

N^4 -[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-sulfanil-*p*-toluidid (IIIe): Darstellung analog IIIc. Ausb. an Rohprodukt 2.50 g (= 60% d. Th.). Dunkelrote Tafeln aus Alkohol. Schmp. 253—254°.

$C_{23}H_{18}O_4N_2S$. Ber. C 66.01, H 4.34, N 6.70, S 7.66.
Gef. C 66.67, H 4.57, N 6.18 (Halbmikro-Dumas), S 7.34.

N^1 -Naphthyl-(1)- N^4 -[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-sulfanilamid (III f): 3.00 g Sulfanilsäure- α -naphthylamid werden heiß in 50 ccm Alkohol gelöst. Dazu gibt man 3.20 g Naphthochinon-(1.4). Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird die unter Rückfluß erhitze rote Lösung mit 5 ccm Eisessig versetzt und noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Lösungsfarbe am Schluß tiefrot. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen. Rohausb. 2.40 g (= 52% d. Th.). Rote Blättchen aus Alkohol. Schmp. 236—237°.

$C_{26}H_{18}O_4N_2S$. Ber. C 68.71, H 3.99, N 6.17, S 7.05.
Gef. C 68.86; H 4.22, N 6.34 (Halbmikro-Dumas), S 7.12.

N^1 -Pyridyl-(2)- N^4 -[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-sulfanilamid, N^4 -[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-sulfapyridin (III g): 3.20 g Naphthochinon-(1.4) werden heiß in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 2.50 g Sulfapyridin und 10 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich rot, und nach etwa 15 Min. scheiden sich die ersten Krystalle ab. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Rohprodukt wiegt 2.20 g (= 54% d. Th.). Rote Blättchen aus Alkohol + Pyridin (1:1). Schmp. 278—279°.

$C_{21}H_{15}O_4N_3S$. Ber. C 62.21, H 3.73, N 10.37, S 7.91.
Gef. C 62.35, H 3.89, N 10.43 (Halbmikro-Dumas), S 7.77.

N^1 -Thiazolyl-(2)- N^4 -[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-sulfanilamid, N^4 -[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-sulfathiazol (III h): Zu 3.20 g Naphthochinon-(1.4) in 50 ccm heißem Alkohol gibt man 2.60 g Sulfathiazol und 10 ccm Eisessig und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Aus der roten Lösung beginnen sich nach etwa 20 Min. Krystalle abzuschneiden. Man filtriert ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Ausb. an Rohprodukt 2.10 g (= 51% d. Th.). Braune Tafeln aus Alkohol + Pyridin (1:1). Schmp. 271—272° (Zers.).

$C_{19}H_{13}O_4N_3S_2$. Ber. C 55.46, H 3.18, N 10.21, S 15.58.
Gef. C 55.63, H 3.42, N 10.20 (Halbmikro-Dumas), S 15.55.

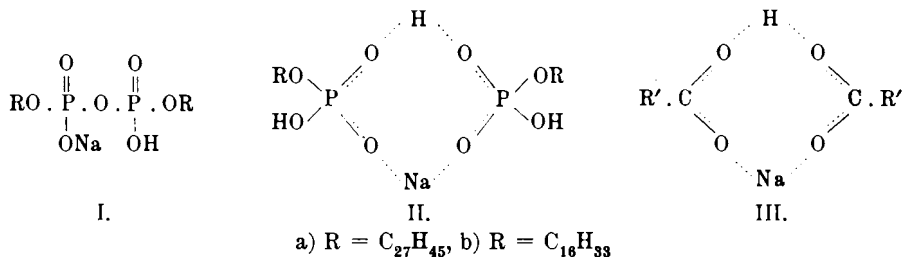
87. Theodor Wagner-Jauregg und Anneliese Wildermuth: Übersaure Salze von Phosphorsäureestern.

[Aus d. Chem. Abteilung des Forschungsinstituts f. Chemotherapie, Frankfurt a. Main.]
(Eingegangen am 17. April 1944.)

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß der durch Einwirkung von 1 Mol. $POCl_3$ auf 1 Mol. Cholesterin in Pyridin erhältliche Cholesterinphosphorsäureester¹⁾ übersaure Alkalisalze liefert, in denen auf

¹⁾ H. v. Euler u. Mitarb., B.62, 2451 1720 [1929].

2 Atome Phosphor ein Atom Natrium oder Kalium entfällt²⁾. Auf Grund dieser Tatsache formulierten wir diese als saure Salze des *symm.* Dicholesteryl-pyrophosphats (Ia) (bzw. seines Dihydrates). Wir fanden nun, daß auch vom Cetylphosphat ein derartiges übersaures Natriumsalz erhältlich ist, dem man die Konstitution Ib zuschreiben könnte:



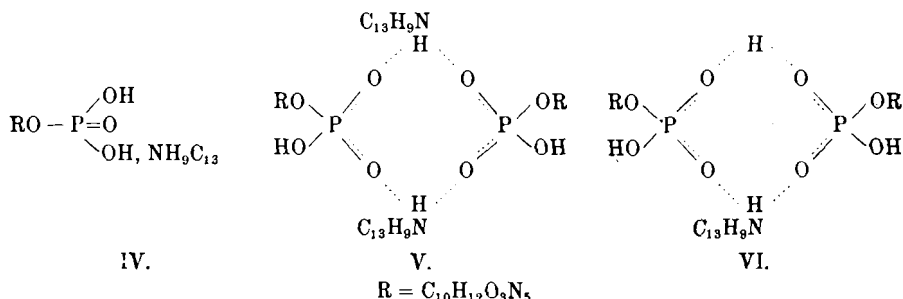
Es erscheint uns jetzt aber zweckmäßiger, für diese Verbindungen auch Formel II, mit Wasserstoffbrücken in Erwägung zu ziehen, wodurch sie den sauren (übersauren) fettsauren Salzen an die Seite gestellt werden (Formel III). Die gestrichelten Linien bedeuten bei dieser Schreibweise halbierte Valenzen. Die übersauren Salze von Phosphorsäureestern werden danach nicht von der wahren Pyrophosphorsäure (mit Sauerstoff-Verknüpfung der P-Atome), sondern von Assoziaten der gewöhnlichen Phosphorsäureester (mit Wasserstoffbrücken) abgeleitet. Abgesehen von der Symmetrie der Formel II entspricht sie besser dem Verhalten des Monocholesteryl-phosphats bei der Molekulargewichtsbestimmung; es wurde dabei gefunden: Nach Rast, in schmelzendem Campher, ungefähr das 1½-fache, ebullioskopisch, in siedendem Benzol, fast das Doppelte und in einer 0.005-mol. Cyclohexanlösung bei 25°, nach der Methode der isothermen Destillation, ungefähr das 6-fache Molekulargew. des einfachen Cholesterylphosphats²⁾. Das spricht für eine assoziationsfähige Monophosphorsäure. Die Summenformel des freien Phosphorsäureesters des Cetylalkohols paßt dagegen am besten auf ein Dicetylpyrophosphat, das aber ebenfalls weiter assoziiert; die Molekulargewichtsbestimmung in schmelzendem Campher ergab nämlich fast das Doppelte des für Pyrophosphat berechneten Wertes. Zur Charakterisierung des Phosphorsäureesters des Cetylalkohols stellten wir auch das bei 229—230° schmelzende Piperazinsalz her.

Es wird von Interesse sein festzustellen, in welcher Weise die Natur der Alkylreste das Assoziationsvermögen organ. Phosphate und damit ihre Fähigkeit zur Bildung übersaurer Salze beeinflußt. Im Cholesteryl- und im Cetylphosphat sind die Alkyl-Liganden besonders groß; bei den niedrigeren Homologen der aliph. Phosphorsäureester wurden dagegen übersaure Alkalisalze bisher nicht beschrieben.

Auch über die Existenz scheinbar anomal zusammengesetzter Acridin-Salze von Phosphorsäureestern kann die angegebene Betrachtungsweise Aufschluß geben. Wir haben 1936 das normale Acridinsalz der Muskeladenylsäure C₁₀H₁₄O₇N₅P, C₁₃H₉N + H₂O dargestellt³⁾, daß man nach Formel IV bzw. V schreiben kann:

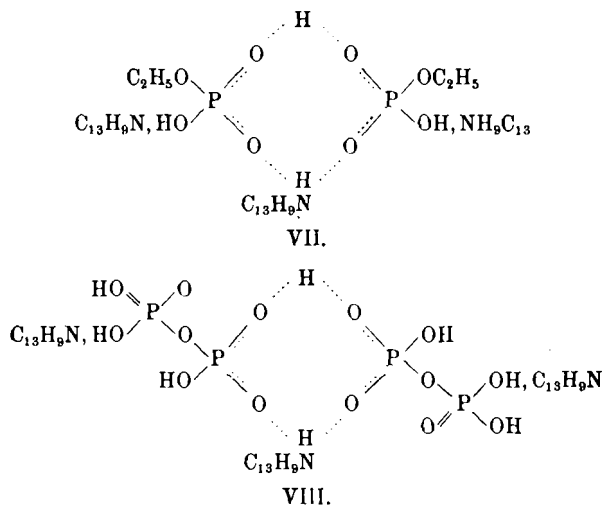
²⁾ Th. Wagner-Jauregg u. Th. Lennartz, B. 74, 1513 [1941].

³⁾ Th. Wagner-Jauregg, Ztschr. physiol. Chem. 239, 188 [1936].



Ein Jahr später fand R. St. Tipson⁴⁾ das übersaure Salz, das aus 2 Mol. des Nucleotids und 1 Mol. der aromatischen Base besteht. Es ist ihm wohl die Formulierung VI zuzuordnen.

Dem Typ IV bzw. V entspricht auch das Acridinsalz des Phosphormilchsäureesters C₃H₇O₆P, C₁₃H₉N⁵⁾ und das Acridinorthophosphat C₁₃H₉N, H₃PO₄⁵⁾. Im äthylphosphorsauren Acridin 2 C₂H₅O₄P, 3 C₁₃H₉N⁶⁾ entfallen auf 2 P-Atome 3 Stickstoffe, entsprechend Formel VII. Schließlich fanden wir im pyrophosphorsauren Acridin 2 H₄P₂O₇, 3 C₁₃H₉N⁶⁾ zwei anorganische Pyrophosphorsäuren mit 3 *tert.* Stickstoffen vereint, was nach VIII formuliert werden kann:



Beschreibung der Versuche.

Übersaures Natriumsalz der Cetylphosphorsäure: 12.5 g Cetylalkohol (1 Mol.) werden zu 11.6 g Phosphoroxchlorid (1½ Mol.) hinzugegeben, und bei 20° unter Absaugen des auftretenden Chlorwasserstoffs 3 Stdn. aufbewahrt. Man läßt weiterhin über Nacht stehen, löst in Äther und gibt bis zur dauernden Rötung von Phenolphthalein 15-proz.

⁴⁾ Journ. biol. Chem. 120, 621 [1937].

⁵⁾ Th. Wagner-Jauregg u. H. Grieshaber, B. 70, 8 [1937].

⁶⁾ Th. Wagner-Jauregg u. H. Grieshaber, B. 70, 1 [1937].

Natronlauge hinzu. Das in der wäßr. Phase emulgiert abgeschiedene Natriumsalz des Esters wird mit Wasser und dann mit Äther-Aceton-Gemisch gewaschen. Die Emulsion in heißem Wasser wird zentrifugiert, abgegossen, das feuchte Produkt aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° im Vak. über P₂O₅ getrocknet. Weiße Krystalle vom Schmp. 178 bis 179° (unkorr.). Löslich in warmem Anisol oder Isoamyläther.

C₃₂H₆₉O₈P₂Na (666.5). Ber. P 9.30, Na 3.45.

C₃₂H₆₈O₈P₂Na₂ (688.5). Ber. P 9.01, Na 6.68.
Gef. P 9.32, Na 4.05.

Dicetylpyrophosphorsäure (Cetylphosphorsäure): Das rohe Natriumsalz wird mit 2-n.H₂SO₄ durchgeschüttelt, die ausgefallene Säure in Äther aufgenommen, von der wäßr. Phase abgetrennt, mit H₂O gewaschen und eingedampft. Aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert und einige Tage im Vak. über P₂O₅ bei Zimmertemp. getrocknet. Farblose Krystalle vom Schmp. 73—76° (unkorr.). Löslich in Benzol.

C₃₂H₆₈O₇P₂ (626.5). Ber. C 61.3, H 10.93, P 9.89.

C₁₆H₃₅O₄P (322.25). Ber. C 59.6, H 10.96, P 9.62.

Gef. C 61.18, H 10.94, P 9.46, Mol.-Gew. 1153 (Campher, Rast).

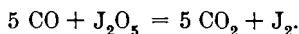
Piperazinsalz: 100 mg Cetylphosphorsäure werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von Piperazin-hexahydrat versetzt. Es fällt sofort eine krystalline Substanz aus, die nach Umkrystallisieren aus sehr verd. Alkohol und Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bei 229—230° schmilzt.

C₂₀H₄₅O₄N₂P + 4 H₂O (480.5). Ber. P 6.47, N 5.83. Gef. P 6.43, N 5.79.

88. Max Schütze: Ein neues Oxydationsmittel für die quantitative Überführung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd. Ein Beitrag zur Chemie des Jodpentoxyds.

[I. G. Farbenindustrie A. G., eingegangen am 11. März 1944.]

Bekanntlich läßt sich Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyds zu Kohlendioxyd oxydieren¹⁾:



Jodpentoxyd hat sich als Oxydationsmittel für Kohlenoxyd bei der Bestimmung von Sauerstoff, vor allem in anorganischen und organischen Verbindungen bewährt.

Normalerweise wird die Oxydation von Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyds bei etwa 160° vorgenommen, z. B. bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes technischer Zinkoxydproben²⁾.

Es konnte nun gezeigt werden, daß die Oxydation von Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd schon bei Zimmertemperatur rasch und quantitativ

¹⁾ Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, 8. Aufl., System Nr. 8, 439.

²⁾ M. Schütze, Ztschr. analyt. Chem. 118, 241 [1939].