

Zwischen diesen Grenzen werden während der Fällung gleichzeitig nahezu stöchiometrische Mengen KMnO_4 - und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen zugegeben. Bei Unterschreiten des unteren Grenzpotentials wird nur KMnO_4 -Lösung zugespritzt, bei Überschreiten des oberen Grenzpotentials nur $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung^[6,7]. Mit diesem Verfahren ist es erstmals gelungen, bei pH 0, 1 und 2 Braunstein nahezu einheitlicher Partikelgröße herzustellen; die Niederschläge setzen sich schnell ab und sind leicht auszuwaschen. Teilchengröße, Oberflächenbeschaffenheit^[9], Schüttgewicht und elektrochemische Eigenschaften^[10] der Produkte hängen stark vom pH-Wert bei der Herstellung ab (Abb. 1 links und Mitte). Die Eigenschaften der bei pH 2 erhaltenen Probe sind mit der bei pH 1 erhaltenen nahezu identisch. Ungesteuerte Fällungen ergeben bei den gleichen pH-Werten schwer filtrier- und auswaschbare Niederschläge, die nach dem Trocknen als uneinheitliche Agglomerate anfallen (Abb. 1 rechts). Die gesteuert gefällten Präparate gehören strukturell zur $\delta\text{-MnO}_2$ -Gruppe^[8], die ungesteuert hergestellten sind überwiegend amorph.

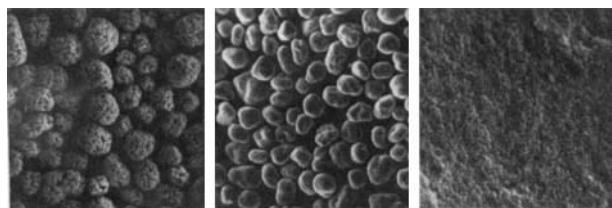


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Braunstein, der computergesteuert bei pH 0 und 1 (links bzw. Mitte) oder ungesteuert bei etwa pH 1 gefällt wurde (rechts). – Links: Vergrößerung: 110fach; Potentialgrenzen 1407/1432 mV; 87.1 Gew.-% aktives MnO_2 ; Teilchengröße 70 μm ; Schüttgewicht 0.72 g/cm^3 ; BET-Oberfläche: 169 m^2/g ; Entladekapazität $q_{\max} = 73.9 \text{ mA h/g}$. – Mitte: Vergrößerung 119fach; Potentialgrenzen 1347/1357 mV; 80.1 Gew.-% aktives MnO_2 ; Teilchengröße 45 μm ; Schüttgewicht 1.53 g/cm^3 ; BET-Oberfläche: 0.4 m^2/g ; Entladekapazität $q_{\max} = 81.3 \text{ mA h/g}$. – Rechts: Vergrößerung: 122fach; ohne Potentialsteuerung; 85.7 Gew.-% aktives MnO_2 ; Schüttgewicht 0.41 g/cm^3 ; BET-Oberfläche: 108 m^2/g ; Entladekapazität $q_{\max} = 11 \text{ mA h/g}$.

Bemerkenswert ist die Möglichkeit, durch gesteuerte Braunsteinfällung bei pH 0 einheitliche Partikel mit sehr großer Oberfläche (169 m^2/g) und bei pH 1 und 2 solche mit sehr kleiner Oberfläche (0.4 m^2/g) zu gewinnen. Letztgenannte erinnern im Habitus etwas an maritime Manganknollen.

Eingegangen am 22. Juli,
ergänzte Fassung am 19. August 1985 [Z 1397]

- [1] O. Glemser, *Angew. Chem.* **73** (1961) 785.
- [2] D. H. Buss, W. Diembeck, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 81.
- [3] J. Bauer, D. H. Buss, O. Glemser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 1070.
- [4] J. Bauer, D. H. Buss, O. Glemser, *J. Electrochem. Soc.*, im Druck.
- [5] A. Guyard, *Chem. News* **8** (1863) 292.
- [6] Ausführliche Beschreibung: G. Schaumberg, *Diplomarbeit*, Göttingen 1984.
- [7] Fällung der Präparate in einem 4 L-Rundkolben aus salpetersaurer Vorlage; pH-Messung mit Ingold-pH-Einstabmeßkette HA-605. Potentialmessung an Elektrographit (Sigr), Referenz Ag/AgCl über Luggin-Kapillare. Computergesteuerte Zugabe der Lösungen mittels Dosierpumpen der Firma CFG; Computer: Rockwell AIM 65. Verwendete Lösungen (p.A.-Chemikalien): 0.6 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0.4 M KMnO_4 -Lösung, 1 M KOH, 1 M HNO_3 . Aufarbeitung der Produkte durch mehrmaliges Aufschlämmen mit destilliertem Wasser und anschließende Trocknung bei 50°C und 15 Torr.

- [8] Die Debye-Scherrer-Diagramme der Proben sind identisch mit denen, die W. Buser, P. Graf und W. Feitknecht (*Helv. Chim. Acta* **37** (1954) 2322) von Proben erhielten, die aus Fällungen von KMnO_4 mit essigsaurer MnCl_2 -Lösungen stammten.
- [9] Der VARTA AG (Forschungs- und Entwicklungszentrum), Kelkheim, danken wir für die BET-Messungen.
- [10] Ermittlung der elektrochemischen Ladekapazität: Eine aus 3 g Testsubstanz, 1.5 g Graphit, 3.5 g Ni-Pulver und 1 mL Wasser hergestellte Paste wurde in ein 11 cm langes Röhren aus Nickeldrahtgewebe gepresst. Diese Testelektrode wurde in zylindrischen Plexiglaszellen mit einem Cd-Sinterblech als Gegenelektrode unter Verwendung von 30proz. KOH-Lösung als Elektrolyt galvanostatisch cyclisiert. Entladeschema: Volladung der Zelle mit 25 mA Ladestrom, anschließend Entladung mit 25 mA Gegenstrom bis zu einer Zellspannung von 0.8 V (vs. Cd/Cd(OH)₂ in 30proz. KOH-Lösung).

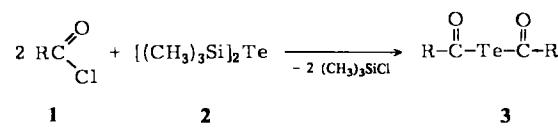
Neuartige Reaktionen von Acylhalogeniden mit Bis(trimethylsilyl)tellurid:

C,Te- und C,C-Verknüpfungen**

Von *Tevfik Severengiz, Wolf-Walther du Mont**,
*Dieter Lenoir** und *Heike Voss*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Telluroester mit C=Te-Gruppen sollten sowohl als 1,2-Dipole wie auch als weiche Liganden interessant sein; dennoch ist über sie sehr wenig bekannt. Einzig Verbindungen mit sehr sperrigen Substituenten vom Typ $t\text{BuC}(\text{=Te})\text{OR}$ sind nachgewiesen worden, wobei die *tert*-Butylgruppe für die Stabilität entscheidend ist^[1]. Auf der Suche nach Tellurreagentien^[2] und Olefinsynthesen^[3] fanden wir, daß Bis(trimethylsilyl)tellurid **2** mit einfachen Ketonen nicht^[4], mit Acylhalogeniden dagegen spontan reagiert.



a, R = CH₃; b, R = C(CH₃)₃

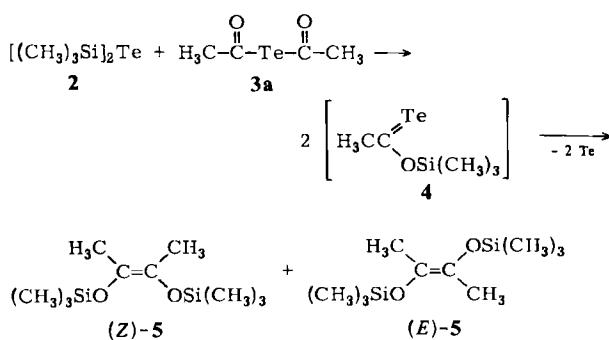
Diacetyltellurid **3a** wird in praktisch quantitativer Rohausbeute erhalten, wenn Acetylchlorid **1a** bei -30°C mit **2** im Unterschuß umgesetzt wird; auf die gleiche Weise reagiert Pivaloylchlorid mit **2** bei -10 bis -20°C zu **3b**^[5,6]. In den IR-Spektren von **3** erscheint jeweils das charakteristische Bandenpaar für $\nu(\text{C=O})$; die Massenspektren zeigen Peaks der Molekülionen (korrekte Isotopenverteilung) sowie der durch Abspaltung von CO und Acylgruppen entstehenden Fragmente. Anders als Dialkyl- sind die Diacyltelluride **3** äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich; unter den Hydrolyseprodukten finden sich die entsprechenden Diacylditelluride (MS-Nachweis)^[7].

Bemerkenswert ist die Reaktion von **3a** mit **2**: Beim Mischen der beiden Tellurverbindungen (-20°C, ohne Lösungsmittel) tritt rasch eine intensiv blaue Farbe auf, und zugleich beginnt die Abscheidung von Tellur. Ein sofort aufgenommenes Massenspektrum zeigt den vollständigen Verbrauch von **3a** (keine Signalgruppe um m/z 216^[6]); da-

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dr. T. Severengiz, Priv.-Doz. Dr. D. Lenoir, H. Voss
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

für treten neue Peaks auf, die von Telluroessigsäuretrime-thylsilylester **4** stammen (m/z 246, M^+ für ^{130}Te). Der Zer-fall von **4** und die Bildung der Endprodukte (*E*)- und (*Z*)-**5** wurden massenspektroskopisch verfolgt^[8].



Die Bildung von **4** wird durch die Knüpfung der Si—O-Bindung begünstigt^[9]. Nach 12–15 h bei Raumtemperatur ist die NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **5** (Isomerengemisch, (*E*)-**5** : (*Z*)-**5** ≈ 55 : 45) praktisch quantitativ (Ausbeute nach Destillation ($K_p = 68\text{--}78^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$): 60–70%)^[10]. Die 2-Butenderivate **5** bilden sich auch, wenn man **2** mit äquimolaren Mengen an Acetylchlorid **1a** umsetzt (Ausbeute nach Destillation: ca. 70%); in exothermer Reaktion scheidet sich Tellur ab, und es tritt eine blaue Farbe auf. Demnach reagiert Acetylchlorid **1a** mit **2** im Sinne einer Acyloinkondensation, die wie im System $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Na}$ zum Endiodidisilylether führt^[11]. Die tiefblaue Farbe röhrt von der labilen Zwischenstufe **4** her, die eine C=Te-Bindung hat. Bei der Reaktion von **2** mit äquimolaren Mengen an Pivaloylchlorid **1b** (oder auch an **3b**) lässt sich der entsprechende Telluroester $t\text{BuC}(\text{=Te})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ im Gemisch nachweisen^[12]; im UV/VIS-Spektrum erkennt man die für die C=Te-Gruppe charakteristischen Absorptionen bei $\lambda = 624$ und 350 nm (blaue Lösung in *n*-Pentan)^[11]. In diesem Fall tritt – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – keine acyloinartige C,C-Verknüpfung ein^[12].

Der spontane Zerfall des von sperrigen Substituenten freien Esters **4** bei Raumtemperatur unter Bildung einer C=C-Bindung und Abscheidung von elementarem Chalkogen ist in der Carbonylchemie ohne Vorbild. Formal ähnelt diese Reaktion der photochemischen Entschwefelung von Thioestern $\text{RC}(\text{=S})\text{OR}'$ ^[13, 14].

Arbeitsvorschrift

3a: Zu 3.58 g (45.6 mmol) **1a** gibt man bei -30°C unter Argon tropfenweise 2.26 g (8.3 mmol) **2**. Danach wird die braune Suspension noch 30 min bei -30°C gerührt, und dann werden bei 0°C Chlortrimethylsilan und überschüssiges Acetylchlorid unter verminderter Druck entfernt. Es bleiben 1.3 g (74%) **3a** als gelborange Flüssigkeit zurück [6]. – Entsprechend erhält man aus 3.2 g (26.5 mmol) **1b** bei -10 bis -20°C mit 1.5 g (5.5 mmol) **2** 1.4 g (85%) **3b** als türkisfarbene Flüssigkeit [6].

Eingegangen am 29. Juli,
veränderte Fassung am 4. September 1985 [Z 1401]

- [1] A. G. M. Barrett, D. H. R. Barton, R. W. Read, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 645.
- [2] L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C 1.
- [3] D. Lenoir, D. Malwitz, B. Meyer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2965; D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [4] K. Steliou, M. Mrani, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3104; Verbindungen des Typs $(\text{R},\text{M})_2\text{S}$ ($\text{M} = \text{Si, Sn}$) reagieren mit Ketonen zu Thioketonen.
- [5] Synthese eines Tellrophthalsäureanhydrids: J. Bergmann, L. Engman, *Org. Prep. Proced. Int.* 10 (1978) 289.

[6] **3a**: gelbe Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 2.1$; MS (70 eV, 70°C): m/z 216 (38%, M^+), 188 (1, $M^+ - \text{CO}$), 174 (4, $\text{CH}_3\text{COTeH}^+$), 173 (4, CH_3COTe^+), 143 (7, CH_3Te^+), 130 (26, Te^+), 44 (38, CH_3COH^+), 43 (100, CH_3CO^+), 42 (56, CH_2CO^+); korrekte Elementaranalyse: IR (CsI/Film): $\nu = 260$ (m), 460 (w), 555 (vs), 800 (w), 845 (w), 910 (m), 942 (m), 1073 (s), 1090 (sh), 1122 (w), 1226 (w), 1260 (w), 1342 (m), 1410 (m), 1712 (vs), 1756 (m), 1822 (w), 2915 (w), 2990 (w), 3410 (w) cm^{-1} . – **3b**: gelb-grünliche Flüssigkeit, $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS ext.): $\delta = 1.7$; MS (70 eV, 70°C): m/z 300 (5%, M^+), 272 (5, $M^+ - \text{CO}$), 216 (2, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COTeH}^+$), 130 (8, Te^+), 86 (38, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}^+$), 85 (100, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$); korrekte Elementaranalyse: IR (CsI/Nujol): $\nu = 1705$ (vs), 1752 (m) cm^{-1} .

[7] Ähnlich verläuft die Hydrolyse von Dibenzoylselenid zu Dibenzoyldiselenid: H. Ishihara, S. Kato, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3751. Diacylditelluride entstehen auch bei Reaktionen von Na_2Te mit Acylhalogeniden: W.-W. du Mont, T. Severengiz, unveröffentlicht.

[8] MS-Daten von **4** (70 eV, 70°C): m/z 246 (10%, M^+), 117 (92, $M^+ - \text{Te} + 1$), 75 (40, $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}^+$), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$), 45 (56%, CH_3CHOH), 43 (48%, CH_3CO^+). Die Signale von **3a** nehmen zugunsten der Signale von (*E*)- und (*Z*)-**5** (m/z 232 (M^+)) ab; bereits nach 2–3 h bei Raumtemperatur hat der überwiegende Teil von **4** zu **5** reagiert.

[9] Zur Rolle der Si-O-Verknüpfung bei Thio- und Selenoestern: a) S. Kato, W. Akada, M. Mizuta, Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 244; b) M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, H. M. Schiebel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 564; c) [7].

[10] a) Über die Synthese von (*Z*)-**5** wurde berichtet: I. Ugi, R. Schwarz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 789 ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.09$ (18 H), 1.63 (6 H); $K_p = 64^\circ\text{C}/12 \text{ mbar}$); b) (*Z*)-**5**/*(E*)-**5**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.29$ und 0.38 (je 18 H), 1.83 und 2.0 (je 6 H); $K_p = 68\text{--}78^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$; MS: m/z 232 (0.5%, M^+).

[11] K. Rühlmann, *Synthesis* 1971, 236.

[12] $t\text{BuC}(\text{=Te})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$: MS (70 eV, 70°C): m/z 288 (5%, M^+ mit ^{130}Te), 216 (1, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COTeH}^+$), 159 (100, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COHSi}(\text{CH}_3)_3 \triangleq M^+ - \text{Te} + 1$), 130 (4, Te^+), 86 (80, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}^+$), 85 (100, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$). Versuche zur Reinigung sind im Gange. Destillation liefert folgende Zersetzungsprodukte: $K_p = 25\text{--}27^\circ\text{C}/1 \text{ mbar}$: **2** [$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.65$; MS: m/z 276 (M^+)] und $t\text{Bu}_2\text{Te}$ [$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 1.75$; MS: m/z 244 (M^+)]; $K_p = 50\text{--}52^\circ\text{C}/1 \text{ mbar}$: $t\text{Bu}_2\text{Te}_2$ [$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 1.7$; MS: m/z 374 (M^+ für 2 · ^{130}Te) und $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Te-t-C}_4\text{H}_9$, $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.39$, 1.25; MS: m/z 260 (M^+)]. Zusammen etwa 70% Ausbeute bezogen auf **2** und **3b**. Der Vorlauf enthält $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ (m/z 147 (M^+ – 15)).

[13] U. Schmidt, K. H. Kabitzke, *Angew. Chem.* 76 (1964) 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 641.

[14] Anmerkung bei der Korrektur (6. November 1985): Ein verwandter Reaktionstyp ist die Zersetzung des instabilen $(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{C=S=O}$, die unter anderem zum Olefin $(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{C=C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ führt: R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* 97 (1985) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 855.

Strukturaufklärung von Epidermin, einem ribosomal synthetisierten, heterodet tetracyclischen Polypeptid-Antibioticum

Von Hermann Allgaier, Günther Jung*, Rolf G. Werner, Ursula Schneider und Hans Zähner

Wir isolierten einen neuen Wirkstoff aus dem Kulturfiltrat von *Staphylococcus epidermidis* Tü 3298, der insbesondere gegen die bei Akneerkrankungen auftretenden Erreger *Propionibacterium acnes* sowie gegen Staphylokokken und Streptokokken hochwirksam ist (Abb. 1). Nach Adsorption an Amberlite XAD-8, Chromatographie an Sephadex LH-20 sowie zwei Reinigungsschritten durch multiplikative Gegenstromverteilung konnte das Antibioticum rein isoliert werden.

Das saure Totalhydrolysat von Epidermin enthielt dreizehn Proteinaminosäuren, zwei Lanthionine und ein 3-Methyllanthionin. Die *meso*- bzw. (2*S*,3*S*,6*R*)-Konfiguration

- [*] Prof. Dr. G. Jung, Dr. H. Allgaier
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Priv.-Doz. Dr. R. G. Werner
Abteilung Biotechnische Verfahren der Dr. Karl Thomae GmbH
D-7950 Biberach
Prof. Dr. H. Zähner, Dr. U. Schneider
Institut für Biologie, Mikrobiologie 1 der Universität
Auf der Morgenstelle 28, D-7400 Tübingen