

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.)

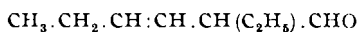
α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sind schon oft der Gegenstand optischer Untersuchungen gewesen. Man hat festgestellt¹⁾, daß solche Verbindungen durch ein kurzweiliges, zwischen 220 und 250 μ liegendes Band von hoher Extinktion ausgezeichnet sind, das der Äthylengruppe zuzuschreiben ist, während 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].

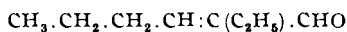
¹⁸⁾ J. v. Braun u. W. Kaiser, B. **56**, 552 [1923].

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

Vor kurzem haben nun C. Mannich und E. Kniss²⁾ als erste die Darstellung eines einfachen β,γ -ungesättigten Aldehyds I beschrieben, des 2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1). Wir haben das Absorptionsspektrum dieses Stoffes näher untersucht und es mit dem des isomeren α,β -ungesättigten Aldehyds II verglichen.

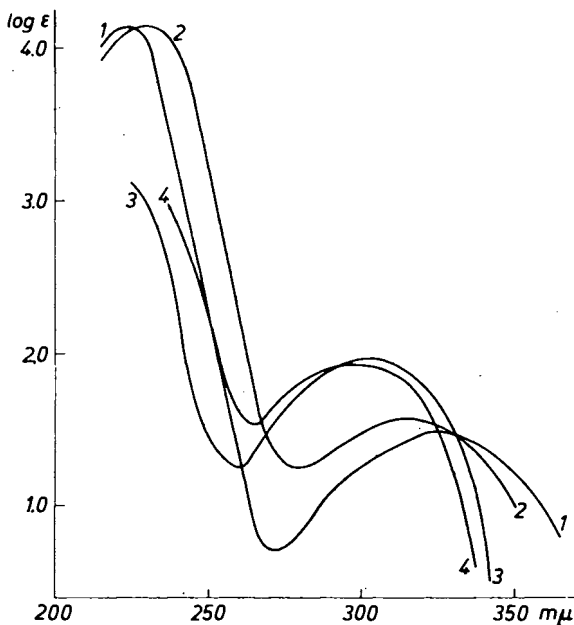


I.



II.

In der Abbild. sind die Spektren der beiden ungesättigten Aldehyde in Äthylalkohol sowie Hexan wiedergegeben. Der α,β -ungesättigte Aldehyd II (Kurve 1 und 2) entspricht in seinem Verhalten den bereits untersuchten Verbindungen desselben Typs. Das kurzwellige Band liegt in alkoholischer Lösung



Abbild. Absorptionsspektren von

- 2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1) (I) in Hexan (3),
- 2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1) (I) in Äthanol (4),
- 2-Äthyl-hexen-(2)-al-(1) (II) in Hexan (1),
- 2-Äthyl-hexen-(2)-al-(1) (II) in Äthanol (2).

bei 230 $m\mu$ und wird in Hexan zu kürzeren Wellen verschoben (224 $m\mu$). Das niedere, langwellige Carbonylband findet sich in alkoholischer Lösung bei 317 $m\mu$ und wird in Hexan zum Langwelligen (326 $m\mu$) verschoben.

Der β,γ -ungesättigte Aldehyd I (Kurve 3 und 4) zeigt gleichfalls eine Verschiebung des Carbonylbandes zum Langwelligen, die aber wesentlich geringer

²⁾ B. 74, 1637 [1941].

ist als bei der isomeren Verbindung II³⁾. Bemerkenswert ist die Höhe des Extinktionskoeffizienten; er ist etwa doppelt so groß wie bei II und etwa 5—10-mal so groß, wie bei den bisher untersuchten gesättigten Aldehyden. Zum Kurzwelligen hin erfolgt ein relativ steiler Anstieg; ein dort u. U. vorhandenes Maximum liegt aber jenseits der Leistungsfähigkeit des von uns benutzten Spektrographen.

Diese starke Absorption des β,γ -ungesättigten Aldehyds war unerwartet, da nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen war, daß eine solche Verbindung ähnlich wie ein gesättigter Aldehyd absorbiert. Es wurde durch dieses Verhalten eine Untersuchung der Molekularrefraktion von I nahegelegt, wobei zum Vergleich auch die von II bestimmt wurde.

Der β,γ -ungesättigte Aldehyd I ergab für die D-Linie eine Molekularrefraktion von 39.3, der isomere α,β -ungesättigte eine solche von 39.7, während sich nach der Eisenlohrenschen Tabelle ein Wert von 38.7 berechnet. Die beachtliche Exaltation bei II ist wieder durchaus verständlich und steht in Übereinstimmung mit den bei ähnlich gebauten Verbindungen erhaltenen Werten⁴⁾. Die molare Exaltation von 0.6 beim β,γ -ungesättigten Aldehyd I war hingegen wieder unerwartet und deutet ähnlich wie das Absorptionsspektrum auf gelockertere Elektronen hin als es die gewöhnliche Formulierung vermuten läßt. Bevor eine Erklärung für dieses Verhalten versucht wird, sollen aber noch weitere ähnlich gebaute Verbindungen und insbesondere auch β,γ -ungesättigte Ketone⁵⁾ untersucht werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem schon beschriebenen Spektrographen⁶⁾. Die Lösungsmittel Hexan und Äthylalkohol wurden nach der Vorschrift von Scheibe⁷⁾ gereinigt.

2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1) wurde nach der Vorschrift von C. Mannich und E. Kniss²⁾ dargestellt. Die daraus beim Schütteln mit Natriumbisulfidlösung sich schnell bildende Bisulfidverbindung wurde mehrmals gründlich mit Alkohol sowie Äther gewaschen und durch Sodalösung zersetzt. Der Aldehyd wurde im Dampfstrom abdestilliert, in Pentan aufgenommen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde 2-mal über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₂ 51⁰, n_D²⁰ 1.4340, d₄²⁰ 0.8362. MR_D ber. 38.69, gef. 39.29, E Σ +0.48. Bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur lagert sich der Aldehyd unter teilweiser Verharzung in das α,β -ungesättigte Isomere um.

2-Äthyl-hexen-(2)-al-(1) wurde nach der Vorschrift von S. G. Powell und D. A. Ballard⁸⁾ gewonnen. Das daraus dargestellte Semicarbazon wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert (Schmp. 153—154⁰) und mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom destilliert. Der in Pentan aufgenommene

³⁾ Die gesättigten Aldehyde zeigen in Hexan ein Maximum bei etwa 290 m μ in Alkohol bei etwa 280 m μ . J. Bielecki u. V. Henri, B. **46**, 3627 [1913]; S. A. Schov, Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 965 [1926].

⁴⁾ Vergl. F. Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen, Stuttgart 1912.

⁵⁾ Hier scheint nur eine ältere Messung von Methyl-allyl-keton vorzuliegen. J. E. Purvis u. N. P. Mc Leiland, Journ. chem. Soc. London **1913**, 433.

⁶⁾ H. Böhme u. J. Wagner, B. **75**, 613 [1942].

⁷⁾ B. **57**, 1335 [1924].

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1914 [1938].

Aldehyd wurde über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und anschließend 2-mal über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Sdp.₁₂ 57°, n_D²⁰ 1.4519, d₄²⁰ 0.8576. MR_D ber. 38.69, gef. 39.69, EΣ +0.78. Im Gegensatz zu den Angaben des Schrifttums⁹⁾ gibt auch dieser Aldehyd beim längeren Schütteln mit Natriumbisulfatlösung eine kristallisierte Bisulfatverbindung, die gleichfalls zu seiner Reinigung dienen kann.

Auch für die Förderung dieser Untersuchung sind wir dem Leiter des Hauptsanitätsparks Berlin, Hrn. Oberstapotheker Dr. Lagemann, zu großem Dank verpflichtet.

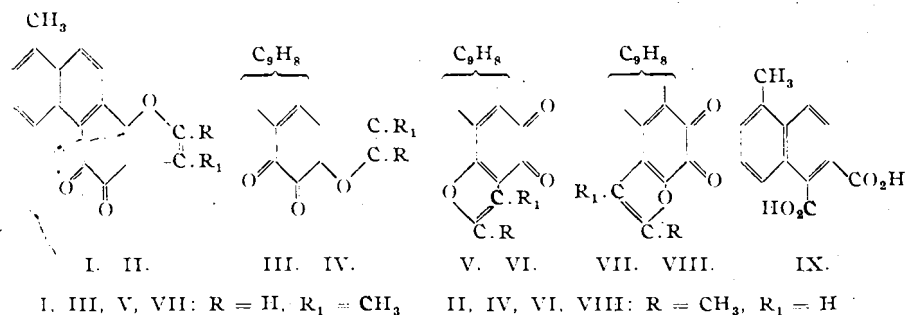
90. Fritz von Wessely und Anna Bauer: Über Chinonfarbstoffe aus der Reihe eines Phenanthrofurans, II. Mittel.*): Über die Konstitution des Tanshinons I.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 30. März 1942.)

Das Tanshinon I, ein Chinonfarbstoff der Formel C₁₈H₁₂O₃, findet sich in der in China unter anderem bei Menstruationsstörungen verwendeten Droge Tanshen. Wir haben uns für diesen Stoff interessiert, weil wir es für möglich hielten, daß er östrogene Eigenschaften zeigt; das Diacetat des Leukotanshinons war aber in Dosen von 30 γ an der kastrierten weiblichen Ratte unwirksam.

In der I. Mittel.*) wurde über Versuche berichtet, die zu einer weitgehenden Aufklärung der Konstitution dieses Naturstoffes führten.

Bei der Oxydation mit Chromsäure fanden wir die 1-Methyl-naphthalindicarbonsäure-(5.6) (IX), womit der größte Teil des Kohlenstoffgerüsts sichergestellt war. Durch die Bildung eines Chinoxalinderivates bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin wurde die *o*-Chinon-Gruppierung nachgewiesen, während auf den durch eine Methylgruppe substituierten Furankomplex auf Grund der Indifferenz des dritten Sauerstoffatoms und der Ergebnisse bei der Hydrierung und Chromsäureoxydation nach Kuhn-Roth geschlossen wurde. Nach diesen Versuchen kamen für das Tanshinon I die Formeln I bis VIII in Betracht, die diesen Stoff als ein Derivat eines Phenanthrofurans kennzeichnen.



⁹⁾ Literatur bei C. Mannich u. E. Kniß, Fußn 2.

* I. Mittel.: F. v. Wessely u. S. Wang, B. 73, 19 [1940].