

die Ansätze chromatographiert werden. Mit Erfolg wurden folgende Alkohole phosphoryliert: Methanol, Äthanol, *n*-Butanol, *sek*-Butanol, *n*-Octanol, Phenol.

Synthese der Vergleichssubstanzen: Acetylphosphat nach l. c.<sup>11</sup>); Äthylphosphat nach l. c.<sup>14</sup>); Diäthylphosphat nach l. c.<sup>14</sup>); Monophenylphosphat nach l. c.<sup>15</sup>); *n*-Butylphosphat, *sek*-Butylphosphat, *n*-Octylphosphat sowie Methylphosphat wurden durch Phosphorylierung der entsprechenden Alkohole in eiskaltem 4*n* LiOH mit POCl<sub>3</sub> und anschließendes Abzentrifugieren des Lithiumphosphats in Lösung erhalten.

Phosphorylierung von Adenosin und Glucose: Etwa 50 mg Substrat wurden in möglichst wenig trockenem Formamid unter Erwärmen gelöst und in der Kälte mit 6 mg Thioester sowie einigen Tropfen Ameisensäure zum Lösen desselben versetzt. Nach Aufbewahren über Nacht erfolgte Elektrophorese.

Darstellung des Tetramethylammoniumsalzes des *S*-Phosphoryl-*n*-butylmercaptans: Tetramethylammoniumchlorid wurde mit 1 Äquiv. Silbersulfat in wäßriger Lösung umgesetzt, das Silberchlorid abzentrifugiert und anschließend dieser Lösung 1 Äquiv. Ba-Thioestersalz, in Wasser gelöst, zugegeben. Nach Abzentrifugieren des Bariumsulfats und Gefriertrocknen der Lösung wurde ein farbloses Salz erhalten. Dieses löste sich in Wasser, Methanol, Äthanol und Formamid.

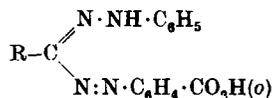
Oxydative Phosphorylierung: 3 mg Tetramethylammoniumsalz wurden in 3 cm Alkohol gelöst und eine Jodlösung des jeweiligen Alkohols tropfenweise bis zum Ende der Entfärbung zugegeben. Hierbei fiel häufig ein Niederschlag aus, der anschließend mit einigen Tropfen Wasser in Lösung gebracht wurde. Anschließende Elektrophorese des Ansatzes ergab in allen untersuchten Fällen eine Phosphorylierung in guter Ausbeute. Es wurden so Methanol, Äthanol, *n*-Butanol, *tert*-Butanol sowie Glucose (zu Glucose-6-phosphat) phosphoryliert.

### 359. Muvaffak Seyhan und W. Conard Fernelius: Notiz über Formazytkomplexe der Thiophen-Reihe

[Aus dem Department of Chemistry der Pennsylvania State University, University Park, Pa., U. S. A.]

(Eingegangen am 26. Juni 1956)

Bei den von den Formazyilverbindungen der allgemeinen Formel:



sich ableitenden Nickelkomplexen, in denen R einen verschiedenartigen heterocyclischen Rest darstellt, scheint die Natur von R, im Gegensatz zu den entsprechenden Urankomplexen, keinen Einfluß auf die Koordinationszahl des Nickels auszuüben<sup>1</sup>). So wurden in allen bis jetzt untersuchten Fällen nur Nickelkomplexe mit der Koordinationszahl 3 isoliert<sup>2</sup>).

Eine weitere Bestätigung der früheren Befunde konnte nun am Beispiel des *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[thiophenyl-(2)]-formazans (I) festge-

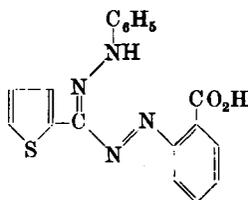
<sup>14</sup>) W. Lossen u. A. Köhler, Liebigs Ann. Chem. **262**, 209 [1891].

<sup>15</sup>) R. H. A. Plimmer u. W. J. N. Burch, J. chem. Soc. [London] **1929**, 289.

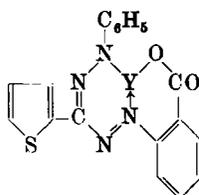
<sup>1</sup>) M. Seyhan u. W. C. Fernelius, J. org. Chemistry **21** [1956], im Druck.

<sup>2</sup>) M. Seyhan, Mh. Chem. **86**, 545 [1955]; **87**, 234 [1956]; Chem. Ber. **88**, 1454 [1955].

stellt werden. Diese Verbindung, die durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit einer stark alkalisch gemachten methanolischen Lösung von Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon entsteht, liefert in alkoholischer Lösung mit Nickelsulfat und Kupferacetat tieffarbige Komplexe, II bzw. III, in denen Ni und Cu erwartungsgemäß nur mit drei Liganden verknüpft sind.



I



II: Y = Ni

III: Y = Cu

Die Autoren danken der Atomenergie-Kommission der Vereinigten Staaten für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch den Vertrag AT (30-1)-907.

#### Beschreibung der Versuche<sup>3)</sup>

*N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[thiophenyl-(2)]-formazan (I): Die Lösung von 625 mg Anthranilsäure wird in 2 ccm konz. Salzsäure mit einer konz. Lösung von 375 mg Natriumnitrit bei  $-5^{\circ}$  diazotiert. Der Diazoniumlösung wird eine solche von 1000 mg Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 1 g Natriumhydroxyd in 35 ccm Methanol bei  $0^{\circ}$  zugegeben. Das Gemisch wird sofort tief purpurrot. Nach 4 Stdn. wird von etwas abgeschiedenem Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von Wasser fällt die Formazylverbindung I aus. Dunkelrote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp.  $181-182^{\circ}$  (Zers.); Ausb. 805 mg.

$C_{18}H_{14}O_2N_4S$  (350.4) Ber. C 61.69 H 4.03 N 15.99 Gef. C 61.69 H 3.93 N 15.71

Nickelkomplex II: Eine alkohol. Lösung von 140 mg der Verbindung I wird mit einer konz. wäßrigen Lösung von je 90 mg Nickelsulfat und Natriumacetat versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Dunkelgrüne Mikrokristalle, die bei  $320^{\circ}$  noch nicht geschmolzen waren.

$C_{18}H_{12}O_2N_4SNi$  (407.1) Ber. N 13.76 Ni 14.42 Gef. N 13.58 Ni 14.72

Kupferkomplex III: Zu einer methanol. Lösung von 70 mg der Verbindung I wird eine mit 1 Tropfen Essigsäure angesäuerte methanol. Lösung von 45 mg Kupferacetat gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von Karminrot in intensives Blauviolett um. Man kocht kurze Zeit auf dem Wasserbad und saugt die abgeschiedenen intensiv violetten Mikrokristalle nach dem Erkalten ab; Schmp.  $243-244^{\circ}$  (Zers.).

$C_{18}H_{12}O_2N_4SCu$  (411.9) Ber. N 13.60 Cu 15.43 Gef. N 13.04 Cu 16.10

<sup>3)</sup> Die Mikroanalysen wurden in Galbraith microanalytical laboratories, Knoxville, Tenn., U. S. A., ausgeführt.