

263. Håkan Sandqvist und John Gorton: Die drei isomeren Cholesteryl-nitrobenzoate.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Kgl. Pharmazeut. Instituts zu Stockholm.]
(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

Da der Besitz der drei Cholesteryl-nitrobenzoate für eine im hiesigen Laboratorium in Angriff genommene Untersuchung wünschenswert war, haben wir diese Verbindungen dargestellt und etwas näher untersucht. Die eine von ihnen, die *para*-Verbindung, haben R. L. Shriner und Luther Ko¹⁾ letzthin kurz beschrieben, für die anderen scheinen Daten noch nicht vorzuliegen.

Wie manche anderen Cholesterylester, bilden auch diese beim Schmelzen krystallinische Flüssigkeiten. Da die Schmelze dementsprechend trübe ist, kann man bisweilen den richtigen Schmelzpunkt nur schwierig beobachten. Die bekannten „Schillerfarben“ treten sehr prächtig auf, auch die unterkühlte Schmelze zeigt solche. Bei der *ortho*-Verbindung erstreckt sich das Temperaturgebiet der anisotropen Flüssigkeit (ohne Unterkühlung) über 7°, bei der *meta*-Verbindung über 34° und bei der *para*-Verbindung über 68°.

Beschreibung der Versuche.

Alle im folgenden angegebenen Schmelz- und Klärpunkte sind mit abgekürzten, in $\frac{1}{6}^{\circ}$ geteilten Thermometern bestimmt, also als korrigiert anzusehen. Die erste eingeklammerte Zahl gibt den allerersten, bei guter Beleuchtung eben noch wahrnehmbaren Einfluß der Wärme auf die Substanz an, etwa den „Aufaupunkt“, die anderen den wie üblich angegebenen „Schmelzpunkt“. Alle Bestimmungen der optischen Drehung haben wir in Chloroform-Lösung bei $p = 4.9-5.1$ ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente Cholesterin „Merck“, Schmp. (146.6—) 148.2—148.8°, $[\alpha]_D^{25} = -38.8^{\circ}$; Acetat, Schmp. 114.7—115.6°, $[\alpha]_D^{25} = -42.0^{\circ}$.

Das bei 105—110° getrocknete Cholesterin wurde in getrocknetem Chloroform gelöst und mit Pyridin versetzt. Dann wurde das betreffende Nitro-benzoylchlorid, in Chloroform gelöst, tropfenweise unter Kühlung mit Eis und Schütteln hinzugefügt. Gegen Ende dieser Operation entstand ein Niederschlag. Die Mischung wurde dann während 45 Min. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Den Niederschlag lösten wir dann durch Zusatz von Chloroform und Äther, welch letzterer die Lösung leichter als Wasser machen sollte. Diese Lösung wurde zuerst 3-mal mit 2-n. Schwefelsäure, dann mit Wasser, mit 0.5-n. Natronlauge und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt, schließlich mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und dann vom größten Teil des Lösungsmittels befreit. Nach Zusatz von heißem Alkohol krystallisierte die Substanz aus; sie wurde aus Chloroform-Alkohol so lange umgelöst, bis Schmelzpunkt, Klärpunkt und optische Drehung sich nicht mehr änderten. Hierzu war 4—6-maliges Umkrystallisieren nötig.

Trotzdem es sich hier um Nitroderivate handelt, kann man den Stickstoff-Gehalt gut nach Kjeldahl bestimmen. Wir setzten eine Messerspitze Zinkstaub zu; dies scheint jedoch nicht unbedingt notwendig zu sein, denn bei einem Vorversuch mit *m*-Nitrobenzoesäure gelang die Bestimmung auch ohne diesen Zusatz. Die Verbrennung der Cholesterylester geschah mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Oleum in Gegenwart eines Kupfer-Nägelschens und dauerte mehrere Stunden.

¹⁾ Journ. biol. Chem. 80, 1 [1928], zitiert nach C. 1930, I 79.

Cholesteryl-*o*-nitrobenzoat: 4.2 g *o*-Nitro-benzoylchlorid, in 20 g Chloroform gelöst, wurden mit 7 g Cholesterin in 30 g Chloroform und 20 g Pyridin vermischt. Ausbeute 4 g Rohprodukt und 1.4 g Reinprodukt. Weiße, borsäure-ähnliche Krystallschuppen. $[\alpha]_D^{25} = -6.0^{\circ}$. Schmp. (149.6—)150.4 bis 150.9⁰; Klärpunkt 156.2—156.9⁰.

0.4935 g Sbst.: 9.58 ccm 0.1-n. HCl. — $C_{34}H_{46}O_4N$. Ber. N 2.62. Gef. N 2.72.

Cholesteryl-*m*-nitrobenzoat: 7 g *m*-Nitro-benzoylchlorid in 25 g Chloroform, 10 g Cholesterin in 40 g Chloroform und 30 g Pyridin. Ausbeute 10.3 g Roh- und 4.2 g Reinprodukt. Schwach gelbliche Krystalltafeln. $[\alpha]_D^{25} = -11.9^{\circ}$. Schmp. (140.3—)140.8—141.0⁰. Klärpunkt 174.6—175.3⁰.

0.6202 g Sbst.: 12.11 ccm 0.1-n. HCl. — $C_{34}H_{46}O_4N$. Ber. N 2.62. Gef. N 2.74.

Cholesteryl-*p*-nitrobenzoat, genau wie die *m*-Verbindung dargestellt. Rohprodukt 13 g, Reinprodukt 9.5 g. Kleine, schwach hellgelbe Krystalltafeln. $[\alpha]_D^{25} = -6.3^{\circ}$. Schmp. (188.2—)189.9—192.8⁰. Klärpunkt 261.0⁰ (Zersetzung unter Braunfärbung).

0.6379 g Sbst.: 11.71 ccm 0.1-n. HCl. — $C_{34}H_{46}O_4N$. Ber. N 2.62. Gef. N 2.57.

Shriner und Luther Ko fanden den Schmp. 188.8—189.8⁰ (korr.) und $[\alpha]_D^{25} = -6.48^{\circ}$.

264. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Konstitution der *p*-Amino-azobenzol-Salze.

(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

1. Über die tieffarbigen *p*-Amino-azobenzol-Salze.

Nach A. Hantzsch¹⁾ besitzen die tieffarbigen Amino-azobenzol-Salze konjugiert-chinoide Struktur $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$, da ihre Absorptionsspektren denen der basischen Triphenylmethyl-Salze, speziell dem des Fuchsin, sehr ähnlich sind.

Nach F. Kehrman²⁾ soll dagegen die Annahme der chinoiden Umagerung überflüssig und die Verstärkung der Lichtabsorption durch Anlagerung eines Säuremoleküls an den Azo-stickstoff, also durch den Übergang desselben in den 5-wertigen Zustand zu erklären sein. Die gelben einsäurigen und die roten zweisäurigen Salze des Azobenzols sollen nach ihm, da andere Formeln nicht möglich seien, den Formeln $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_5$ bzw. $C_6H_5.N(HX):N(HX).C_6H_5$ entsprechen. Deshalb sollen auch die violetten Salze der *p*-Amino-azobenzole die Konstitution $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_4.NR_2$ besitzen; ihre tiefe Farbe gegenüber dem gelben einsäurigen Salz des Azobenzols sei auf die auxochrome Wirkung der Aminogruppe zurückzuführen. Ebenso soll die blaue, also noch tiefere Farbe der Salze des *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-azobenzols (Tetramethylgelbs) durch die auxochrome Wirkung der zweiten Aminogruppe gemäß der Formel $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(HX):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ hervorgerufen sein. Danach würden also die Salze aller Azobenzole azoide Konstitution besitzen.

¹⁾ B. 52, 509 [1919].

²⁾ B. 50, 856 [1917].