

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 CCl₄-Lösung mit Konzentrationen von 1–5 %. TMS als ext. Standard, Hexamethyldisilazan als zusätzlicher int. Standard.

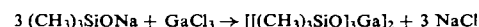
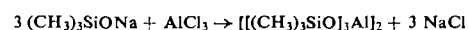
[4] Das Signal der Protonen am Stickstoff ist nicht berücksichtigt.

¹H-NMR-Untersuchungen an tris-Trimethylsiloxy-Verbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums [1]

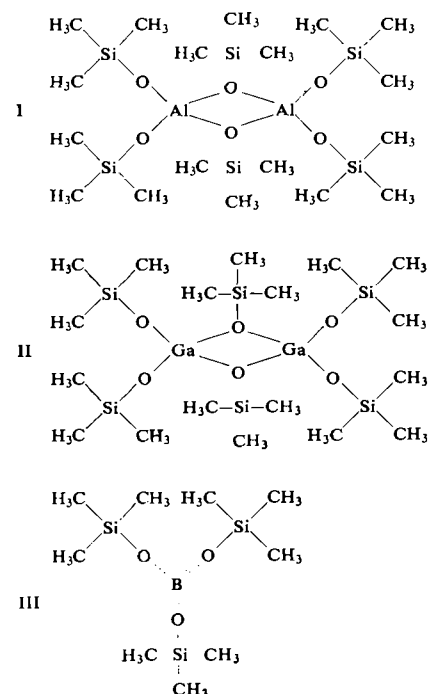
Von Dr. H. Schmidbaur und Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt

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 (Me₃SiO)₃Al [2] bzw. (Me₃SiO)₃Ga. Beide sind hochschmelzende, sublimierbare Festkörper auffallend geringer chemischer Reaktivität und hoher thermischer Stabilität und in allen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich. Kryoskopische Molegewichtsbestimmungen in Benzol ergeben für I und II jeweils das doppelte Molegewicht.



Die IR-Spektren [3] der Verbindungen (in Lösung und in Nujol-Emulsion) stehen mit dieser Struktur ebenso in Einklang wie das ¹H-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 Löschung der d_πp_π-Bindungsanteile der betroffenen Si–O-Bindungen durch Koordination [1, 5].

	Fp	Subl.T./Torr	Chem. Shift der Siloxy-Gruppen (endständ.) [ppm]	(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 vermessen NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal, dessen Lage das Vorhandensein von Si–O-Bindungen anzeigt, deren d_πp_π-Bindungsanteile durch mesomere π-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 CCl₄-Lösung mit Konzentrationen von 3–5 %, TMS als int. Standard.

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

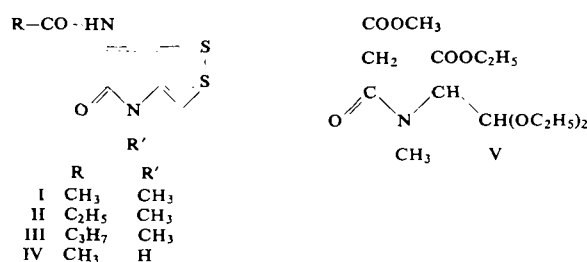
[6] *E. W. Abel u. Apar Singh*, J. chem. Soc. (London) **1959**, 690 und dortige Literaturangaben.

Totalsynthese der Antibiotica Thiolutin, Aureothricin und Holomycin

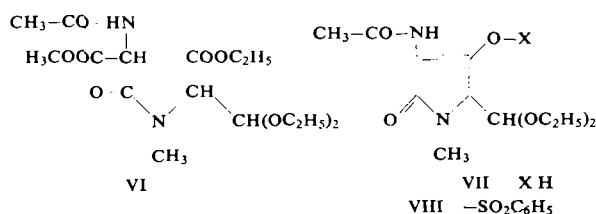
Von Doz. Dr. Ulrich Schmidt und Dipl.-Chem. F. Geiger

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/BrsG.

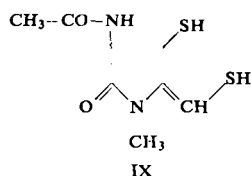
Thiolutin [1] (I) und Aureothricin [2] (II) sind Antibiotica mit Wirkung gegen pathogene Pilze, gramnegative und grampositive Bakterien. Zwei weitere eng verwandte Antibiotica – iso-Butyro-pyrrothrin [3] (III) und Holomycin [4] (IV) – wurden in den letzten Jahren von *D. S. Bhate et al.* und von *V. Prelog* und einer Ciba-Forschungsgruppe aus *Streptomyces*-Arten isoliert. Totalsynthesen in dieser Gruppe der Antibiotica mit einem kondensierten Pyrrolon-Dithiol-Ringsystem 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 Carboethoxy-Gruppe das Δ³-Pyrrolon (VII) bildete. Die enolische Hydroxylgruppe in 4-Stellung reagierte glatt mit Benzolsulfochlorid zu VIII.



Bei der Umsetzung des Sulfonylsters VIII mit NaSH in Alkohol bildet sich Dihydrothiolutin (IX), das mit Jod zu Thiolutin (I) dehydriert wurde. Die Umwandlung natürlichen Thiolutins in Aureothricin und iso-Butyro-pyrrothin durch Amidhydrolyse und Acylierung ist bereits beschrieben [3, 5]. -- Holomycin wurde analog ausgehend von Serinaldehyd-acetal-ester aufgebaut.



Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 242]

[1] W. D. Celmer u. J. A. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 77, 2861 (1955); Angew. Chem. 66, 745 (1954); Übersicht: Merck u. Co. Index, 7. Aufl. S. 1038.

[2] H. Umezawa u. a., Jap. Med. J. 1, 512 (1948); Übersicht: Merck u. Co. Index, 7. Aufl. S. 112.

[3] D. S. Bhate u. a., Experientia [Basel] 16, 504 (1960).

[4] L. Ettlinger, E. Gümman, R. Hütter, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog u. H. Zähler, Helv. Chim. Acta XLII, 563 (1959).

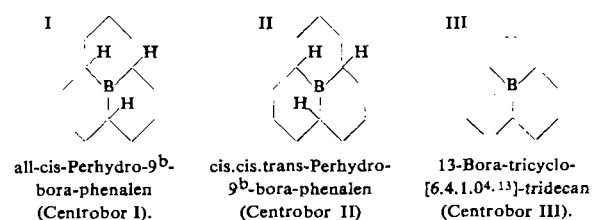
[5] W. D. Celmer u. J. A. Solomons, Antibiotics Annual 1953 bis 1954, 622.

Isomere des Perhydro-9^b-bora-phenalens

Von Dipl.-Chem. G. Rotermund und Dr. R. Köster

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Wir konnten drei Isomere des Perhydro-9^b-bora-phenalens [1] mit der Formel C₁₂H₂₁B rein darstellen. Die Verbindungen lassen sich destillativ voneinander trennen und unterscheiden sich in ihren physikalischen (vgl. Tabelle) sowie teilweise auch in ihren chemischen Eigenschaften.

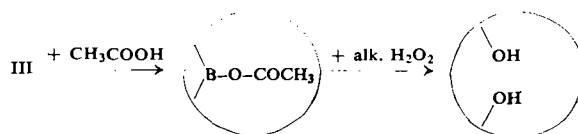


I erhält man bei der Hydroborierung von all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mit N-Triäthylborazan [1] bzw. Äthyl-diboran [2] sowie bei der Pyrolyse von Bortri-cyclododecyl [3].

II bildet sich quantitativ bei der thermischen Isomerisation von I in Gegenwart von Triäthylamin (z. B. Triäthylamin) und Wasserstoff unter Druck oberhalb 200 °C (Hydrierungs/Dehydrierungs-Gleichgewichte). II entsteht auch in geringer Menge bei der Pyrolyse der durch Hydroborierung von Cyclododecatrien sich bildenden polymeren Nebenprodukte (Dehydroborierungs/Hydroborierungs-Gleichgewichte). I und II, die sich in ihren IR-Spektren charakteristisch voneinander unterscheiden, sind autoxydabel. II ist jedoch gegenüber verschiedenen Agentien stabiler als I. Während II bei 150–200 °C von Äthylen (Verdrängungsreaktionen) [4] praktisch nicht und von Wasserstoff unter Druck (Hydrierung der B–C-Bindungen) [5] nur langsam angegriffen wird, reagiert I im wesentlichen so, wie dies von den Bortrialkylen BR₃ her bekannt ist.

III entsteht zu etwa 30–40 % neben I aus trans.trans.cis-Cyclododecatrien-(1.5.9) und N-Triäthylborazan [1, 6]. Um 200 °C isomerisiert sich III in I. Durch partielle Acetolyse [7]

und anschließende Oxydation mit alkalischem H₂O₂ erhält man aus III drei Cyclododecandiol, die gaschromatographisch als Diacetate getrennt wurden.



Wir vermuten, daß es sich bei III um die all-cis-Form der vier möglichen cis.trans-Isomeren handelt.

Centrobor	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵
I	115/10	—	0,9357 ₁	1,5100
II	113,5/10	+ 31	0,9220	1,5029
III	113/10	—	0,9219 ₆	1,5058

Tabelle 1. C₁₂H₂₁B-Isomere

Eingegangen am 2. April 1962 [Z 250]

[1] R. Köster, Angew. Chem. 69, 684 (1957).

[2] R. Köster u. G. Griaznov, Angew. Chem. 73, 171 (1961).

[3] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 74, 252 (1962).

[4] R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958).

[5] R. Köster, G. Bruno u. P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 644, 1 (1961).

[6] N. N. Greenwood u. J. H. Morris (J. Chem. Soc. 1960, 2922; Proc. Chem. Soc. 1960, 25) hatten demnach für ihre Untersuchungen keine reine Centrobor-Verbindung; vgl. Angew. Chem. 72, 328, 792 (1960).

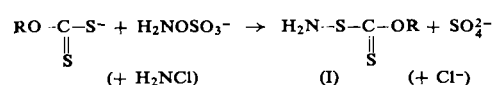
[7] P. Heimbach, Dissertation, T.H. Aachen 1960.

Thiohydroxylamin-S-monothiocarboxylate

Von Dr. R. Gösl

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Xanthogenate liefern mit Hydroxylamin-O-sulfonat oder Monochloramin in wäßriger Lösung bei 0 °C bis +10 °C rasch und fast quantitativ Derivate des Thiohydroxylamins (I), Thiohydroxylamin-S-monothiocarboxylate [1].



Die in der Tabelle angeführten Verbindungen I sind schwach gelbe, in Wasser schwer und in organischen Solventien leicht lösliche Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur in wenigen Tagen unter S-Abspaltung in Thiocarbamidsäure-O-alkylester, H₂N–CS–OR, übergehen. Sie oxydieren HJ und bilden mit Basen (OR[−], OH[−], CO₃^{2−}, Amin) in Dimethylformamid, Aceton oder Alkohol vorübergehend blaue bis rote Lösungen. Die Aminogruppe ist zur Kondensation mit Aldehyden fähig; besonders leicht werden die gut kristallisierenden und beständigen Thiooximderivate des Salicylaldehyds, RO–CS–S–N=CH–C₆H₄–OH, (II), erhalten.

	I		II
R	Kp °C/Torr	d ₂₅	Fp °C
CH ₃	41/0,15	1,29	96
C ₂ H ₅	54/0,4	1,21	73
n-C ₃ H ₇	62/0,4	1,15	101
i-C ₃ H ₇	49/0,1	1,13	67
n-C ₄ H ₉	78/0,5	1,12	72

Eingegangen am 27. März 1962 [Z 249]

[1] Bezeichnung analog zu den aus Thiosulfaten erhältlichen Thiohydroxylamin-S-sulfonaten, H₂N–S–SO₃[−]: R. Gösl u. A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.