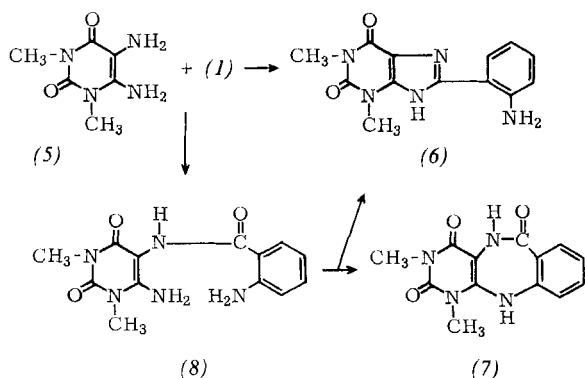
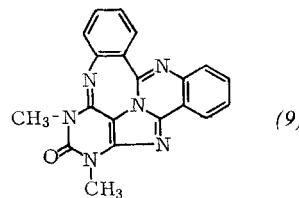


Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus Alkohol bzw. Dimethylformamid. Die Verbindung (7), ein Homooalloxazin, ist der erste Vertreter dieses Ringsystems.



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 POCl<sub>3</sub> 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-Phenyldiamin 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).

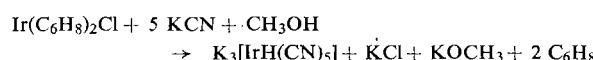
[2] L. L. Zaika u. M. M. Joullié, J. heterocyclic Chem. 3, 289 (1966).

[3] S. van 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<sup>[1, 2]</sup>, später angezweifelt wurde<sup>[3]</sup>. Wir haben jetzt Iridiumverbindungen dieser Art dargestellt durch Umsetzung von Bis-(1,3-cyclohexadien)iridiumchlorid<sup>[4]</sup>,  $Ir(C_6H_8)_2Cl$ , oder Bis-(2,3-dimethylbutadien)iridiumchlorid<sup>[4]</sup>,  $Ir(C_6H_{10})_2Cl$ , mit einem Überschuß an KCN in  $CH_3OH$ :



Das dabei erhaltene  $K_3[IrH(CN)_5]$  bildet weiße, diamagnetische Kristalle, die gegen Luft unempfindlich, in  $H_2O$  gut, in  $CH_3OH$  wenig löslich sind. Sie verbrauchen 2 val  $J_2$ -Lösung pro mol Ir. Die wässrige Lösung ist bei  $20^\circ C$  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  $(H_3O)_3[IrH(CN)_5]$  zu isolieren. Mit  $AgNO_3$ -Lösung fällt weißes, schwerlösliches  $Ag_3[IrH(CN)_5]$ , das sich langsam oberflächlich dunkel färbt.

Bei siebentägigem Stehen einer Lösung von  $K_3[IrH(CN)_5]$  in  $D_2O$  bei  $20^\circ C$  war kein Deuterium-Austausch zu beobachten. Das IR-Spektrum von  $K_3[IrH(CN)_5]$  in KBr, Nujol und Hohenstaflon zeigt Banden bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  (sst, mit Schultern bei  $2127$  und  $2152\text{ cm}^{-1}$ ) und  $2043\text{ cm}^{-1}$  (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  $302\text{ cm}^{-1}$  (schw). Wir vermuten  $\nu(Ir—H)$  bei  $2043\text{ cm}^{-1}$  und  $\delta(Ir—H)$  bei  $810\text{ cm}^{-1}$ .

Das UV-Spektrum der wässrigen Lösung von  $K_3[IrH(CN)_5]$  besitzt ein Maximum bei 470 nm ( $\epsilon = 540$ ) und eine Schulter bei 364 nm ( $\epsilon = 36$ ). In  $D_2O$  erhält man eine  $^1H$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = +1730$  Hz gegen HDO entsprechend  $\tau = 23,9$  ppm<sup>[5]</sup>, wie erwartet<sup>[2]</sup>. 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 CH<sub>3</sub>OH gibt man 1,94 g (5,00 mmol) festes Ir(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cl oder 1,96 g Ir(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Cl. Die anfangs gelbliche Lösung wird nach einigen Minuten farblos. Durch Destillation werden CH<sub>3</sub>OH 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. C. Larkkin (Karlsruhe) und Herrn

# Identifizierung der Nebensteroide des Prothorakal- wehrdrüsensystems des Gelbrandkäfers *Dytiscus marginalis* [1,2]

Von H. Schildknecht und D. Hetz [\*

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

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