=CH-C(CH ₃)=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	103–106/12	81 [a]	19
H ₂ C=C(CH ₃)-C(CH ₃)=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	109–111/12	68	32
H ₂ C=CH-CH=CH-CH ₃	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	100–103/12	66	34
H ₂ C=C(CH ₃)-C(CH ₃)=CH ₂ (5)	(C ₄ H ₉) ₃ SnH	100–101/0,1 [b]	72	28
(5)	(C ₆ H ₅) ₃ SnH	Fp = 69 °C [b]	≥ 95	≤ 5
(5)	(i-C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	180–185/12	70	30
H ₂ C=CH-CH=CH-C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₃ SnH	—	64	36
Cyclopentadien	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	110–113/12 [c]	87	13
Cyclopentadien	(C ₆ H ₅) ₃ SnH	Fp = 84 °C [b]	≥ 94	≤ 6

[a] Enthält sehr wenig vom inversen 4.1-Addukt.

[b] Aus Äthanol.

[c] Nebenprodukt: Addukt an dimeres Cyclopentadien, Kp = 167 °C/12 Torr.

Eingegangen am 26. November 1963 [Z 623]

[1] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, *Chimia* 16, 122 (1962). Dort weitere Literatur.

[2] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, *Angew. Chem.* 73, 768 (1961); *Liebigs Ann. Chem.* 659, 27 (1962).

[3] W. P. Neumann u. R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[4] D. J. Cooke, G. Nickless u. F. H. Pollard (*Chem. and Ind.* 1963, 1493) rechnen bei der Addition von Trimethylzinnhydrid an Piperlylen lediglich mit dem 1.2-Addukt, ohne auf die Möglichkeit der 1.4-Addition einzugehen. Als Ursache für das Auftreten mehrerer Produkte nehmen sie die cis-trans-Isomerie des Piperlylens an.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schweizerische Chemische Gesellschaft

31. August 1963 in Sitten

Aus den Vorträgen:

Über die Struktur von Pimaricin

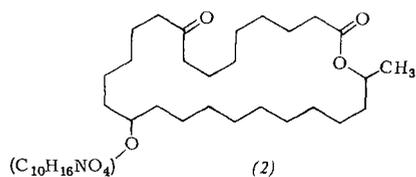
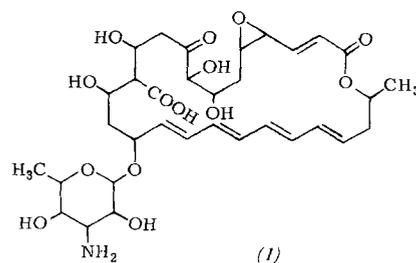
O. Ceder, Stockholm (Schweden)

Es wurde eine erneute Strukturuntersuchung des Polyen-Antibiotikums Pimaricin beschrieben. Die Resultate führten zu Formel (1). Die Struktur ist in Übereinstimmung mit einer Acetat-Biogenese und unterscheidet sich wesentlich von einem früheren Vorschlag [1].

Durch Abbau zu 12-Methylhexacosan, 2-Tetradecyl-dodecandicarbonsäure, 9-Oxohexacosansäure, 5.9-Epoxyhexacosansäure und Hexacosansäure konnten das Kohlenstoffgerüst und die Stellungen von zwei Carboxyl-Gruppen und zwei Sauerstoff-Funktionen in Pimaricin bestimmt werden. Die Identifizierung der erwähnten Verbindungen wurde durch Hochtemperatur-Gaschromatographie, magnet. Kernresonanz und Massenspektrometrie bedeutend erleichtert. Die Lage der Aminohexose Mycosamin und die Größe des makrocyclischen Lactonringes wurden mit Hilfe von (2) ermittelt.

[1] J. B. Patrick u. R. P. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6689 (1958).

Die Lage des Tetraensystems und der übrigen Sauerstoff-Funktionen wurde durch Chromsäure- und Perjodat-Oxyda-



tionen, Retroaldol-Reaktionen und spektroskopische Methoden festgelegt.