

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 µmol/kg) – teilweise in öiger Suspension – injiziert worden sind. Möglicherweise sind unter diesen Umständen Resorption, Verseifung und Oxidation verrinert. 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).

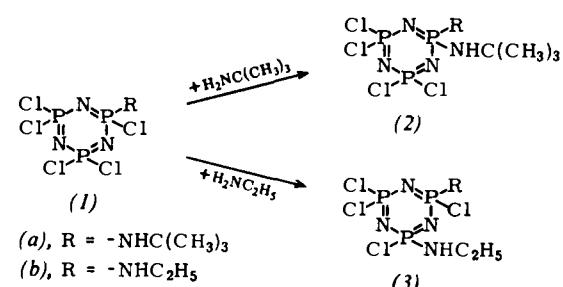
[5] W. Le Roy, L. Mushen u. A. Colas, Steroids 9, 23 (1967).

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 Fp = 68–70 °C, während sich ein Diamin vom Fp = 104–105 °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 Fp = 68–70 °C die Struktur (3a), während der Substanz vom Fp = 104–105 °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 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. Agahian, 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.

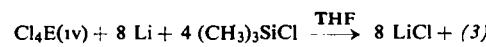
[2] R. Keat, S. K. Ray u. R. A. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1965, 7193.

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

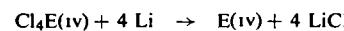
Von H. Bürger und U. Goetze^[*]

Strukturanalysen und spektroskopische Untersuchungen an den Elektronenüberschuß-Verbindungen vom Typ (R₃Si)₂E(vi) (1) und (R₃Si)₃E(v) (2) [R = H, Cl₃; E(vi) = O, S, Se, Te; E(v) = N, P, As, Sb] haben gezeigt, daß die Elemente O und N angenähert sp- bzw. sp²-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 (R₃Si)₄E(iv) (3) das E-Atom sp³-hybridisiert; vergleichende Betrachtungen von Verbindungen des Typs (3) werden somit nicht durch Änderungen des s-Charakters der Si-E-Bindungen verfälscht.

Wir haben die Reihe (3) durch Darstellung der Verbindungen [(CH₃)₃Si]₄Ge (3c) und [(CH₃)₃Si]₄Sn (3d) vervollständigt und diese zusammen mit [(CH₃)₃Si]₄C (3a)^[2] und [(CH₃)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(vi) = 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 CH₃CN gut kristallisierenden, bei 60 °C/10⁻⁴ Torr sublimierenden

	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{E}(\text{IV})$	Fp (°C) [a]	$^1\text{H-NMR}$ $\delta \pm 0,01$	$J(^1\text{H}^{13}\text{C}) \pm 0,5$ (Hz)	$J(^1\text{H}^{29}\text{Si}) \pm 0,1$ (Hz)	$J(^1\text{H}\text{E}(\text{IV}))$ (Hz)
(3a)	C	305–307 [2]	0,23 [b] 0,2 [2]	119,5	6,3	$^{13}\text{C}:(1,4 \text{ [c]})$
(3b)	Si	319–321 [3]	0,21	120,0	6,5	$^{29}\text{Si}: 2,2 \pm 0,1$
(3c)	Ge	295	0,24	120,5	6,7	—
(3d)	Sn	235–236	0,29	120,7	6,7	$^{119}\text{Sn}: 22,2 \pm 0,2$ $^{117}\text{Sn}: 21,5 \pm 0,2$

[a] In abgeschmolzener Kapillare.

[b] 25-proz. Lösung in CCl_4 , TMS und Cyclohexan als innere Standards, Varian A 60.

[c] Grenze des Auflösungsvermögens.

Kugelkreisel-Moleküle (3c) und (3d) ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte und eine hohe Flüchtigkeit. Von KOH werden sie zu $(\text{GeV}_2)_x$ bzw. Sn zersetzt. Alkohol und H_2O greifen langsamer als bei (3b) an.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen einen stetigen Gang aller δ - und J -Werte und keine Unregelmäßigkeiten wie bei den Verbindungen (1) und (2). Die Schwingungen des $\text{Si}_4\text{E}(\text{IV})$ -Skelettes folgen die Auswahlregeln idealer Tetraeder. Die Grundschwingungen v_1 bis v_4 liegen bei folgenden Frequenzen [in $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$]:

(3a)	$v_1 = 382$	$v_2 = 151$	$v_3 = 673$	$v_4 = 176$
(3b)	328	90	457	101
(3c)	319	68	361	89
(3d)	311	58	330	73

Qualitativ bestätigt die Lage der Valenzschwingungen, daß trotz geringerer Polarität die $(\text{sp}^3)\text{Si}-(\text{sp}^3)\text{Sn}-\sigma$ -Bindung in (3d) [$\bar{\nu} = 326 \text{ cm}^{-1}$] stärker als die $(\text{sp}^3)\text{Si}-(\text{p}^3)\text{Sb}$ -Bindung im $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{Sb}$ [$\bar{\nu} = 319 \text{ cm}^{-1}$], die SiC-Bindung in (3a) dagegen wegen ihres geringeren s-Charakters, der geringeren Polarität und der fehlenden Verstärkung durch π -Anteile wesentlich schwächer als die SiN-Bindung im $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ ist. Über die Kraftkonstanten von (3a)–(3d) werden wir im Zusammenhang mit der vollständigen Analyse der Schwingungsspektren berichten.

Eingegangen am 19. Dezember 1967 [Z 685]

[*] Doz. Dr. H. Bürger und Dipl.-Chem. U. Goetze
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule

33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] H. Bürger, Fortschr. chem. Forsch. 9, 1 (1967); H. Bürger, U. Goetze u. W. Sawodny, Spectrochim. Acta, im Druck.

[2] R. L. Merker u. M. J. Scott, J. organomet. Chem. 4, 98 (1965).

[3] H. Gilman u. C. L. Smith, J. Amer. chem. Soc. 86, 1454 (1964); J. organomet. Chem. 8, 245 (1967).

Synthese eines Alkeninylamins

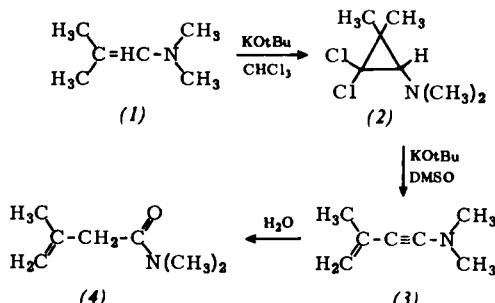
Von T. C. Shields, W. E. Billups und A. N. Kurtz[*]

Alkeninylamine sind kürzlich dargestellt worden^[1] und haben großes Interesse gefunden. Uns gelang die Synthese eines Alkeninylamins durch Ausweitung eines für die Darstellung von Alkeninen bekannten Verfahrens^[2].

Behandelt man Isobutenyl-dimethylamin (1) mit Chloroform und überschüssigem Kalium-tert.-butoxid in Pentan, so entsteht mit 32 % Ausbeute (2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl)dimethylamin (2)^[3]. Sein NMR-Spektrum besteht aus vier scharfen Singulett bei $\tau = 7,73$ [6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe], 8,38 (1 H, Cyclopropyl-Proton) sowie bei $\tau = 8,73$ und 8,77 [je 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe].

Dehydrochlorierung von (2) mit Kalium-tert.-butoxid bei 25–40 °C (5 Std.) ergibt mit 20–30 % Ausbeute Dimethyl-(3-methylbut-3-en-1-inyl)amin (3). Sein NMR-Spektrum enthält ein Multiplett bei $\tau = 5,24$ (2 H, =CH₂-Gruppe), ein scharfes Singulett bei $\tau = 7,30$ [6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe] und ein aus drei Linien bestehendes Signal zentriert bei $\tau = 8,23$

[3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)$ -Gruppe]. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 109$ sowie Fragmente bei $m/e = 94, 79$ und 53. Außerdem beweisen die Zusammensetzung der Verbindung, ihr UV-Spektrum in Cyclohexan ($\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$, $\epsilon = 8100$) und ihr IR-Spektrum [$\lambda_{\text{max}} = 4,53 \mu$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$] die Struktur (3).



Wasser hydrolysiert (3) zum *N,N*-Dimethyl-3-methylbut-3-enamid (4), dessen NMR-Spektrum Multiplets bei $\tau = 5,19$ und 5,31 (je 1 H, =CH₂-Gruppe), ein Singulett bei $\tau = 7,03$ [6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe] sowie Multiplets bei $\tau = 7,14$ (2 H, =CH₂-Gruppe) und 8,25 [3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe] enthält.

Der Mechanismus der Bildung von (3) aus (2) ist unklar. Versuche, ein intermediäres Cyclopropen mit Nucleophilen abzufangen, blieben erfolglos^[4].

Synthese der Verbindung (2):

Zu einer Lösung von 121 g (1,22 mol) Isobutenyl-dimethylamin (1) in 500 ml n-Pentan gibt man 150,4 g (1,26 mol) Chloroform und kühl auf 5 °C ab. Unter Stickstoff werden bei ständigem Rühren langsam 179,5 g (1,6 mol) Kalium-tert.-butoxid zugesetzt. Durch Zugabe von n-Pentan (100 ml) setzt man die Viskosität herab. Nach weiterem Rühren (1,6 Std.) wird die Lösung in Eiswasser gegossen und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das n-Pentan wird abdestilliert und der Rückstand rasch aus einer Kurzweg-Apparatur destilliert. Man erhält 71 g (32 %) der Verbindung (2), $K_p \approx 22^\circ\text{C}/0,7 \text{ Torr}$. Die Temperatur des Destillationsgefäßes muß unter 60 °C bleiben, da der Inhalt beim Überhitzen explodieren kann. Eine Redestillation verläuft, abgesehen von leichter Zersetzung des Produktes, ohne Schwierigkeiten. Bei der gaschromatographischen Analyse zersetzt sich das Produkt gleichfalls. NMR-spektroskopisch ließ sich zeigen, daß es von hoher Reinheit ist.

Synthese der Verbindung (3):

Zu einer Lösung von 44,9 g (0,4 mol) Kalium-tert.-butoxid in 300 ml Dimethylsulfoxid gibt man unter Stickstoff und bei ständigem Rühren langsam 18,2 g (0,1 mol) der Verbindung (2). Die Temperatur wird dabei unter 40 °C gehalten (exotherme Reaktion). Nach insgesamt 5 Std. gießt man das Gemisch in Eiswasser und extrahiert mit n-Pentan. Der Extrakt wird über Na₂SO₄ getrocknet, vom n-Pentan befreit und durch eine 8"-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält

[*] Dr. T. C. Shields, W. E. Billups und Dr. A. N. Kurtz
Research and Development Department, Union Carbide
Corporation, Chemicals and Plastics,
P.O. Box 8361, South Charleston, West Virginia 25303 (USA)