

unserem Reaktionssystem mit Phosphat (oder ADP) zum Acetylphosphat (oder Acetyl-ADP), das mit ADP (bzw. Phosphat) zu ATP reagierte.

Die Bildung von Acetanhydrid bei der Oxidation von 2-Methyl-1,4-naphthochinon-1-acetat mit *N*-Bromsuccinimid in Eisessig haben soeben *Thanassi* und *Cohen*^[6] beschrieben.

Wir erhielten Durohydrochinonmonoacetat (3) mit ca. 35 % Ausbeute durch Acetylieren von Durohydrochinon bei 0 °C mit Acetylchlorid in Pyridin neben dem Diacetat, von dem es durch seine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit beim Chromatographieren an Kieselgel in Chloroform abgetrennt wurde. Der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser und anschließend aus Benzol liegt bei 146,5–147,5 °C.

Zur oxidativen Phosphorylierung wurden in einem 50-ml-Schliffkolben 48 mg (0,1 mmol) ADP-3H₂O (C.F.Boehringer und Söhne, Mannheim-Waldhof), 0,87 ml einer 0,115 M Lösung von 85-proz. Phosphorsäure in Dioxan und 5 ml 0,1 M Tetrabutylammoniumhydroxid - Lösung in Isopropanol (Merck, Darmstadt) zusammen am Rotationsapparat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde nach mehrmaligem Abdampfen mit Äthanol 5 Std. über P₂O₅ und festem KOH bei Ölumpenvakuum im Exsikkator getrocknet, dann in 5 ml über CaH₂ getrocknetem Pyridin mit 20,8 mg Durohydrochinonmonoacetat (3) und dann unter Eiskühlung und Magnetrührern mit 0,014 ml (0,25 mmol) Brom oder 47 mg (0,11 mmol) Tetrabromothochinon versetzt. Nach halbstündigem Röhren im Eisbad und anderthalbstündigem Röhren bei 20 °C wurde im Vakuum eingetrocknet und der Rückstand quantitativ in 2,0 ml Methanol gelöst. Von dieser Lösung wurden 0,5 ml auf eine 20×20 cm² Dünnschichtplatte (0,5 mm Kieselgel HF₂₅₄, Merck) aufgetragen, zuerst mit Chloroform/Methanol (10:3) und anschließend nach dem Trocknen mit einem Fön, mit n-Propanol/konz. Ammoniak/Wasser (6:3:1) entwickelt. Nach dem Trocknen wurde die untere fluoreszenzlöschende ATP-Zone ausgeschabt und das Kieselgel mit 0,05 M Tris-Puffer (pH = 7,55) auf 25 ml eluiert. Die enzymatisch ermittelten^[7], auf eingesetztes ADP bezogenen Ausbeuten an ATP waren: bei Oxidation mit Brom 6,0 und 6,6 %, bei Oxidation mit Tetrabromothochinon 9,5 %, ohne Oxidationsmittel 0,0 % und ohne Monoacetylurohydrochinon 0,08 %.

Eingegangen am 18. Dezember 1967 [Z 686]

[*] Prof. Dr. Th. Wieland und Dipl.-Chem. H. Aquila
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7–9

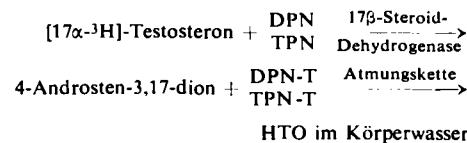
- [1] Modellversuche zur oxidativen Phosphorylierung, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: [5].
[2] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, Naturwissenschaften 54, 80 (1967).
[3] Th. Wieland u. R. Lambert, Chem. Ber. 89, 2476 (1956).
[4] Th. Wieland u. F. Pattermann, Angew. Chem. 70, 313 (1958); Chem. Ber. 92, 2917 (1959).
[5] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, Chem. Ber. 100, 3869 (1967).

[6] J. W. Thanassi u. L. A. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 89, 5733 (1967).
[7] H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

Radiospirometrische Bestimmung der in-vivo-Oxidation von [17α-³H]-Testosteron und seinen Estern an C-17

Von M. Wenzel, L. Pitzel und P.-E. Schulze^[*]

Durch „stoffwechsel-labile“ Markierung mit Deuterium oder Tritium gelingt es, die Oxidation in spezifischer Position von organischen Verbindungen in einem Organismus durch Aktivitätsmessung des Wassers der ausgeatmeten Luft zu ermitteln^[1,2]. Wir verwendeten diese Methode zur Bestimmung der Mindest-Oxidation von [17α-³H]-Testosteron und der Mindest-Oxidation und Verseifungsgeschwindigkeit seiner 17β-Ester, Testosteron-acetat und -önanthat, bei Ratten. Der Bestimmung liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Die [17α-³H]-Testosteronester müssen im Organismus verseift werden, bevor das Testosteron oxidiert werden kann.

Kennt man die injizierte Radioaktivität, das Gewicht des Versuchstieres (und damit das Gesamtkörperwasser^[2a]), so lässt sich durch Messung der spezifischen Tritium-Aktivität in einer destillierten Körperwasserprobe die oxidierte Steroid-Menge nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\frac{\mu\text{Ci pro ml Körperwasserdestillat}}{\mu\text{Ci inj. Steroid pro ml Körperwasser}} \cdot 100 = \text{Mindest-Oxidation in \%}$$

Die so ermittelte Zeitabhängigkeit der Oxidation von [17α-³H]-Testosteron^[3], [17α-³H]-Testosteron-17β-acetat und [17α-³H]-Testosteron-17β-önanthat, die in einer früher beschriebenen Apparatur^[1] ausgeführt wurde, zeigt Abb. 1.

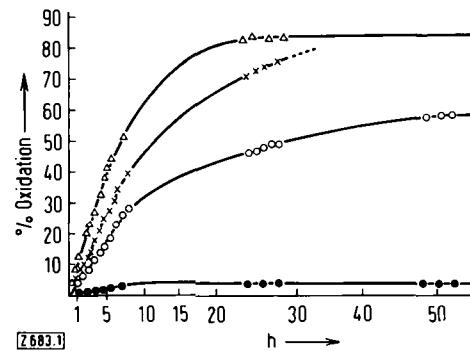


Abb. 1. In-vivo-Oxidation von [7-³H]-Testosteron (—○—), [17α-³H]-Testosteron (—Δ—Δ) sowie des Acetates (—×—×) und Önanthates (—○—○) in männlichen Ratten.

Injektion der in Propylenglykol und physiologischer Kochsalzlösung (1:1) gelösten Steroide: 0,5 ml intramuskulär.

Ordinate: % Oxidation an C-7 bzw. C-17.

Danach wird Testosteron – nach einer Gabe von 0,4 μmol/kg Ratte – innerhalb von 24 Stunden mindestens zu 85 % zum 17-Keton oxidiert, während Testosteron-acetat (0,35 μmol/kg) und -önanthat (0,6 μmol/kg) nach dieser Zeit erst zu 70 bzw. 40 % verseift und zum 17-Keton oxidiert worden sind.

Diese Ergebnisse sind schwer mit den Vorstellungen über die verlängerte Wirkungsdauer (z.B. beim Testosteron-önanthat 28 bis 30 Tage) von Hormonestern in Übereinstimmung zu bringen. Die Ursache könnte darin liegen, daß bei den Untersuchungen von *Junkmann* und *Witzel*^[4] pro Tier 1 bis 5 mg Hormon (12 bis 60 μ mol/kg) – teilweise in öliger Suspension – injiziert worden sind. Möglicherweise sind unter diesen Umständen Resorption, Verseifung und Oxidation verringert. Wir konnten früher zeigen, daß mit steigender Steroid-Dosis der oxidierte Anteil abnimmt, obwohl die Kapazität der 17 β -Hydroxysteroid-Dehydrogenase noch nicht erschöpft ist^[2].

Injiziert man Ratten [$7\text{-}^3\text{H}$]-Testosteron (0,11 mg/kg), so findet man nur sehr wenig Tritium im Körperwasser (Abb. 1), da keine Oxidation an C-7 eintritt, was die Spezifität der Methode beweist. (Über eine geringe Hydroxylierung an C-7 vgl. [5]).

Eingegangen am 14. Dezember 1967 [Z 683]

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Wenzel, cand. chem. L. Pitzel und Dr. P.-E. Schulze
Physiologisch-Chemisches Institut der Freien Universität
1 Berlin 33, Arnimallee 22
und Hauptlaboratorium der Schering AG,
1 Berlin 65, Müllerstraße 170

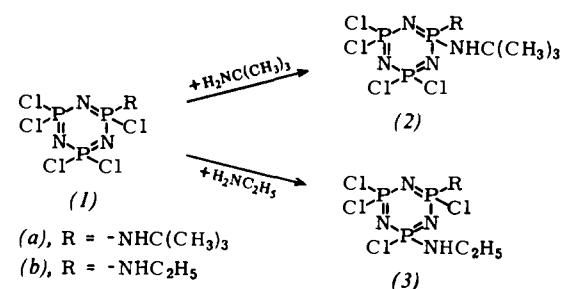
- [1] *M. Wenzel, H. Kleuker u. P.-E. Schulze, Z. Naturforsch. 21b, 1178 (1966).*
 - [2] *M. Wenzel u. E. Kraas, Acta endocrinol. 56, 385 (1967).*
 - [2a] *Das Gesamtkörperwasser beträgt 64–68 % des Gewichtes des Tieres; N. Pace u. E. Rathbun, J. biol. Chemistry 158, 667 (1945).*
 - [3] *W. Christ, M. Wenzel u. P.-E. Schulze, J. labelled Compounds 3, 311 (1967).*
 - [4] *K. Junkmann u. H. Witzel, Z. Vitamin-Hormon-Forsch. 9, 238 (1958).*
 - [5] *W. Le Roy, L. Mushen u. A. Colas, Steroids 9, 23 (1967).*

Struktur der Aminolyseprodukte von Aminopentachlorcyclotriphosphazenen

Von *R. Keat* [+] und *R. A. Shaw* [**]

Bei der Substitution der Chloratome im Hexachlorcyclotriphosphazan durch primäre oder sekundäre Amine können verschiedene Substitutionsmuster auftreten^[1]. Wir haben am Beispiel der Amino-Derivate (1) untersucht, durch welchen Einfluß die Struktur des Aminolyseproduktes bestimmt wird.

Behandelt man die tert.-Butylamino-Verbindung (1a) mit weiterem tert.-Butylamin, so entsteht die geminale Diamino-Verbindung (2a) [11], während man aus der Äthylamino-Verbindung (1b) mit Äthylamin das Derivat (3b) erhält [12].



Die Umsetzung von (1a) mit Äthylamin liefert ein Diamin vom $F_p = 68-70^\circ\text{C}$, während sich ein Diamin vom $F_p = 104-105^\circ\text{C}$ bildet, wenn man die Aminogruppen in umgekehrter Reihenfolge einführt, d.h. (1b) mit tert.-Butylamin behandelt. Würde die bereits am Ring befindliche Aminogruppe den Eintrittsort der zweiten Aminogruppe bestimmen, so müßte das niedrigschmelzende Isomer die geminale, das höherschmelzende Produkt die nicht-geminale Diamino-

Verbindung sein. In Wirklichkeit hat die Verbindung vom $F_p = 68\text{--}70^\circ\text{C}$ die Struktur (3a), während der Substanz vom $F_p = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ die Formel (2b) zukommt. Offenbar bestimmt hier also das angreifende Nucleophil die Struktur des Produktes, doch muß dies nicht notwendigerweise bei allen Phosphazenen der Fall sein.

Alle hier beschriebenen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen. Die Strukturen wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bewiesen (vgl. [2]). Die dünnenschicht-chromatographische Analyse ergab, daß die genannten Produkte mit über 85 % Ausbeute gebildet werden. Die Methoden der Synthese, Trennung und Strukturanalyse wurden bereits früher beschrieben [1e-h, 2].

Eingegangen am 27. Oktober und 18. Dezember 1967 [Z 678]

[*] Dr. R. Keat
Chemistry Department, The University
Glasgow, W. 2 (Schottland)

[**] Prof. R. A. Shaw
Department of Chemistry,
Birkbeck College (University of London)
Malet Street, London, W.C.1 (England)

- [1] [a] G. Ottmann, H. Agahigian, H. Hooks, G. D. Vickers, E. Kober u. R. Rätz, Inorg. Chem. 3, 753 (1964); [b] C. T. Ford, F. E. Dickson u. I. I. Bezman, Inorg. Chem. 4, 890 (1965); [c] A. A. Kropacheva u. N. M. Kashnikova, Ž. obšč. Chim. 35, 1978 (1965); [d] R. N. Das, R. A. Shaw u. B. C. Smith, unveröffentlicht; R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons u. B. C. Smith, Chem. Rev. 62, 247 (1962); [e] R. Keat u. R. A. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1965, 2215; [f] S. K. Das, R. Keat, R. A. Shaw u. B. C. Smith, J. chem. Soc. (London) 1965, 5032; [g] R. Keat u. R. A. Shaw, J. chem. Soc. (London) (A) 1966, 908; [h] S. K. Das, R. Keat, R. A. Shaw u. B. C. Smith, J. chem. Soc. (London) (A) 1966, 1677. [2] R. Keat, S. K. Ray u. R. A. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1965, 7193.

Trimethylsilyl-Derivate des Germaniums und Zinns. — Elektronenbalance-Bindungen des Siliciums

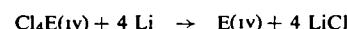
Von H. Bürger und U. Goetze^[*]

Strukturanalysen und spektroskopische Untersuchungen an den Elektronenüberschuß-Verbindungen vom Typ $(R_3Si)_2E(vi)$ (1) und $(R_3Si)_3E(v)$ (2) [$R = H, Cl, I_3$; $E(vi) = O, S, Se, Te; E(v) = N, P, As, Sb$] haben gezeigt, daß die Elemente O und N angenähert sp - bzw. sp^2 -Hybridorbitale, alle anderen Elemente jedoch in ihren Bindungen an das Si-Atom vorwiegend p -Orbitale benutzen^[1], so daß sich die Bindungsparameter in den Reihen (1) und (2) nicht direkt vergleichen lassen. Dagegen ist in den Elektronenbalance-Verbindungen $(R_3Si)_4E(iv)$ (3) das E-Atom sp^3 -hybridisiert; vergleichende Betrachtungen von Verbindungen des Typs (3) werden somit nicht durch Änderungen des s-Charakters der SiE-Bindungen verfälscht.

Wir haben die Reihe (3) durch Darstellung der Verbindungen $[(CH_3)_3Si]_4Ge$ (3c) und $[(CH_3)_3Si]_4Sn$ (3d) vervollständigt und diese zusammen mit $[(CH_3)_3Si]_4C$ (3a)^[2] und $[(CH_3)_3Si]_4Si$ (3b)^[3] IR-, Raman- und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Verbindungen (3c) und (3d) wurden ähnlich wie (3a)^[2] und (3b)^[3] dargestellt:



Bei $E(\text{IV}) = \text{Ge}$ und Sn läuft daneben die Reduktion



ab, nach der 50 % des eingesetzten Ge bzw. 80 % des Sn als Metall zurückgewonnen werden. Bezogen auf die Bildungsreaktion liegen die Ausbeuten bei 70 % (3c) und 50–60 % (3d). Wie (3a) und (3b) haben die farblosen, aus CH_3CN gut kristallisierenden, bei $60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimierenden