

146. Konstantin Bursian: Über das Pyridazinderivat des Cholestandions.

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 23. Juli 1940.)

In der Sterinreihe ist bei Diketonen wiederholt die Reaktion mit Hydrazin herangezogen worden¹⁾, welches mit γ -Diketonen Pyridazinderivate liefert. Da die Reaktionsprodukte in allen Fällen gut krystallisierten und richtige Analysen lieferten, war nicht daran zu zweifeln, daß es sich dabei um echte Pyridazinderivate handelte. In einer im Oktober vorigen Jahres erschienenen Notiz behauptet nun C. R. Noller²⁾, die Reaktionsprodukte der Sterindiketone mit Hydrazin seien keine definierten Verbindungen, sondern amorphe, hochmolekulare Kondensationsprodukte, deren Bildung keine Rückschlüsse auf die Konstitution der Diketone gestatte. Gestützt wird diese Anschauung durch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen am Reaktionsprodukt des Hydrazins mit Cholestandion, wobei Werte bis 3000 gefunden wurden.

Da nun diese Reaktionsprodukte der Diketone mit Hydrazin bei den Sterinen mit zum Konstitutionsbeweis herangezogen wurden, erschien es wünschenswert, die Angaben von Noller einer Prüfung zu unterziehen. Zu dem Zwecke wurde das Pyridazinderivat des Cholestandions untersucht. Es wurde nach Vorschrift von Windaus¹⁾ dargestellt, dabei konnten die früher gemachten Angaben hinsichtlich der Krystallform bestätigt werden. Der Stoff bildete, aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, schöne, mikroskopisch kleine, sechseckige Blättchen. Noller hingegen hatte ein amorphes Produkt erhalten, von dem er dann auch das Molekulargewicht bestimmte. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf. Ab etwa 170⁰ beginnt der Stoff sich zu verfärben und zu sintern, bis er schließlich oberhalb von 200⁰ zu einer braunen Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die teils nach der Gefrierpunkts- teils nach der Siedemethode in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, ergaben in keinem Fall die von Noller angegebenen hohen Werte, es konnte lediglich eine schwache Assoziation festgestellt werden, die je nach dem Lösungsmittel verschieden groß war. Die Werte für das Molekulargewicht erreichten jedoch in keinem Fall das Doppelte des errechneten Wertes, so daß demnach nur die Formel $C_{27}H_{44}N_2$ in Frage kommt, denn ein Stoff mit 3 Stickstoffatomen, auf den einige der gefundenen Werte passen könnten, ist nach den Analysenzahlen nicht denkbar. Molekulargewichtsbestimmungen in Exalton bei verschiedenen Konzentrationen ergaben schließlich von der Konzentration abhängige Werte, die einen deutlichen Gang zeigten; bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung kam man zu Werten, die gut auf das theoretisch zu erwartende Mol.-Gew. 396 stimmten..

Somit ist erwiesen, daß das Reaktionsprodukt des Cholestandions mit Hydrazin doch ein echtes Pyridazinderivat ist, und daß alle Schlußfolgerungen, die aus dieser Reaktion gezogen worden sind, aufrechterhalten werden können. Aus der großen Ähnlichkeit der Eigenschaften der anderen Pyridazinderivate der Sterindiketone mit dem Pyridazinderivat des Cholestandions kann man

¹⁾ Windaus, B. **39**, 2256 [1906]; Fernholz, A. **508**, 215 [1934]; Windaus, Inhoffen u. v. Reichel, A. **510**, 248 [1934].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **1939**, 2976.

schließen, daß auch bei diesen dieselben Verhältnisse vorliegen. Der hohe Wert, den Noller für das Molekulargewicht fand, mag auch auf starke Assoziation zurückzuführen sein, da die Messungen bei etwa 4⁰ ausgeführt wurden, und außerdem, wie schon erwähnt, ein amorphes Produkt untersucht wurde.

Zu erwähnen wäre noch, daß das Pyridazinderivat des Cholestandions luftempfindlich ist; eine siedende Benzol-Lösung durch die man Luft leitet, färbt sich allmählich braun. Im Hochvakuum ($1/1000$ mm) hingegen kann der Stoff bis etwa 180⁰ auch auf längere Zeit erhitzt werden, ohne daß irgendeine Veränderung eintritt, erst bei etwa 200⁰ schmilzt er zu einem braunen Öl zusammen, ohne ein Sublimat zu bilden.

Herrn Prof. Windaus danke ich herzlich für die Unterstützung meiner Versuche.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Substanz wurde vor den Bestimmungen bei 110⁰ im Vakuum getrocknet.

1) In Naphthalin:

Vergleichsmessung mit Cholesterin.

0.389 g Sbst. in 10 g Naphthalin: $\Delta = 0.72^{\circ}$.

$C_{27}H_{46}O$. Ber. Mol.-Gew. 386. Gef. Mol.-Gew. 376.

Mol.-Gew.-Bestimmung des Pyridazinderivats.

0.348, 0.335 g Sbst. in 10, 10 g Naphthalin: $\Delta = 0.48^{\circ}, 0.48^{\circ}$.

$C_{27}H_{44}N_2$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 505, 485.

2) In Benzol (nach Landsberger):

Vergleichsmessung mit Cholesterin.

0.457 g Sbst. in 20.84 g Benzol: $\Delta = 0.15^{\circ}$.

$C_{27}H_{46}O$. Ber. Mol.-Gew. 386. Gef. Mol.-Gew. 381.

Mol.-Gew.-Bestimmung des Pyridazinderivats.

0.376 g Sbst. in 17.02 g Benzol: $\Delta = 0.10^{\circ}$.

$C_{27}H_{44}N_2$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 577.

3) In Phenol:

Mol.-Gew.-Bestimmung des Pyridazinderivats.

0.471 g Sbst. in 9.98 g Phenol: $\Delta = 0.63^{\circ}$.

$C_{27}H_{44}N_2$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 538.

4) In Exalton (Mikrobestimmung):

Vergleichsmessung mit Cholesterin.

0.425 mg Sbst. in 5.111 mg Exalton: $\Delta = 4.6^{\circ}$.

$C_{27}H_{46}O$. Ber. Mol.-Gew. 386. Gef. Mol.-Gew. 386.

Mol.-Gew.-Bestimmung des Pyridazinderivats.

0.173 mg Sbst. in 5.622 mg Exalton: $\Delta = 1.3^{\circ}$.

0.215 „ „ „ 4.469 „ „ $\Delta = 1.7^{\circ}$.

0.397 „ „ „ 5.669 „ „ $\Delta = 2.3^{\circ}$.

0.522 „ „ „ 6.572 „ „ $\Delta = 2.5^{\circ}$.

0.713 „ „ „ 6.475 „ „ $\Delta = 3.1^{\circ}$.

$C_{27}H_{44}N_2$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 504 in 3.0-proz. Lösg.

„	„	„	603	„	4.6	„	„
„	„	„	649	„	6.5	„	„
„	„	„	677	„	7.4	„	„
„	„	„	757	„	9.9	„	„