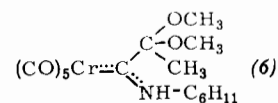


Die Reaktionsmischung färbt sich intensiv gelb, während das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Lösung geht. Ist alles LiCH_3 zugesetzt, so wird der Äther im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in ca. 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man anschließend in kleinen Portionen insgesamt 6,71 g (0,045 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$. Der Carbenkomplex scheidet sich dabei augenblicklich als Öl ab. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß die wäßrige Lösung sauer reagiert. Solange dies nicht der Fall ist, wird noch Oxoniumsalz zugesetzt. Der Komplex muß sofort mit ca. 200 ml Pentan extrahiert werden, da er sich durch Säure zersetzt. Die Pentanlösung wird durch eine mit etwas frisch geglühtem Na_2SO_4 beschickte G_4 -Fritte filtriert und dann auf $1/3$ des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Beim Kühlen kristallisieren ca. 9,8 g (87 %) des Komplexes in Form langer, gelber Nadeln aus. Der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge und Sublimation des Rückstandes gewonnen werden; Fp = 34°C nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan.

(2) bildet geruchlose, gelbe Kristalle (Fp = $65,5$ – $66,5^\circ\text{C}$, Zers.), die an Luft rasch grün werden und verharzen. Das Massenspektrum^[3] von (2) zeigt das Molekülion bei $m/e = 359$ und das für den $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest erwartete Fragmentierungsmuster $[(\text{CO})_n\text{CrLigand}]^+$, $n = 5, 4, \dots, 0$.

Zum Nachweis der Aziridinstruktur wurde (2) mit Benzoylperoxid bei 0°C in die Verbindung (3) [gelbe Kristalle, Fp = $99,5$ – 100°C], diese mit 2 N Salzsäure in H_2O /Tetrahydrofu-

Als weiterer Hinweis auf das Vorliegen der Aziridinstruktur in (2) kann gewertet werden, daß aus (2) bei Einwirkung von CH_3OH bei 20°C der stabile Komplex (6) [gelbe Kristalle,



Fp = $109,5$ – 110°C] entsteht. Unter dem Einfluß wäßriger Säuren geht dieser Komplex in (4) über.

Eingegangen am 19. Juli 1967 [Z 581]

[*] Dr. R. Aumann und Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] R. Aumann, Dissertation, Technische Hochschule München, Mai 1967; E. O. Fischer, Vortrag, Universität Hamburg, am 2. Dezember 1966.

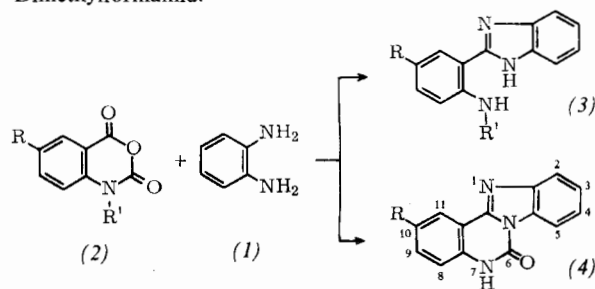
[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[3] Untersuchungen von J. Müller, Atlas CH4, 50 eV.

Kondensierte Imidazole aus *o*-Diaminen und Isatosäure-anhydriden

Von E. C. Taylor und F. Yoneda [*]

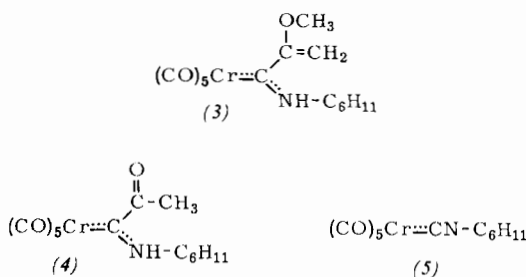
Kocht man *o*-Phenylendiamin (1) mit einem Isatosäureanhydrid (2) in Sulfolan 20 min leicht unter Rückfluß, so erhält man beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser ein 2-(*o*-Aminophenyl)benzimidazol (3) und ein 6,7-Dihydrobenzimidazo[1,2-*c*]chinazolin-6-on (4). Beim Verdünnen des Ansatzes mit Wasser fallen beide Produkte aus. (3) löst sich in siedendem Äthanol, wird daraus durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt und aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. (4) reinigt man durch Umkristallisieren aus wäßrigem Dimethylformamid.



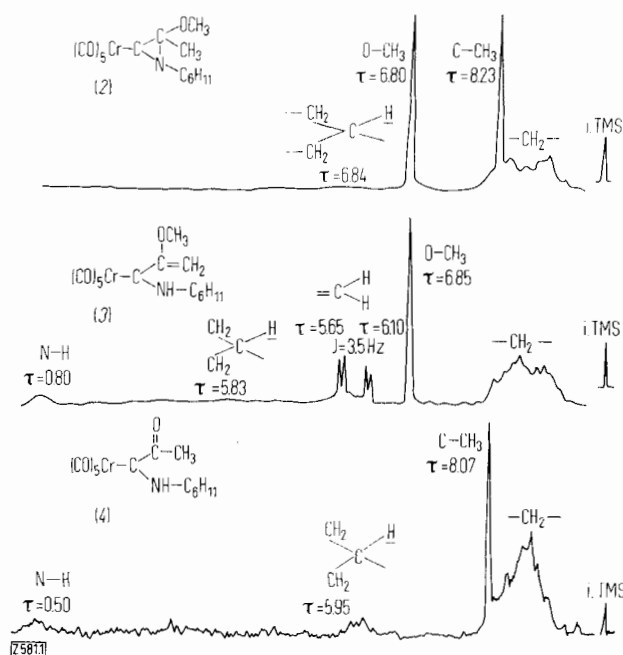
	R	R'	(3)		(4)	
			Fp ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)
a	H	H	213 [1]	68	334 [3]	20
b	Cl	H	244 [2]	56	> 340	30
c	NO_2	H	295 (Zers.)	39	> 350	57
d	H	CH_3	213	95	—	0
e	Cl	CH_3	175	90	—	0
f	NO_2	CH_3	315 (Zers.)	85	—	0
g	H	C_2H_5	124	85	—	0
h	H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	188	88	—	0

Bemerkenswerterweise ergeben (1) und (2a) bei leichtem Kochen (30 min Rückfluß) in Dimethylsulfoxid mit 69 % Ausbeute Benzimidazol und nur mit 17 % Ausbeute die Verbindung (4a).

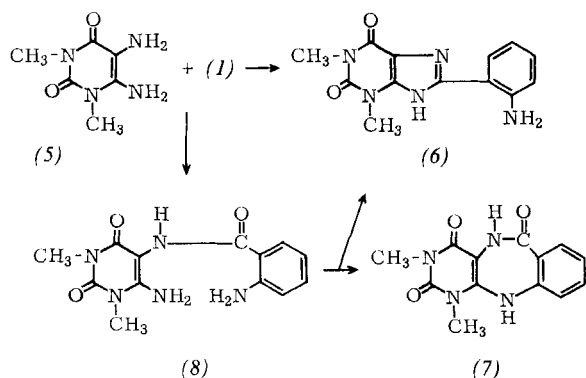
Aus 1,3-Dimethyl-4,5-diaminouracil (5) und (1) in Sulfolan entsteht unter den oben genannten Bedingungen ein Gemisch aus 8-(*o*-Aminophenyl)theophyllin (6), Fp $> 320^\circ\text{C}$, und 1,3-Dimethyl-11*H*-pyrimido[4,5-*b*][1,4]benzodiazepin-2,4,6-(1*H*, 3*H*, 5*H*)-trion (7), Fp = 260°C , das man durch fraktionierende Kristallisation aus Dimethylformamid trennt. Die Komponenten bilden sich mit 17 bzw. 16 % Ausbeute.



ran bei 20°C in die Verbindung (4) [gelbe Kristalle, Fp = 114°C , Zers.] und diese durch Erhitzen im Hochvakuum auf 80 bis 100°C in die Verbindung (5) [farblose Kristalle, Fp = 72°C] übergeführt. Die Verbindungen (2), (3) und (4), die mit nahezu quantitativer Ausbeute gebildet werden und sich nach Entfernen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus Pentan oder Hexan reinigen lassen, wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und ^1H -NMR-Spektren (10-proz. Lösung in C_6D_6 , siehe Abbildung) charakterisiert.

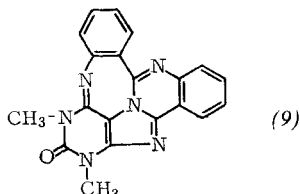


Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus Alkohol bzw. Dimethylformamid. Die Verbindung (7), ein Homoalloxazin, ist der erste Vertreter dieses Ringsystems.



Verschmilzt man (1) mit (5) bei 220 °C (1 Std.), so bildet sich mit 82 % Ausbeute 4-Amino-5-(*o*-aminobenzamido)-1,3-dimethyluracil (8), Fp = 296 °C, das man durch Umkristallisieren aus wäßrigem Dimethylformamid reinigt. Beim Kochen mit POCl₃ geht (8) in (6) über, beim Kochen in Sulfolan in ein Gemisch aus (6) und (7).

Nach dem Erhitzen von (5) oder (6) mit Anthranilsäure in Polyphosphorsäure (5 Std., 250 bis 280 °C) erhielten wir beim Verdünnen mit Wasser das neue hexacyclische Purin-Derivat (9), Fp = 285 °C. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus Dioxan; Ausbeute: 25 %. Seine Struktur wird bewiesen durch Elementaranalyse, massenspektrometrische Bestimmung des Molekulargewichtes, IR-Spektrum (keine N–H-Absorption) und NMR-Spektrum. Eine analoge pentacyclische Verbindung entsteht aus *o*-Phenylendiamin und Anthranilsäure in Polyphosphorsäure^[2].



Eingegangen am 5. Juni und 21. Juli 1967 [Z 580]

[*] Prof. Dr. E. C. Taylor und Dr. F. Yoneda
Dept. of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540, USA

[1] D. W. Hein, R. J. Alheim u. J. J. Leavitt, J. Amer. chem. Soc. 79, 427 (1957).

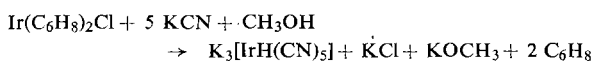
[2] L. L. Zaika u. M. M. Joullié, J. heterocyclic Chem. 3, 289 (1966).

[3] S. von Niementowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1478 (1898).

Synthese von Hydrido-pentacyano-iridat-Komplexen

Von K. Krogmann und W. Binder^[*]

Die Isolierung von Komplexen des Typs [MH(CN)₅]³⁻ (M = Co, Rh, Ir) ist bisher nicht gelungen, obwohl ihre Existenz in Lösung vermutet^[1,2], später angezweifelt wurde^[3]. Wir haben jetzt Iridiumverbindungen dieser Art dargestellt durch Umsetzung von Bis-(1,3-cyclohexadien)iridiumchlorid^[4], Ir(C₆H₈)₂Cl, oder Bis-(2,3-dimethylbutadien)iridiumchlorid^[4], Ir(C₆H₁₀)₂Cl, mit einem Überschuß an KCN in CH₃OH:



Das dabei erhaltene K₃[IrH(CN)₅] bildet weiße, diamagnetische Kristalle, die gegen Luft unempfindlich, in H₂O gut, in CH₃OH wenig löslich sind. Sie verbrauchen 2 val J₂-Lösung pro mol Ir. Die wässrige Lösung ist bei 20 °C viele Stunden stabil und scheidet dann langsam weißgraue Flocken einer polymeren Substanz ab. Aus dem Kaliumsalz läßt sich über einen Kationenaustauscher die freie Säure gewinnen, an der sich drei stark saure Protonen titrieren lassen. Sie ist auch fest als weiße (H₃O)₃[IrH(CN)₅] zu isolieren. Mit AgNO₃-Lösung fällt weißes, schwerlösliches Ag₃[IrH(CN)₅], das sich langsam oberflächlich dunkel färbt.

Bei siebentägigem Stehen einer Lösung von K₃[IrH(CN)₅] in D₂O bei 20 °C war kein Deuterium-Austausch zu beobachten. Das IR-Spektrum von K₃[IrH(CN)₅] in KBr, Nujol und Hostafon zeigt Banden bei 2110 cm⁻¹ (sst, mit Schultern bei 2127 und 2152 cm⁻¹) und 2043 cm⁻¹ (m) für C–N- und Ir–H-Valenzfrequenzen. Weitere Banden liegen bei 810 (st, Schulter bei 855), 533 (st), 513 (st), 454 (schw), 404 (st), 386 (st), 333 (schw) und 302 cm⁻¹ (schw). Wir vermuten ν(Ir–H) bei 2043, δ(Ir–H) bei 810 cm⁻¹.

Das UV-Spektrum der wässrigen Lösung von K₃[IrH(CN)₅] besitzt ein Maximum bei 470 nm (ε = 540) und eine Schulter bei 364 nm (ε = 36). In D₂O erhält man eine ¹H–NMR-Resonanz bei δ = +1730 Hz gegen HDO entsprechend τ = 23,9 ppm^[5], wie erwartet^[2]. Alle bekannten Daten sprechen für die Symmetrie C_{4v} des Komplexions. Genaue Auskunft soll eine Röntgenstrukturanalyse liefern.

Darstellung: Zu einer Lösung von 3,25 g (50,0 mmol) KCN in 200 ml wasserfreiem CH₃OH gibt man 1,94 g (5,00 mmol) festes Ir(C₆H₈)₂Cl oder 1,96 g Ir(C₆H₁₀)₂Cl. Die anfangs gelbliche Lösung wird nach einigen Minuten farblos. Durch Destillation werden CH₃OH und freigesetztes Olefin abgetrieben. Methanol muß wiederholt zugesetzt werden, bis alles Olefin entfernt worden ist. Aus der Lösung scheidet sich im Laufe von 3 Std. ein weißes, feinkristallines Pulver ab, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 21. Juli 1967 [Z 583]

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Krogmann und Dipl.-Chem. W. Binder
Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
7 Stuttgart-N., Schellingstraße 26

[1] W. P. Griffith u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 2757.

[2] M. L. H. Green u. D. J. Jones, Adv. inorg. Chem. Radiochem. 7, 165 (1965).

[3] D. N. Lawson, M. J. Mays u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) A 1966, 52.

[4] G. Winkhaus u. H. Singer, Chem. Ber. 99, 3610 (1966).

[5] Wir danken Herrn Prof. G. Laukien (Karlsruhe) und Herrn T. Keller für das NMR-Spektrum.

Identifizierung der Nebensteroido des Prothorakalwehrdrüsen-systems des Gelbrandkäfers *Dytiscus marginalis*^[1,2]

Von H. Schildknecht und D. Hotz^[*]

Der in Methanol lösliche Teil des Prothorakalwehrdrüsen-Sekretes von *Dytiscus marginalis* enthält als Hauptkomponente Cortexon^[3]. Isoliert man dieses Steroid wie beschrieben^[4], so ist es mit Substanzen verunreinigt, deren Molgewichte dem Massenspektrum nach 316 und 314 betragen. Arbeitet man jedoch das Wehrdrüsensekret dünn-schicht-chromatographisch mit Kieselgel G und Cyclohexan/Essig-ester (1:1) auf, so findet man diese Beimengungen in einer unmittelbar oberhalb des Cortexons liegenden Zone zusammen angereichert vor. Durch Mehrfachchromatographie^[5] gelingt es, dieses Gemisch in zwei Komponenten mit Absorptionsmaxima bei 283 und 240 nm zu zerlegen.

Aufschlußreich für die Identifizierung dieser Verbindungen war die circular-dichroitische Absorption der weniger polaren Verbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 240 nm.