



paare an den Stickstoffatomen durch Koordination zum Aluminium ergibt. Diesem Effekt überlagert sich in I noch die induktive Wirkung der beiden Chloratome.

Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 257]

[1] Über Heterosiloxane, VII., VI. Mitteil. H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc., 84, 1069 (1962).

[2] M. Becke-Goehring u. H. Krill, Chem. Ber. 94, 1059 (1961); unsere Substanzen besaßen zum Teil andere Eigenschaften als dort mitgeteilt.

[3] Varian A 60 (60 MHz). Alle Substanzen in  $\text{CCl}_4$ -Lösung mit Konzentrationen von 1–5%. TMS als ext. Standard, Hexamethyldisilazan als zusätzlicher int. Standard.

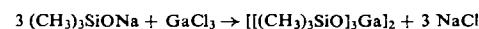
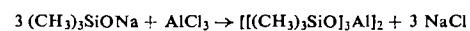
[4] Das Signal der Protonen am Stickstoff ist nicht berücksichtigt.

### $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an tris-Trimethylsiloxy-Verbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums [1]

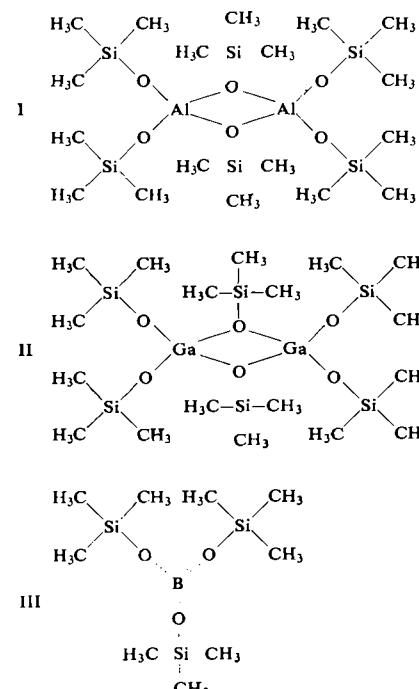
Von Dr. H. Schmidbaur und Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzungen von Natriumtrimethylsilanolat mit Aluminium- bzw. Galliumtrichlorid im Molverhältnis 3:1 führen nach



in guten Ausbeuten zu farblosen kristallinen wachsartigen Verbindungen der Bruttozusammensetzung  $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Al}$  [2] bzw.  $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Ga}$ . Beide sind hochschmelzende, sublimierbare Festkörper auffallend geringer chemischer Reaktivität und hoher thermischer Stabilität und in allen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich. Kryoskopische Molekulgewichtsbestimmungen in Benzol ergeben für I und II jeweils das doppelte Molgewicht.



Die IR-Spektren [3] der Verbindungen (in Lösung und in Nujol-Emulsion) stehen mit dieser Struktur ebenso in Einklang wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. I und II zeigen darin je zwei scharfe Resonanzsingulets mit relativ hohen Shift-Differenzen (Tabelle 1) [4], ihre Flächen verhalten sich jeweils wie 2:1. Die auffallend geringe Abschirmung der Protonen der Brückensiloxy-Gruppen kennzeichnet die Lösung der  $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungsanteile der betroffenen Si–O-Bindungen durch Koordination [1,5].

	Fp	Subl.T./Torr	Chem. Shift der Siloxy-Gruppen (endständ.) [ppm]	Chem. Shift der Siloxy-Gruppen (Brücken) [ppm]
III	– 35 °	34 °/1	0,120	–
II	+238 °	155 °/1	0,058	-0,275
I	+208 °	135 °/1	-0,070	-0,283

Tabelle 1. Phys. Daten und Chem. Shift-Werte [4]

Im Gegensatz zu I und II ist das bekannte [6] III eine leicht flüchtige monomere Verbindung. Sein von uns vermessenes NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal, dessen Lage das Vorhandensein von Si–O-Bindungen anzeigt, deren  $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungsanteile durch mesomere  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen Bor und Sauerstoff nur partiell aufgehoben sind.

Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 258]

[1] Über Heterosiloxane, VIII., VII. Mitteil. vorstehend.

[2] Frühere Angaben über diese Verbindung konnten wir nicht bestätigen: K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov u. K. Kazakova, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss. 1959, 466; C. A. 53, 17561 (1959).

[3] Vgl. C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis u. J. M. Thomas, J. chem. Soc. (London) 1961, 2601.

[4] Varian A 60 (60 MHz). Alle Substanzen in  $\text{CCl}_4$ -Lösung mit Konzentrationen von 3–5%, TMS als int. Standard.

[5] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc., 84, 1069 (1962).

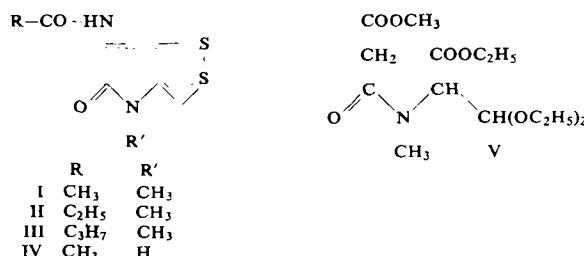
[6] E. W. Abel u. Apar Singh, J. chem. Soc. (London) 1959, 690 und dortige Literaturangaben.

### Totalsynthese der Antibiotica Thiolutin, Aureothricin und Holomycin

Von Doz. Dr. Ulrich Schmidt und Dipl.-Chem. F. Geiger

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Thiolutin [1] (I) und Aureothricin [2] (II) sind Antibiotica mit Wirkung gegen pathogene Pilze, gramnegative und gram-positive Bakterien. Zwei weitere eng verwandte Antibiotika – iso-Butyro-pyrrothin [3] (III) und Holomycin [4] (IV) – wurden in den letzten Jahren von D. S. Bhatte et al. und von V. Prelog und einer Ciba-Forschungsgruppe aus *Streptomyces*-Arten isoliert. Totalsynthesen in dieser Gruppe der Antibiotica mit einem kondensierten Pyrrolon - Dithiol - Ring-System sind bisher nicht bekannt.



Ausgehend vom N-Methyl-serinaldehydester-acetal gelang uns die Totalsynthese des Thiolutins: Umsetzung mit Malonsäuremethylesterchlorid führte zum Amid (V). Nitrosierung und acetylierende Reduktion lieferte das Peptid (VI), welches bei der Esterkondensation unter Eliminierung der Carbomethoxy-Gruppe das  $\Delta^3$ -Pyrrolon (VII) bildete. Die enolische Hydroxylgruppe in 4-Stellung reagierte glatt mit Benzolsulfonchlorid zu VIII.

