

Diese Ergebnisse sind schwer mit den Vorstellungen über die verlängerte Wirkungsdauer (z.B. beim Testosteron-önanth 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 µmol/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 17β-Hydroxysteroid-Dehydrogenase noch nicht erschöpft ist^[2].

Injiziert man Ratten [7-³H]-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-Fermentforsch. 9, 238 (1958).

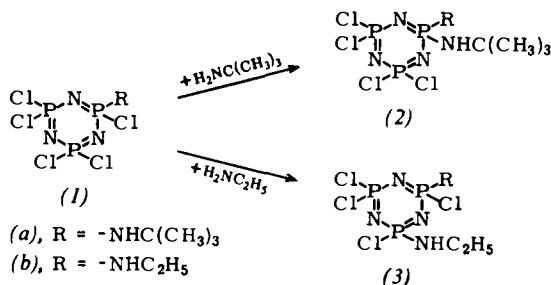
[5] W. Le Roy, L. Mushen u. A. Colas, Steroids 9, 23 (1967).

Struktur der Aminolyseprodukte von Aminopentachlorcyclotriphosphazenen

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

Bei der Substitution der Chloratome im Hexachlorcyclotriphosphazenen 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)^[1f], während man aus der Äthylamino-Verbindung (1b) mit Äthylamin das Derivat (3b) erhält^[1d].



Die Umsetzung von (1a) mit Äthylamin liefert ein Diamin vom $\text{Fp} = 68\text{--}70^\circ\text{C}$, während sich ein Diamin vom $\text{Fp} = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ bildet, wenn man die Aminogruppen in umgekehrter Reihenfolge einführt, d.h. (1b) mit tert.-Butylamin behandelt. Würde die bereits am Ring befindliche Amino-Gruppe 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 $\text{Fp} = 68\text{--}70^\circ\text{C}$ die Struktur (3a), während der Substanz vom $\text{Fp} = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ 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 ^1H -NMR-Spektroskopie bewiesen (vgl. [2]). Die dünnschicht-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)

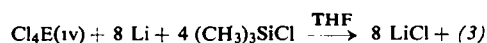
[1] [a] G. Ottmann, H. Agahigian, H. Hooks, G. D. Vickers, E. Kober u. R. Rätz, Inorg. Chem. 3, 753 (1964); [b] C. T. Ford, F. E. Dickson u. I. I. Bezman, Inorg. Chem. 4, 890 (1965); [c] A. A. Kropacheva u. N. M. Kashnikova, Ž. obšč. Chim. 35, 1978 (1965); [d] R. N. Das, R. A. Shaw u. B. C. Smith, unveröffentlicht; 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

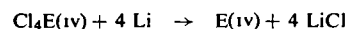
Von H. Bürger und U. Goetze^[*]

Strukturanalysen und spektroskopische Untersuchungen an den Elektronenüberschuß-Verbindungen vom Typ $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{E}(\text{vi})$ (1) und $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{E}(\text{v})$ (2) [$\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{I}$; $\text{E}(\text{vi}) = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{E}(\text{v}) = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$] haben gezeigt, daß die Elemente O und N angenähert sp^2 - 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 $(\text{R}_3\text{Si})_4\text{E}(\text{iv})$ (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 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Ge}$ (3c) und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Sn}$ (3d) vervollständigt und diese zusammen mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{C}$ (3a)^[2] und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ (3b)^[3] IR-, Raman- und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Verbindungen (3c) und (3d) wurden ähnlich wie (3a)^[2] und (3b)^[3] dargestellt:



Bei $\text{E}(\text{rv}) = \text{Ge}$ 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