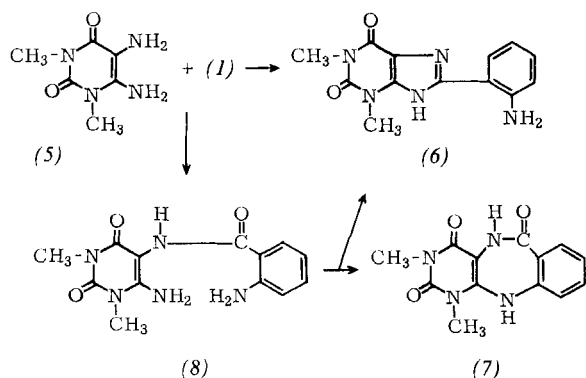
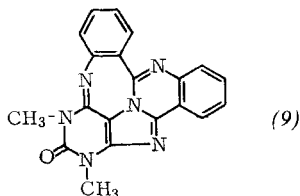


Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus Alkohol bzw. Dimethylformamid. Die Verbindung (7), ein Homoalloxazin, ist der erste Vertreter dieses Ringsystems.



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).

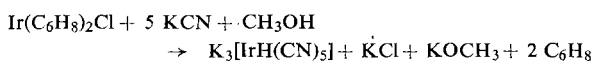
[2] L. L. Zaika u. M. M. Joullié, J. heterocyclic Chem. 3, 289 (1966).

[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]

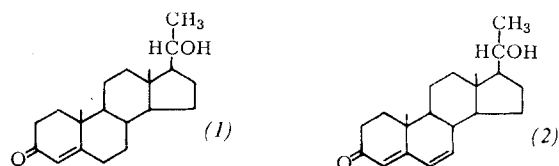
Von H. Schildknecht und D. Hotz [*]

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.

Nach Lage und Feinstruktur des Maximums bei 331 nm sollte ein Δ^4 -3-Ketosteroid vorliegen^[6]. Übereinstimmend hiermit fanden wir im Massenspektrum eine für ein solches Steroid charakteristische Spitze bei $m/e = 124$ ^[7]. Durch Vergleich mit dem Massenspektrum eines Steroids, das wir aus den Prothorakalwehrrüsen des Schwimmkäfers *Acilius sulcatus* isoliert hatten^[5], konnte das Dytiscus-Steroid mit der Masse 316 als 20 α -Hydroxy-4-pregnen-3-on (1) identifiziert werden.

Die Vermutung, daß das zweite Nebensteroid wie bei *Acilius sulcatus* und *Cybister lateralmarginalis*^[8] die entsprechende



6-Dehydro-Verbindung ist, wurde IR-spektroskopisch bestätigt. Dieses 20 α -Hydroxy-4,6-pregnadien-3-on (Cybisteron) (2) liegt aber neben (1) nur in verschwindend kleiner Menge vor.

Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 584]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. D. Hotz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] 29. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe. — 28. Mitteilung: H. Schildknecht, H. Winkler, D. Krauß u. U. Maschwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. Wiechert (Fa. Schering, Berlin) danken wir für Substanzproben.

[3] H. Schildknecht, R. Siewerd u. U. Maschwitz, Angew. Chem. 78, 392 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 421 (1966).

[4] H. Schildknecht: Symposium über tierische Gifte, Sao Paulo 1966, im Druck.

[5] H. Schildknecht, D. Hotz u. U. Maschwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

[6] L. Velluz u. M. Legrand, Angew. Chem. 73, 603 (1961).

[7] R. H. Shapiro u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 86, 2825 (1964).

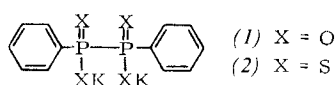
[8] H. Schildknecht, R. Siewerd u. U. Maschwitz, Liebigs Ann. Chem. 703, 182 (1967).

Dikalium-diphenylhypophosphonat und Dikalium-diphenyltetraathiohypophosphonat

Von E. Fluck und H. Binder^[*]

Hypophosphonsäuren sowie Tetraathiohypophosphonsäuren und ihre Derivate waren bislang unbekannt.

Die Darstellung der Kaliumsalze der Diphenylhypophosphonsäure (1) und der Diphenyltetraathiohypophosphonsäure (2) gelang uns durch Reduktion des Phenylphosphonsäureanhydrids $[C_6H_5PO_2]_n$ ($n = 2$ oder 3)^[1] (3) bzw. des Phenylthiophosphonsäureanhydrids $[C_6H_5PS_2]_2$ ^[3] (4) mit elementarem Kalium.



Setzt man einer Lösung von 3,9 g (0,1 Grammatom) Kalium in 100 ml flüssigem Ammoniak 14,0 g (0,05 mol) Phenylphosphonsäureanhydrid zu, so verschwindet die blaue Farbe rasch. Nach dem Abdampfen des Solvens kann (1) aus dem Rückstand mit 80-proz. Äthanol herausgelöst werden. Beim Einengen der Lösung fällt (1) in Form farbloser, leicht wasserlöslicher Nadeln aus. Ausbeute 47,5 %. Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt ein Singulett auf, das die Äquivalenz der

Phosphoratome beweist. Chemische Verschiebung (bezogen auf 85-proz. wäßrige H_3PO_4): $\delta_P = -5,2$ ppm.

Die Reduktion des Phenylthiophosphonsäure-anhydrids^[3] gelingt, wenn man es in eine Lösung von Kalium in Phosphorsäure-tris-dimethylamid einträgt, z.B. 17,2 g (0,05 mol) Anhydrid in eine Lösung von 3,9 g (0,1 Grammatom) Kalium in 50 ml $OP[N(CH_3)_2]_3$. Unter Erwärmung hellt sich die anfänglich blaue Farbe auf, bis nach etwa 30 min eine klare farblose Lösung entstanden ist. Nach dem Abdestillieren des Phosphorsäure-tris-dimethylamids im Vakuum bleibt (2) als hellgelbes Produkt zurück, das aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 35 %. Die chemische Verschiebung des im ³¹P-NMR-Spektrum auftretenden Singulett beträgt $\delta_P = -95,2$ ppm.

Aus den Kaliumsalzen lassen sich mit verd. HNO_3 die freien Säuren gewinnen^[2].

Eingegangen am 31. Juli 1967 [Z 587]

[*] Prof. Dr. E. Fluck und Dr. H. Binder
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 4

[1] E. Cherbuliez, B. Baehler, F. Hunkeler u. J. Rabinowitz, Helv. chim. Acta 44, 1812 (1961).

[2] E. Fluck u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] R. Cölln u. G. Schrader, DBP. 1099 535 (1961); vgl. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Verlag Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 616.

Schwefel- und Selenadsorbat auf Platinelektroden in saurem und alkalischen Elektrolyten

Von H. Binder, A. Köhling und G. Sandstede^[*]

Da die Eigenschaften von Katalysatoren durch Adsorbate beeinflusst werden können, ist es von Interesse, die Bedingungen kennenzulernen, unter denen adsorbierte Substanzen auf der Katalysatoroberfläche existent sind. Zur Untersuchung der Adsorption von Schwefel und Selen an Platin wendeten wir die potentiodynamische Dreiecksspannungsmethode an. Eine poröse Platinelektrode^[1] (Raney-Platin) wird in einer Halbzellen-Meßanordnung (Abb. 1) einer stetig steigenden Bezugsspannung (gegen eine reversible Wasserstoff-Bezugs-

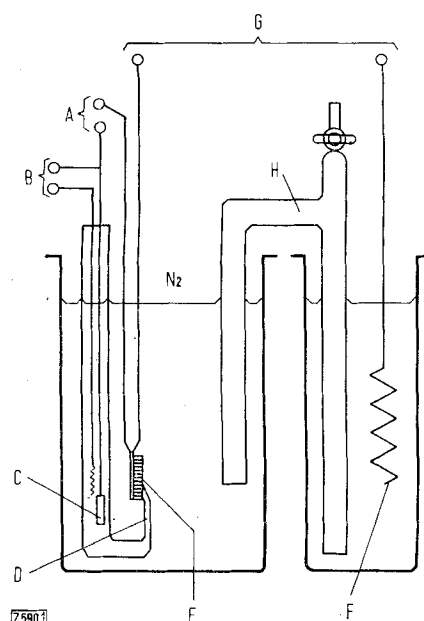


Abb. 1. Halbzelle für potentiodynamische Messungen. A: stetig steigende oder fallende Bezugsspannung; B: elektrolitische H_2 -Erzeugung für die H_2 -Bezugselektrode; C: H_2 -Bezugselektrode; D: Kapillare; E: Meßelektrode; F: Gegenelektrode; G: aufgrund der Änderung der Bezugsspannung fließender anodischer oder kathodischer Strom; H: Elektrolytbrücke.