

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 CCl<sub>4</sub>-Lösung mit Konzentrationen von 1–5 %. TMS als ext. Standard, Hexamethyldisilazan als zusätzlicher int. Standard.

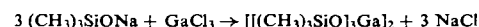
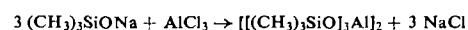
[4] Das Signal der Protonen am Stickstoff ist nicht berücksichtigt.

## <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen an tris-Trimethylsiloxy-Verbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums [1]

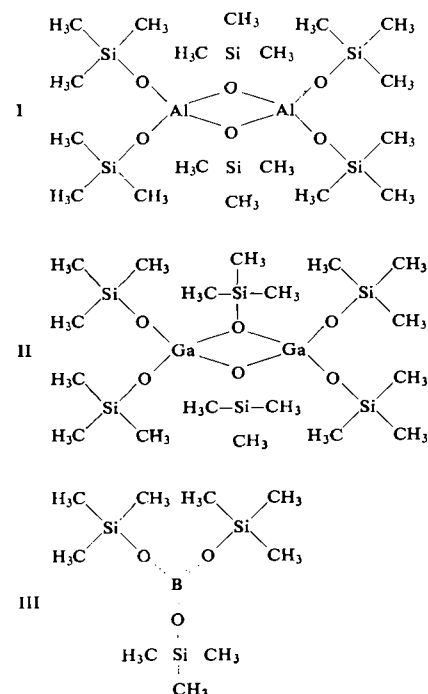
Von Dr. H. Schmidbaur und Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt

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 (Me<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>Al [2] bzw. (Me<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>Ga. 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 <sup>1</sup>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 Löschung der d<sub>π</sub>p<sub>π</sub>-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 vermessenes NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal, dessen Lage das Vorhandensein von Si–O-Bindungen anzeigt, deren d<sub>π</sub>p<sub>π</sub>-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 CCl<sub>4</sub>-Lösung mit Konzentrationen von 3–5 %, TMS als int. Standard.

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

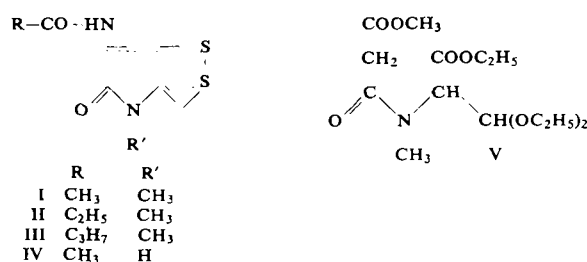
[6] *E. W. Abel u. Apar Singh*, J. chem. Soc. (London) **1959**, 690 und dortige Literaturangaben.

## 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-pyrrothine [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 Δ<sup>3</sup>-Pyrrolon (VII) bildete. Die enolische Hydroxylgruppe in 4-Stellung reagierte glatt mit Benzolsulfochlorid zu VIII.

