

Pikrat der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 98—99° (aus Alkohol umkrystallisiert) gewonnen. Dieses 3'.3'.9-Trimethyl-cyclopenteno-phenanthren ist identisch mit dem aus *i*-Androstandion erhaltenen Kohlenwasserstoff. Ausb. 170 mg.

4.974 mg Sbst.: 16.805 mg CO₂, 3.450 mg H₂O.

C₂₀H₂₀. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.23, H 7.77.

synm. Trinitrobenzolat: Schmp. 161—163°.

VI) 2.5-Dimethyl-cyclopentanon-(1).

180 g 2-Methyl-cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester werden zu 44 g fein gepulvertem Natriumamid in 500 ccm Äther zugetropft. Nach kurzem Erwärmen setzt unter Sieden lebhaft Ammoniakentwicklung ein. Nachdem alles hinzugefügt ist, wird noch 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt und dann 125 g Methylbromid, in Äther gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Lösung bleibt von selbst im Sieden. Nachdem alles Methylbromid zugegeben ist, wird noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann wird mit Wasser zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit 10-proz. Kalilauge mehrmals durchgeschüttelt, nach Abdampfen des Lösungsmittels wird im Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 110—125°. Ausb. 120 g.

Der so erhaltene 2.5-Dimethyl-cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester wird mit 300 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Ausäthern und Abdampfen des Äthers der Rückstand fraktioniert destilliert: 2.5-Dimethyl-cyclopentanon-(1). Sdp.₇₆₆ 146° bis 147°. Ausb. 40 g.

Semicarbazon, dargestellt durch Kochen mit Semicarbazidacetat in alkohol. Lösung, Schmp. 196—197°.

4.087 mg Sbst.: 8.525 mg CO₂, 3.220 mg H₂O.

C₈H₁₅N₃O. Ber. C 56.80, H 8.92. Gef. C 56.91, H 8.82.

88. Horst Böhme und Joachim Wagner: Die Absorptionsspektren einiger sulfogruppenhaltiger Verbindungen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität u. d. Chem. Untersuchungsstelle d. Haupt-sanitätspark Berlin.]

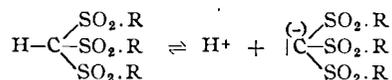
(Eingegangen am 4. April 1942.)

Auf Grund der verschiedensten chemischen Tatsachen neigt man heute im allgemeinen zu der Auffassung, daß die Oktett-Theorie auch für den Schwefel gilt und formuliert infolgedessen die Sulfogruppe mit zwei senk polaren Bindungen an Stelle der früher üblichen zwei Doppelbindungen.

Chemisch zeigt die Sulfogruppe wenige bemerkenswerte Eigenschaften, die interessanteste und merkwürdigste ist zweifellos die, eine benachbarte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zu acidifizieren. Bei Gegenwart von nur einer Sulfogruppe ist dieser Effekt noch nicht festzustellen, während zwei solche Gruppen in Verbindungen vom Typ der Methylen-bis-sulfone die

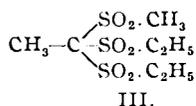
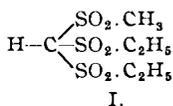
1) Vergl. B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938; E. Müller, Neuere Anschauungen der organ. Chemie, Berlin 1940; F. Arndt u. B. Eistert, B. 74, 423 [1941].

mittelständige Methylengruppe so weit acidifizieren, daß diese Stoffe in Lauge löslich sind. Die Trisulfonylmethane schließlich, die drei Sulfogruppen an einem Kohlenstoffatom tragen, sind sogar starke Säuren; sie können durch Diazomethan methyliert werden und sind in wäßriger Lösung weitgehend, praktisch wahrscheinlich vollständig, dissoziiert. Bei diesem Dissoziationsvorgang entsteht unter Abspaltung eines Protons ein Carbeniat-Ion, das dadurch gekennzeichnet ist, daß sich an Stelle des vierten Substituenten ein einsames Elektronenpaar findet.



Es schien nun von einem gewissen Interesse, das optische Verhalten derartiger sauer reagierender, sulfogruppenhaltiger Verbindungen kennenzulernen. Bisher sind solche Untersuchungen anscheinend nicht durchgeführt worden, und es findet sich im Schrifttum lediglich der kurze Hinweis von L. Ramberg und E. Samen²⁾, daß die Ultraviolettabsorption zweier verschiedener 1.1-Bis-sulfonyl-äthane mit steigendem Alkaligehalt der Lösung zunimmt. Ferner hat in neuester Zeit B. Eistert³⁾ den Einfluß von Sulfogruppen auf die Absorption von Triphenylmethan-Derivaten untersucht und festgestellt, daß *p,p'*-Bis-methylsulfonyl-triphenylmethan im Gegensatz zu ähnlich gebauten Nitro- bzw. Carbonylverbindungen keine farbigen Salze gibt.

Wir haben nun zunächst das Absorptionsspektrum eines Trisulfonylmethans aufgenommen, und zwar das des Methylsulfonyl-bis-äthylsulfonylmethans (I), das kürzlich erstmals durch Umsetzung von Methansulfochlorid mit Methyl-bis-äthylsulfon dargestellt wurde⁴⁾.



Diese Verbindung ist aber in den für optische Zwecke gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Hexan) recht schwer löslich, leicht hingegen als Alkalisalz in Wasser. Die ersten Aufnahmen wurden daher mit Lösungen des Trisulfons I in überschüssiger n_{10} -Natronlauge gemacht. Man bestimmt nach den obigen Ausführungen dabei somit die Absorption des durch Dissoziation aus dem Sulfon entstandenen Carbeniat-Ions, was aber auch in rein wäßr. Lösung wegen der praktisch vollständigen Dissoziation Trisulfone weitgehend der Fall ist.

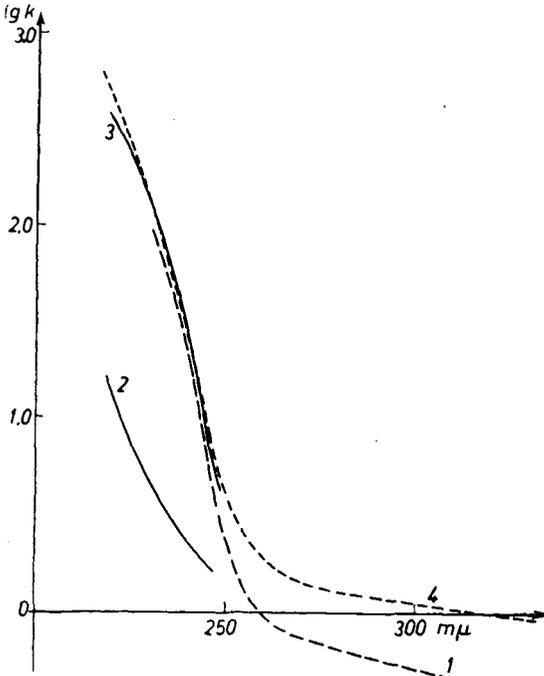
Abbild. 1 gibt das Ergebnis der Messung wieder. Man erkennt einen steilen Anstieg im kurzwelligen Teil, während die Kurve (4) zum Sichtbaren hin abflacht. Die Lösung des Trisulfons I in Wasser (3) zeigt, soweit sie gemessen wurde, das gleiche Verhalten; wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung ist die Absorption aber nur bis zu $\log k$ 0.6 genau meßbar. Weiter

²⁾ Ark. Kemi, Mineral, Geol., Ser. B. **11**, Nr. 40 [1934] (C. **1935** I, 3263).

³⁾ Ztschr. Elektrochem. **47**, 35 [1941].

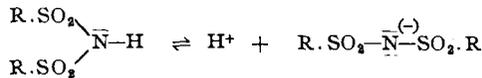
⁴⁾ H. Böhme u. R. Marx, B. **74**, 1667 [1941].

findet sich in Abbild. 1 noch die Absorption des einfachsten derartigen Carbeniat-Ions wiedergegeben, des Tris-methylsulfon-methyl-Anions (II), die weitgehend der der ersten Verbindung entspricht. Und schließlich ist noch das Verhalten des aus dem Trisulfon I durch Methylierung mit Diazomethan erhaltenen 1-Methylsulfon-1.1-bis-äthylsulfon-äthans (III)



Abbild. 1. Absorptionsspektren von
 1. ----- Tris-methylsulfon-methan-kalium
 in H_2O (II)
 2. ————— 1-Methylsulfon-1.1-bis-äthylsulfon-
 äthan in Äthanol (III)
 3. ————— Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan
 in H_2O (I)
 4. ----- Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan
 in $n/10-NaOH$ (I)

zieren infolgedessen auch die Disulfonyl-imide unter Abspaltung eines Protons und haben so den Charakter starker Säuren.



Das hierbei entstehende Anion ist nach der Dilthey-Wizingerschen Nomenklatur⁶⁾ als Azeniat-Ion zu bezeichnen und ist durch die Anwesenheit von zwei einsamen Elektronenpaaren gekennzeichnet.

⁶⁾ Vergl. z. B. E. Hertel, Ztschr. Elektrochem. 47, 28 [1941].

⁷⁾ Vergl. R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Berlin u. Bonn 1933.

zu finden. In dieser Verbindung ist das dissoziierbare Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt, und sie kann somit als Modell für ein nicht dissoziiertes Trisulfonyl-methan angesehen werden. Da die Absorption von III etwas kurzwelliger verläuft als die von I und II, muß man schließen, daß durch die Dissoziation eine geringe Rotverschiebung bewirkt wird. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer, dissozierbarer Stoffe. Es ist vielfach beobachtet worden, daß sich beim Übergang eines Atoms bzw. Moleküls in den ionoiden Zustand seine optischen Eigenschaften in dem Sinne ändern, daß Rotverschiebung und Erhöhung der Absorption eintritt⁵⁾.

Ähnlich wie eine Kohlenstoff - Wasserstoff - Bindung wird auch eine Stickstoff - Wasserstoff - Bindung durch den induktiven Einfluß von Sulfogruppen acidifiziert. Genau wie die Trisulfonyl-methane dissoziieren

Es schien nun von einem gewissen Interesse, auch die Absorptionsspektren derartigen Verbindungen kennenzulernen. Zu diesem Zweck wurde das Dimethylsulfonyl-imid (IV) — von seinem Entdecker B. Helferich⁷⁾ auch kurz Dimesyl-imid genannt — untersucht. In Abbild. 2 ist das Spektrum einer Lösung in Wasser sowie in überschüssiger Lauge wiedergegeben. Ferner findet sich daneben die Kurve des Dimethylsulfonyl-methylamins (V), in dem das dissoziierbare Wasserstoffatom des Dimesyl-imids durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Die Absorption ist aber in allen drei Fällen sehr gering, so daß mit relativ konzentrierter Lösung (etwa 0.5-molar) gearbeitet werden mußte, und liegt ferner an der Grenze der Leistungsfähigkeit des benutzten Spektrographen. Die Kurven können daher nur mit Vorbehalt wiedergegeben und diskutiert werden. Deutlich scheint aus den Aufnahmen hervorzugehen, daß die Absorption des Dimesyl-imids in alkalischer Lösung stärker ist als in rein wäßriger, was durch die weitergehende Dissoziation des Salzes bedingt sein dürfte und was, wie schon gesagt, in Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer dissoziierbarer Stoffe steht. Die Absorption des Dimethylsulfonyl-methylamins fällt praktisch mit der des Dimesyl-imids in alkalischer Lösung zusammen und ist wenig charakteristisch.

Das optische Verhalten der untersuchten einfachsten Carbeniate und Azeniate steht im Widerspruch zu den Hauptthesen der ursprünglichen „Bonner Farbtheorie“ von W. Diltthey und R. Wizinger⁸⁾, nach der Chromophore koordinativ ungesättigte Einzelatome sind und der Übergang eines koordinativ ungesättigten Atoms, also eines Chromophors, in den ionoiden Zustand eine sehr große Verstärkung der Lichtabsorption bedingt. Als koordinativ gesättigt werden die Atome bezeichnet, die eine ihrer maximalen Koordinationszahl entsprechende Zahl von Liganden in erster Sphäre gebunden halten. Da Kohlenstoff und Stickstoff im Sinne dieser Betrachtungsweise die Koordinationszahl vier haben, sind beide Atome in den Carbeniaten und Azeniaten koordinativ ungesättigt. Da beide außerdem im ionoiden Zustand vorliegen, müßte die Absorption gegenüber den methylierten Produkten wesentlich gesteigert sein, was aber nicht der Fall ist.

⁷⁾ B. 73, 1131 [1940].

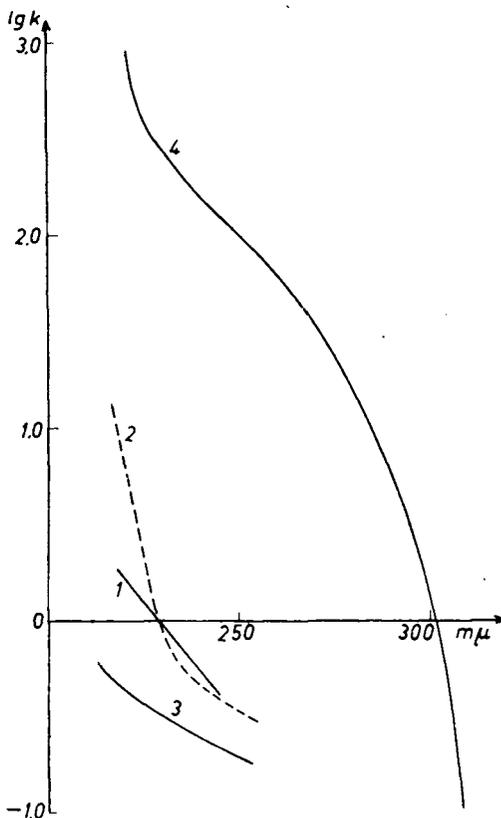


Abbildung 2. Absorptionsspektren von
 1. ————— Dimethylsulfonyl-methylamin (V) in Äthanol (70%)
 2. - - - - - Dimethylsulfonyl-imid (IV) in *n*-NaOH
 3. ————— Dimethylsulfonyl-imid (IV) in H₂O
 4. ————— Diacetamid (VI) in Äthanol

Neuerdings ist die „Bonner Farbtheorie“ aber von R. Wизiger⁸⁾ nicht unerheblich modifiziert worden. Ein Farbstoff ist danach nach dem Schema

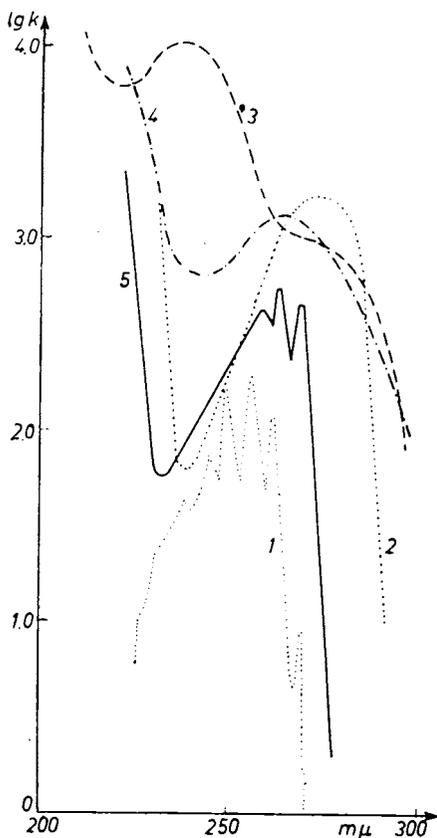
positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppe

aufgebaut. Im Sinne dieser Definition sind die hier untersuchten Carbeniate und Azeniate keine Farbstoffe, eine Anschauung, die durch die optische Untersuchung bestätigt wird.

Schließlich ist in Abbild. 2 noch das Absorptionsspektrum des dem Dimesyl-imid ähnlich gebauten Diacetamids (VI) wiedergegeben, das an Stelle der Sulfonylgruppen Carbonylgruppen enthält. Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften dieser beiden Gruppen; die Carbonylgruppe enthält eine echte, durch zwei Elektronenpaare bewirkte Doppelbindung und absorbiert infolgedessen bei wesentlich

längeren Wellen. Eine Aufnahme in alkalischer Lösung war leider nicht möglich, da Diacetamid hierbei zersetzt wird; eine Diskussion dieser Kurven wäre aber im Hinblick auf die Mesomerie- und Tautomerieverhältnisse der Carbonamidgruppe⁹⁾ sowieso recht schwierig.

Wir haben schließlich noch das einfachste aromatische Sulfonamid, das Benzolsulfonamid, untersucht. Dazu war zunächst die Frage von Interesse, welchen Einfluß Substituenten mit kernständigen und in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegenden Schwefelatomen auf den Benzolchromophor ausüben. In Abbild. 3 sind die Absorptionsspektren von Thiophenol (VII), Benzolsulfinsäure (VIII) und Benzolsulfonsäure (IX) wiedergegeben, wobei zum Vergleich die Spektren von Benzol und Phenol nach den Messungen von K. L. Wolf¹⁰⁾ eingezeichnet sind. Die stärkste Absorption zeigt das durch zwei einsame Elektronenpaare am Schwefel charakterisierte Thiophenol, das neben der kurzwelligen Bande bei 237 m μ eine zweite verwaschene zwischen 260 und 270 m μ aufweist. Diese langwellige Bande findet sich auch beim Phenol, der Benzolsulfin- und der Benzolsulfonsäure und scheint durch Rotverschiebung und Intensitätserhöhung der charakteristischen Benzolbanden entstanden zu sein. Auch das Minimum des Benzolspektrums findet sich beim



Abbild. 3. Absorptionsspektren von

1. Benzol in Methanol
2. Phenol in Äthanol
3. Thiophenol (VII) in Äthanol
4. Benzolsulfinsäure (VIII) in H₂O
5. — Benzolsulfonsäure (IX) in H₂O

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **157**, 129 [1941].

⁹⁾ Vergl. F. Arndt u. B. Bistert, B. **71**, 2040 [1938].

¹⁰⁾ K. L. Wolf u. O. Strasser, Ztschr. physik. Chem. [B] **21**, 389 [1933].

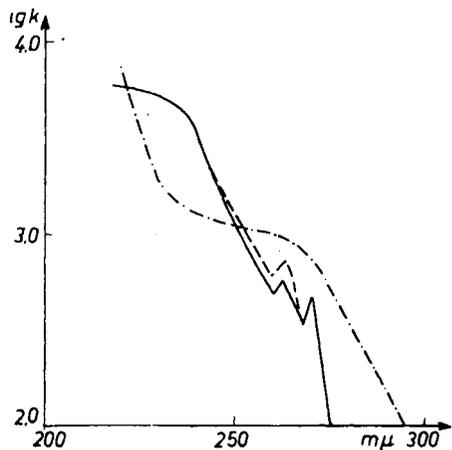
Phenol, bei der Sulfin- und der Sulfonsäure wieder. Besonders charakteristisch ist schließlich, daß die Benzolsulfonsäure noch deutlich die drei stärksten Benzolbanden hervortreten läßt. Diese Tatsache dürfte ihre Erklärung darin finden, daß in der Sulfonsäure alle Elektronen des Schwefels gebunden sind; das so gesättigte Atom übt dann, ähnlich wie die Methylgruppe, keinen wesentlichen Einfluß mehr auf die Absorption im mittleren und langwelligen Ultraviolett aus, sondern bewirkt lediglich geringe Rotverschiebung und Intensitätserhöhung. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den von M. Chaix¹¹⁾ untersuchten aromatischen Sulfiden, Sulfoxiden und Sulfonen; auch hier nehmen die chromophoren Eigenschaften des Schwefels mit der Festlegung der einsamen Elektronenpaare durch Sauerstoff successive ab, und die Absorption der Sulfogruppe unterscheidet sich kaum von der einer Methylengruppe.

Das Spektrum der Benzolsulfonsäure entspricht praktisch völlig dem ihres Natriumsalzes¹²⁾. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Benzolsulfinsäure; man bestimmt also in beiden Fällen eigentlich das Spektrum der Anionen. In saurer Lösung zeigt die Sulfinsäure hingegen ein anderes Bild; Maximum und Minimum sind verwaschen und nur noch schwach angedeutet, die Absorption ist zu kürzeren Wellen verschoben. Es sei dahingestellt, ob dieses Verhalten durch Zurückdrängung der Dissoziation oder durch andere Gründe bedingt ist.

Es wurden weiter die Amide der Sulfin- und Sulfinsäure untersucht. Benzolsulfinamid (X) zeigt in neutraler und alkalischer Lösung ein von der Säure wesentlich abweichendes Spektrum (Abbild. 4). Das Maximum ist in zwei Banden bei 263 und 270 m μ aufgelöst, auch ist die Intensität geringer. Das Spektrum in saurer Lösung ähnelt dagegen sehr dem der undissoziierten Benzolsulfinsäure in gleichfalls saurer Lösung. Diese Strukturwandlung dürfte aber teilweise auf eine Zersetzung der Verbindung zurückzuführen sein, da nach Zusatz von überschüssigem Alkali die Struktur des Benzolsulfinamids nur verwaschen wiedererscheint.

Beim Benzolsulfonamid (XI)

ist die Lage der Absorptionsbanden (Abbild. 5) die gleiche wie bei der Sulfonsäure, nur die Intensität ist auf etwa das Doppelte erhöht. Überraschend ist es, daß in alkalischer Lösung die Absorptionsbanden völlig verschwinden und im Gebiet der ausgezeichneten Punkte nur eine schwache Neigungsänderung der Kurve festzustellen ist.



Abbild. 4. Absorptionsspektren von
 — Benzolsulfinamid (X) in H₂O
 - - - Benzolsulfinamid (X) in n/10-NaOH
 - · - · Benzolsulfinamid (X) in n/10-H₂SO₄

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 700 [1933].

¹²⁾ Vergl. auch die schon früher aufgenommene Absorption des Natriumsalzes. J. C. Ghosh u. S. C. Bisvas, Ztschr. Elektrochem. **30**, 99 [1924]; M. Pestemer u. H. Flaschka, Monatsh. Chem. **71**, 325 [1938].

Das Absorptionsspektrum deutet aber darauf hin, daß die Struktur des Ions weitgehend der Azeniat-Grenzform entspricht. Die Carbonyl- und Sulfo-gruppe scheinen durch induktive Effekte das Oktett des Stickstoffatoms zu stabilisieren und bewirken so, daß sich die einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs nur in geringem Maße an der Mesomerie beteiligen.

Derivate des Benzolsulfonamids und Benzolsulfonacetamids haben in neuerer Zeit eine besondere Bedeutung als Chemotherapeutica gegen bakterielle Infektionen erlangt. Es soll über die Absorptionsspektren dieser Verbindungen und über Versuche, mit Hilfe dieser Spektren ein Verfahren zur eindeutigen Erkennung oder quantitativen Bestimmung solcher sulfonamidhaltiger Verbindungen auszuarbeiten, an anderer Stelle berichtet werden¹³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit Hilfe eines Universalspektrographen von Zeiss. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen Wolframelektroden. Zur Lichtschwächung des Vergleichsspektrums wurde ein rotierender Doppelsektor nach Gude benutzt, der das einfallende Licht um 90% schwächte. Als Variable wurde die Schichtdicke gewählt und mit dem logarithmisch abgestuften Cuvettensatz nach Scheibe gearbeitet. Die Dispersion des Lichtes erfolgte durch ein Quarz-Cornu-Prisma. Die auf Agfa-Ultraviolett-Platten photographierten Spektren wurden mit Hilfe eines Zeiss'schen Spektrenprojektors ausgewertet.

Als Lösungsmittel diente in den meisten Fällen Wasser. Bei hierin schwer löslichen Stoffen wurde reiner oder verd. Äthylalkohol verwendet.

Die Darstellung und Reinigung der zu den Aufnahmen verwendeten Verbindungen erfolgte in folgender Weise:

Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan: Dargestellt nach H. Böhme und R. Marx¹⁴⁾, gereinigt durch Aufnehmen in wenig 20-proz. Sodalösung, Abscheiden durch Zusatz von Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol. Schmp. 226°.

Tris-methylsulfon-methyl-kalium: Dargestellt nach H. Böhme und R. Marx¹⁴⁾ und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt.

1-Methylsulfon-1.1-bis-äthylsulfon-äthan: Dargestellt durch Methylierung der ersten Verbindung mit Diazomethan nach H. Böhme und R. Marx¹⁴⁾ und gereinigt durch Destillation im Hochvak. (0.05 mm, 135—145°) sowie mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther. Schmp. 104°.

Dimesyl-imid: Dargestellt nach B. Helferich und H. Grünert¹⁵⁾, gereinigt durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von absol. Alkohol und Leichtbenzin, zunächst unter Zusatz von Tierkohle. Schmp. 153—154°.

Dimesyl-methylamin: Dargestellt durch Methylierung von Dimesyl-imid mit Diazomethan und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge Wasser, zunächst unter Zusatz von Tierkohle, gereinigt. Schmp. 115.5°.

0.3590 g Sbst.: 19.28 ccm n_{10}^2 -HCl (Kjeldahl).

$C_3H_9O_4NS_2$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.5.

Diacetamid: Dargestellt nach W. Hentschel¹⁶⁾, gereinigt durch Umkrystallisieren aus Äther, einer Mischung von Benzol und Petroläther sowie abermals Äther. Schmp. 78°.

¹³⁾ Arch. Pharmaz., im Druck.

¹⁴⁾ B. 74, 1667 [1941].

¹⁵⁾ B. 73, 1131 [1940].

¹⁶⁾ B. 23, 2394 [1890].

Thiophenol: Reinstes Handelspräparat (Schering) wurde im Kohlensäurestrom im Vak. fraktioniert und in gewogene Glaskügelchen abgefüllt. Die zugeschmolzenen und gewogenen Kügelchen wurden in einem abgemessenen Vol. Lösungsmittel zertrümmert und der Gehalt der Lösung gleichzeitig durch Titration mit alkohol. Kalilauge kontrolliert. Sdp.₁₂ 51°.

Benzolsulfinsäure: Dargestellt nach E. Knoevenagel und J. Kenner¹⁷⁾ und gereinigt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser, zunächst unter Zusatz von Tierkohle. Schmp. 83°.

Benzolsulfonsäure: Wurde in einem trocknen Luftstrom 10 Stdn. bei 60° über Kaliumhydroxyd getrocknet und im Hochvak. (120—125°, 0.007 mm) destilliert. Das Destillat wurde in Wasser gelöst und der Gehalt der Lösung durch Titration ermittelt.

Benzolsulfonamid: Wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniak bei 0° in eine äther. Lösung von Benzolsulfinsäurechlorid¹⁸⁾ gewonnen und mehrmals aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 121°.

Benzolsulfonamid: Wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser sowie Sublimation im Hochvak. (140°, 0.015 mm) gereinigt. Schmp. 152°.

Benzolsulfonacetamid: 8 g Benzolsulfonamid wurden mit 6 g frisch dest. Acetylchlorid 3 Stdn. im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in 5-proz. Sodalösung unter schwachem Erwärmen aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, der weiße Niederschlag abgesaugt und aus Wasser mehrfach umkrystallisiert. Schmp. 126°.

0.2093 g Sbst.: 10.66 ccm $n_{D,10}$ -HCl (Kjeldahl).

$C_8H_9O_3NS$. Ber. N 7.03. Gef. N 7.1.

Titration des sauren Wasserstoffatoms: 0.3495 g Sbst.: 3.48 ccm $n_{1/2}$ -KOH. Ber. 3.50 ccm $n_{1/2}$ -KOH.

Sämtliche Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt.

Dem Leiter des Hauptsanitätsparks Berlin, Hrn. Oberstapotheker Dr. Lagemann, danken wir auch an dieser Stelle für das Interesse und die Förderung, die er dieser Untersuchung zuteil werden ließ.

89. Horst Böhme und Joachim Wagner: Das Absorptionsspektrum eines β,γ -ungesättigten Aldehyds.

(Aus Berlin eingegangen am 4. April 1942.)

α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sind schon oft der Gegenstand optischer Untersuchungen gewesen. Man hat festgestellt¹⁾, daß solche Verbindungen durch ein kurzweiliges, zwischen 220 und 250 μ liegendes Band von hoher Extinktion ausgezeichnet sind, das der Äthylengruppe zuzuschreiben ist, während die Carbonylbande, die bei den gesättigten Verbindungen zwischen 270 und 290 μ liegt, eine beträchtliche Rotverschiebung nach 320—330 μ erleidet. β,γ -ungesättigte Carbonylverbindungen scheinen bisher kaum untersucht worden zu sein, was in der Hauptsache dadurch bedingt sein dürfte, daß man bisher kein allgemein anwendbares und leicht durchführbares Verfahren zu ihrer Darstellung kennt.

¹⁷⁾ B. **41**, 3318 [1909].

¹⁸⁾ J. v. Braun u. W. Kaiser, B. **56**, 552 [1923].

¹⁾ Vergl. R. B. Woodward, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 1123 [1941]; K. Dimroth, Angew. Chem. **52**, 545 [1939].