

Steroidné hydrazony a formazany

OLDRICH ČAPKA

Prvé sdelenie

V tejto práci pokúsili sme sa pripraviť formalzylové slúčeniny, v molekule ktorých nachádza sa prvok steroidný — kyselina cholová. Ako východiace látky použili sme hydrazony, odvodené z cholového hydrazidu. Takých hydrazonov doteraz poznáme len veľmi málo.

Určili sme si úlohu nemeniť hydrazidický substituent a pozmeniť len aldehydický. V menenom substituenté sme dbali, aby sme volili zástupcov z radu alifatického, aromatického i heterocyklického. Používaný bol formaldehyd, fenylacetaldehyd, butylaldehyd a glyoxal, z radu aromatického potom benzaldehyd a z heterocyklického furfuroľ.

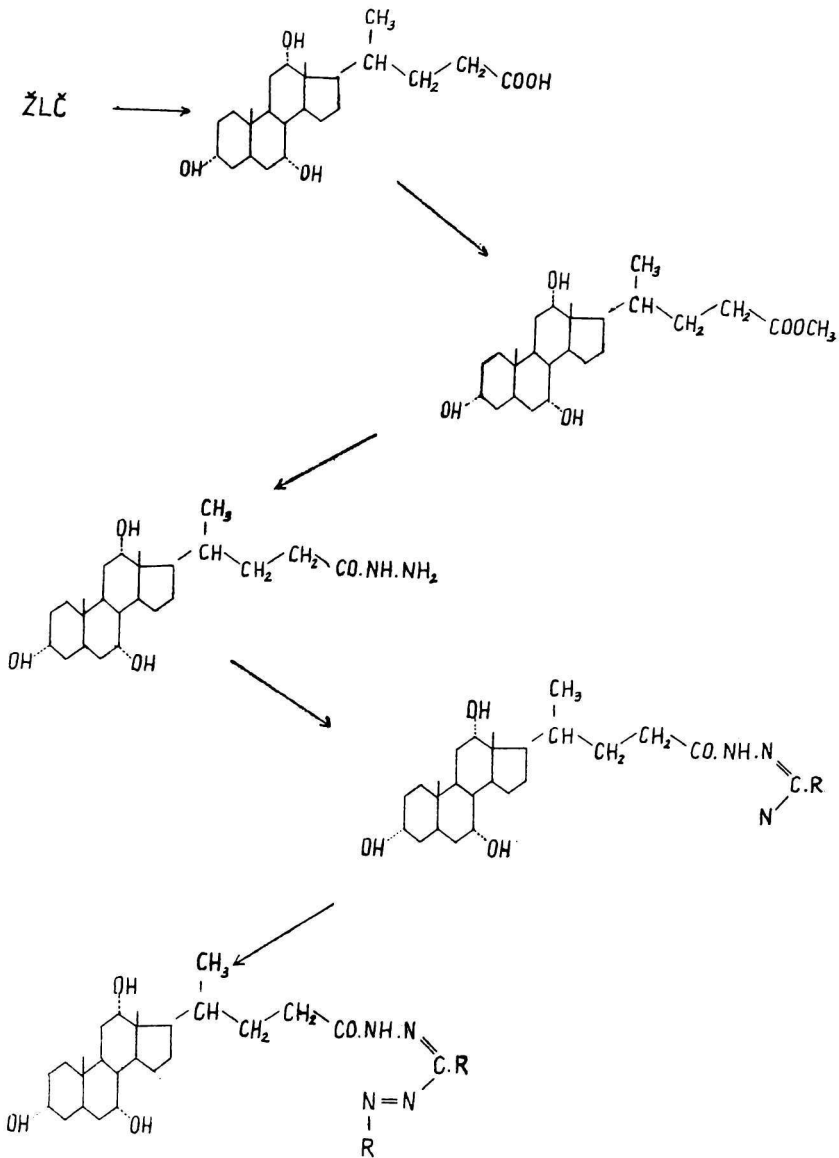
Z hovädzej žľče sa izolovala kyselina cholová, ktorá sa po prekryštalovaní roztápala pri 196—197°. Z tejto kyseliny sa pripravil metylester o b. t. 154,6° a použil sa na prípravu cholylhydrazidu, ktorý sa stal východiacim materiálom pre žiadané hydrazony, pripravené, pokiaľ to bolo možné, pri rovnakých podmienkach.

Formaldehydhydrazon sa získal ako biela sklovitá látka, ktorá sa veľmi ťažko rozpúšťala v alkohole. Kondenzáciou cholylhydrazidu s fenylacetaldehydom vznikol hydrazon vo forme svetložltej kryštalickej látky a z butylaldehydu a cholylhydrazidu bol pripravený biely butylaldehydecholylhydrazon.

Z alifatických dialdehydov venovali sme pozornosť glyoxalu, ktorého kondenzáciou s hydrazidom získal sa glyoxal-bis-cholylhydrazon bielej farby. S hydrazidom cholovým benzaldehyd poskytol biely hydrazon a konečne furfuroľ poskytol s cholovým hydrazidom hydrazon hnedožltó zafarbený.

Nasledujúca tabuľka podáva prehľad nami pripravených steroidných hydrazonov a ich identifikačných údajov:

Hydrazon:	Vzorec:	M. V.	% N teor.	% N stamov.	B. t.
Formaldehydcholylhydrazon	$C_{25}N_4O_4$	434,60	6,45	6,63	256—258
Fenylacetaldehydecholylhydrazon	$C_{32}H_{48}O_4N_2$	524,72	5,34	5,57	151—152



Glyoxal-bis-cholylylhydrazon	$C_{50}H_{82}O_8N_4$	867,19	6,46	6,60	276
n-butylaldehydcholylylhydrazon	$C_{28}H_{48}O_4N_2$	476,68	5,88	5,93	117
Benzaldehydcholylylhydrazon	$C_{31}H_{46}O_4N_2$	510,69	5,49	5,51	151
Furfúrolcholylylhydrazon	$C_{29}H_{44}O_5N_2$	500,66	5,60	5,51	143

Z pripravených cholylylhydrazonov sa potom pripravili tieto formazany: N-cholylyl-N-fenyl-formazan, N-cholylyl-N-fenyl-C-benzyl-formazan, N-cholylyl-N'-fenyl-C-etyl-formazan, Bis-(N-cholylyl-N'-fenyl)-formazan, N-cholylyl-N'-fenyl-C-fenyl-formazan, N-cholylyl-N'-fenyl-C-(2-furyl)-formazan.

N-cholylyl-N'-fenyl-C-etyl-formazan a N-cholylyl-N'-fenyl-C-benzyl-formazan nepodarilo sa previesť do kryštalického ani pevného stavu, získali sa ako mazľavé červenkavo zafarbené látky. Zvyšné sa podarilo priviesť do stavu pevného, ale mali živcový vzhľad a stanoviteľ bod topenia práve pre túto vlastnosť bolo veľmi ťažké.

Nasledujúca tabuľka ukazuje prehľad nami pripravených formazanov a ich charakteristiku na základe analýz.

Prehľad pripravených steroidných formazanov.

Formazan:	Vzorec:	M. V.	% N teor.	% N stan.	B. t.
N-cholylyl-N'-fenyl-formazan	$C_{31}H_{46}O_4N_4$	538,71	10,40	10,73	47
N-cholylyl-N'-fenyl-C-benzylform:	$C_{38}H_{52}O_4N_4$	629,83	8,91	8,56	—
N-cholylyl-N'-fenyl-C-propyl-formazan	$C_{34}H_{52}O_4N_4$	580,79	9,64	9,79	—
Bis-(N-cholylyl-N'-fenyl-formazan	$C_{62}H_{90}O_8N_8$	1075,40	10,42	10,77	53
N-cholylyl-N'-fenyl-C-fenyl-formazan	$C_{37}H_{50}O_4N_4$	614,80	9,11	8,92	111
N-cholylyl-N'-fenyl-C-(2-furyl)formazan	$C_{35}H_{48}O_5N_4$	604,77	9,27	8,98	58

U pripravených formazanov bolo treba používať na získanie čistých produktov chromatografie, pričom sa ako pohlcujúca látka použil kyslíčnik hlinitý, pripravený podľa Brockmana. Zachytily sa niekoľké eluáty, z ktorých bol každý rôzne kombinovaný. Ako rozpustidlá sa použili petroléter, éter, benzén, chloroform a etanol. Osvedčila sa najmä smes éteru a petroléteri v rozličnom pomere. Všetky v tabuľke uvedené hodnoty sú priemernými hodnotami analýz.

U formazylových slúčenín vykonala sa aj reakcia s konc. kyselínou sírovou a zafarbenie formazylových slúčenín podáva prehľad v nasledujúcej tabuľke:

Farebné reakcie formazylových slúčenín s konc. kyselinou sírovou.

Formazan:

Zafarbenie:

N-cholyl-N'-fenylformazan	karmínovo-červené
N-cholyl-N'-fenyl-C-benzyl-formazan	hnedočervené
N-cholyl-N'-fenyl-C-etyl-formazan	vínovočervené
Bis-(N-cholyl-N'-fenyl-formazan)	žltasté, po 20 min. červenajúce
Bis-(N-cholyl-N'formazan)	žltasté, neskôršie červené
N-cholyl-N'-fenyl-C-(2 furyl) formazan	červenohmedé

Meranie spektrálnej absorpcie u bis-(N-cholyl-N'-fenyl)-formazanu sa vykonalo metódou *Scheibovou*, pričom koncentrácia užitého formazanu bola 0,0064%, a u N-cholyl-N'-fenyl-C-2-furyl-formazanu koncentrácie 0,01% v absolútnom etanole. Potom boli skonštruované príslušné logaritmické extinkčné krivky I. a II.

S ú h r n.

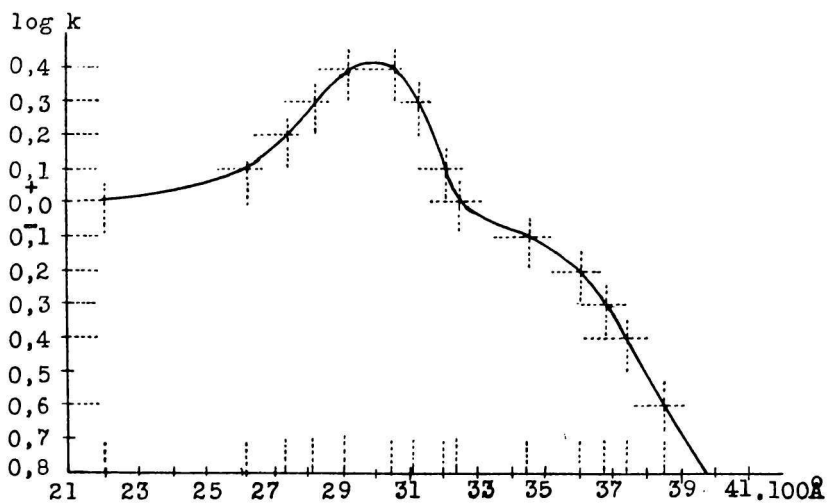
V tejto práci sa študovaly formazylové slúčeniny. K tomuto cieľu sa najskôr pripravili formaldehydcholylhydrazon ($C_{25}H_{42}O_4N_2$, 6,63% N, b. t. 256–258°C), fenylacetaldehydcholylhydrazon ($C_{32}H_{48}O_4N_2$, 5,57% N, b. t. 151–152°C), glyoxal-bischolylhydrazon ($C_{50}H_{82}O_8N_4$, 6,60% N, b. t. 276°C) n-butylaldehyd-cholylhydrazon ($C_{28}H_{48}O_4N_2$, 5,93% N, b. t. 117°C), benzaldehydcholylhydrazon ($C_{31}H_{46}O_4N_2$, 5,51% N, b. t. 151°C), a furfurolecholylhydrazon ($C_{29}H_{44}O_5N_2$, 5,51% N, b. t. 143°), z ktorých sa potom pripravili tieto formazylové slúčeniny:

N-cholyl-N'-fenyl-formazan ($C_{31}H_{46}O_4N_4$, 10,73% N, b. t. 47°);
N-cholyl-N'-fenyl-C-benzyl-formazan ($C_{38}H_{52}O_4N_4$, 8,56% N, tek.)
N-cholyl-N'-fenyl-C-propyl-formazan ($C_{34}H_{52}O_4N_4$, 9,79% N, tek.),
Bis-(N-cholyl-N'-fenyl)-formazan ($C_{62}H_{90}O_8N_8$, 10,77% N, b. t. 53°),
N-cholyl-N'-fenyl-C-fenyl-formazan ($C_{37}H_{50}O_4N_4$, 8,92% N, b. t. 111°)
N-cholyl-N'-fenyl-C-(2-furyl)-formazan ($C_{35}H_{48}O_5N_4$, 8,98% N, b. t. 58°).

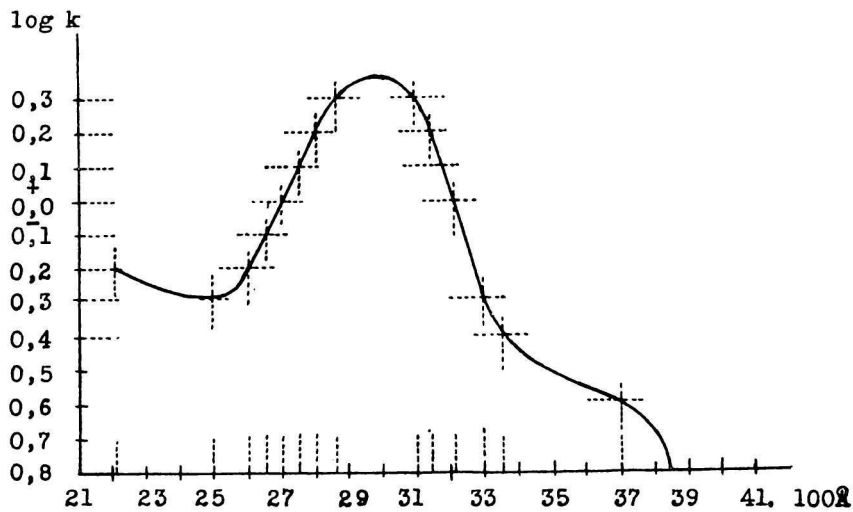
U týchto slúčenín sa vykonaly farebné reakcie a u Bis-(N-cholyl-N'-fenyl-formazanu a N-cholyl-N'-fenyl-C-(2-furyl)-formazan logaritm. extinkčné krivky.

Ústav organickej chémie

Přírodovědecké fakulty Masarykovy university v Brně.



Extinkční krivka I.



Extinkční krivka II.

Summary.

Steroid hydrazons and formazyl compounds.

In this work there have been studied formazyl compounds. For this purpose there have been prepared at first formaldehydecholyhydrazon ($C_{25}H_{42}O_4N_2$, 6,63% of N, m. 256—258°C), phenylacetaldehydecholyhydrazon ($C_{32}H_{48}O_4N_2$, 5,57% of N, m. 151—152°C), glyoxal-bis-cholyhydrazon ($C_{50}H_{82}O_8N_4$, 6,60% of N, m. 276°C), n-butylaldehydecholyhydrazon ($C_{28}H_{48}O_4N_2$, 5,93% of N, m. 117°C), benzaldehydecholyhydrazon ($C_{31}H_{46}O_4N_2$, 5,51% of N, m. 151°C) and furfuralcholyhydrazon ($C_{29}H_{44}O_5N_2$, 5,51% of N, m. 143°C), of which have been prepared later the following formazyl-compounds:

N-choly-N'-phenyl-phormazan ($C_{31}H_{46}O_4N_4$, 10,73% of N, m. 47°C),
N-choly-N'-phenyl-C-benzyl-formazan ($C_{38}H_{52}O_4N_4$, 8,56% of N, liq.),

N-choly-N'-phenyl-C-propyl-formazan ($C_{34}H_{52}O_4N_4$, 9,79% of N, liq.)

Bis-(N-choly-N'-phenyl)-formazan ($C_{62}H_{90}O_8N_8$, 10,77% of N, m. 53°C),

N-choly-N'-phenyl-C-phenyl-formazan ($C_{37}H_{50}O_4N_4$, 8,92% of N, m. 111°C),

N-choly-N'-phenyl-C-(2-furyl)-formazan ($C_{35}H_{48}O_5N_4$, 8,98% of N, m. 58°C),

On these compounds there have been demonstrated colour-reactions and at Bis-N-choly-N'-phenyl-formazan and N-choly-N'-phenyl-C-(2-furyl)-formazan logarithmical extinctional curves.

*Institute of Organic Chemistry
of the Masaryk University Brno.*

Kryštalová štruktúra kysličníka telúričitého

BLAHOŠLAV STEHLÍK a LADISLAV BALÁK

V. M. Goldschmidt¹⁾ podľa merania W. Zachariasena pripisuje kysličníku telúričitému kryštalovú štruktúru typu rutilového. Priestorová vzorka, ktorú tvorí štvorboký hranol s rozmermi $a = 4,79 \text{ \AA}$ a $c = 3,77 \text{ \AA}$, obsahuje dve molekuly. Kyslíkové ióny (obr. 3) sú rozložené tak, že každý je trojuholníkově obklopený tromi ionami telúru, ktoré ležia vo vrcholoch a v strede priestorovej vzorky, zatiaľ čo každý ion telúru je osemstenove obklopený šiestimi ionami kyslíka. Pôvod TeO_2 nie je v práci uvedený.

Keď profesor Masarykovej univerzity Antonín Šimek objavil spoločne s H. Kadlcovou²⁾ nový elektrokinetický zjav, totiž pohyb kvapiek TeO_2 roztaveného na rozžeravenom platinovom prúžku, ktorým prechádza jednosmerný elektrický prúd, usiloval sa o vysvetlenie tohto zjavu a zaoberal sa preto štúdiom vlast-