

# UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. I.

## N<sup>1</sup>-substituierte Benzolsulfonamide.

Von

A. Maschka, M. Stein und W. Trauer<sup>1</sup>.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Die UV-Absorptionsspektren von zehn N<sup>1</sup>-substituierten, chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamiden und von acht ihrer „Molekülbestandteile“ werden eingehend untersucht. Durch Vergleich der Änderungen, welche diese Spektren mit dem pH-Wert der Lösung erfahren, können die Spektren der Sulfonamide charakterisiert werden.

### Einleitung.

Kürzlich wurde gezeigt<sup>2</sup>, daß es Fälle gibt, wo nach Einwirkung von Bakterien die UV-Absorption von Sulfonamiden verändert ist. Aus den Änderungen der Absorptionskurve kann man auf die Art der Spaltung des Sulfonamidmoleküls schließen, wenn bekannt ist, welchen Teilen dieses Moleküls die einzelnen Banden der Absorptionskurve zuzuordnen sind. Als Grundlage für weitere Versuche zur spektrographischen Feststellung der biologischen Spaltung von Sulfonamiden haben wir die UV-Absorption für eine Reihe von Sulfonamiden in wäßriger Lösung untersucht und die Zuordnung der Banden zu bestimmten Teilen der Moleküle vorgenommen.

### Untersuchungsmethodik.

Zur Charakterisierung der Spektren wandten wir das von *Vandenbelt* und *Doub*<sup>3</sup> beschriebene Verfahren an. Hiernach bereitet man von

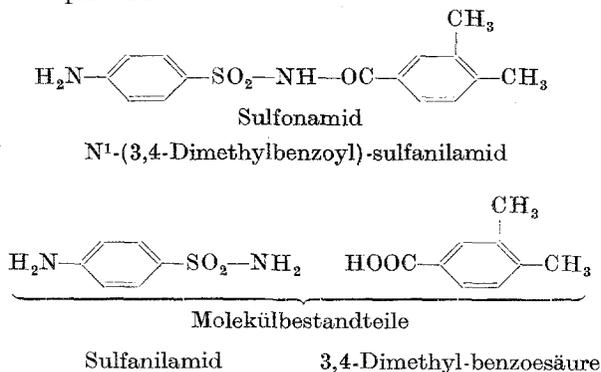
<sup>1</sup> W. Trauer, Dissertation Universität Wien (1952).

<sup>2</sup> A. Maschka, W. Jaschek und H. Höllriegl, Österr. Chem.-Ztg. 51, 202 (1950).

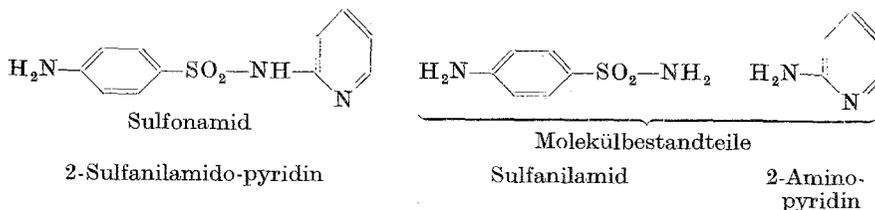
<sup>3</sup> J. M. Vandenbelt und L. Doub, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1633 (1944).

jedem zu untersuchenden Sulfonamid mehrere wäßrige Lösungen von verschiedenem pH-Wert (und zwar in vorliegender Arbeit im allgemeinen die drei Werte pH  $\sim$  11, 7 und 2) sowie in 2 n HCl, deren Absorptionskurven sodann ermittelt werden. In der gleichen Weise wird mit Lösungen ihrer „Molekülbestandteile“ verfahren, von denen charakteristische Beiträge zur Absorption des gesamten Moleküls zu erwarten sind. Die Auswahl dieser „Molekülbestandteile“ nahmen wir nach folgenden Gesichtspunkten vor:

a) Wenn Verknüpfung des Substituenten mit der Amino- oder Amidogruppe des Sulfonylrestes über eine funktionelle Gruppe des Substituenten vorliegt, wird das Spektrum dieses Substituenten ermittelt, so wie man sich ihn durch Hydrolyse vom Sulfonamidmolekül abgespalten vorstellen kann. Ein Beispiel hierfür:



b) Wenn der aromatische oder heterocyclische Ring des Substituenten direkt mit der Amidogruppe verbunden ist, wird zum Vergleich das Spektrum des entsprechenden aromatischen oder heterocyclischen Amins ermittelt. Zum Beispiel:



Die Heranziehung der Amine ist in diesem Falle deshalb notwendig, weil die Einführung einer Aminogruppe in der Elektronenfiguration der Ringe und damit auch in den Spektren der aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen große Veränderungen bewirkt und vor allem, weil durch die Aminogruppe die Abhängigkeit der Spektren vom pH-Wert stark beeinflusst wird.

An den Veränderungen, welche die Spektren einerseits der Sulfonamide und andererseits ihrer „Molekülbestandteile“ durch die Variation des pH-Wertes der Lösung erfahren, lassen sich im allgemeinen die einander entsprechenden Banden feststellen, wodurch die Sulfonamidspektren charakterisiert werden können.

### Experimentelles.

Die Reinsubstanzen der handelsüblichen Sulfonamide wurden mehrmals aus Wasser oder wäsr. Methanol umkristallisiert, wobei beim erstenmal Tierkohle zugesetzt wurde. In den meisten Fällen stimmte der Schmelzpunkt dieser Präparate mit den Angaben der Literatur, soweit solche vorliegen, überein. Es ist bekannt, daß die Schmelzpunkte bzw. -intervalle wegen teilweiser Zersetzung der Präparate oder wegen Vorliegens verschiedener Modifikationen<sup>4</sup> nicht immer als unbedingt verlässliches Kriterium für die Reinheit der Sulfonamidpräparate angesehen werden können. Aus diesem Grunde wurde die Reinheit der Präparate in mehreren Fällen dadurch überprüft, daß ein kleiner Teil der Substanz noch einmal umkristallisiert, in Lösung gebracht und spektrographiert wurde. Dieses Spektrum wurde dann mit dem einer Probe aus der 2mal umkristallisierten Hauptmenge der Substanz verglichen. Ein deutlicher Unterschied zwischen diesen beiden Spektren, der gezeigt hätte, daß die Hauptmenge noch Verunreinigungen enthält, war jedoch in keinem Falle zu bemerken.

Die übrigen Substanzen wurden nach den in der Literatur zur Reinigung empfohlenen Verfahren so oft behandelt, bis sie den in der Literatur angegebenen Schmp. bzw. Sdp. aufwiesen, oder sich ihr Schmp. oder Sdp. nicht mehr änderte. Auch von diesen Präparaten wurden einige nach dem oben angeführten spektrographischen Verfahren auf ihre Reinheit geprüft.

Die Lösungen wurden stets unmittelbar vor der spektrographischen Untersuchung hergestellt, um nach Möglichkeit eine Verfälschung der Ergebnisse durch hydrolytische Spaltung der Substanzen durch längeres Stehen in wäßrigen Lösungen auszuschließen.

Als Lösungsmittel dienten:

1. 2 n HCl; 2. ein KCl-HCl-Puffer vom pH  $\sim$  2; 3. ein  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -NaOH-Puffer vom pH  $\sim$  7; 4. ein Borat-NaOH-Puffer vom pH  $\sim$  11.

Die Herstellung geschah nach den allgemein bekannten Vorschriften<sup>5</sup>.

Diese Puffergemische besitzen nur geringe UV-Absorption. Anzeichen, die auf chemische Reaktionen zwischen den Pufferlösungen und den darin gelösten Präparaten hätten schließen lassen, wurden bei keiner der untersuchten Substanzen beobachtet.

Der pH-Wert jeder Pufferlösung wurde mittels Wasserstoffelektrode bei Zimmertemp. kontrolliert. Messungen, die fallweise an den Sulfonamidlösungen nach dem Spektrographieren vorgenommen wurden, zeigten, daß die Abweichungen vom Soll-pH-Wert nicht größer waren als  $\pm 0,1$ .

Die Auflösung der Substanz im Lösungsmittel wurde erforderlichenfalls durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren bewirkt.

<sup>4</sup> L. und A. Kofler, *Mh. Chem.* **81**, 321 (1950).

<sup>5</sup> Vgl. z. B.: E. Mislowitz, *Die Bestimmung der Wasserstoffionen-konzentration von Flüssigkeiten*. Springer-Verlag 1928.

Zur Bestimmung der UV-Absorption gingen wir nach der von *Scheibe* und Mitarbeitern<sup>6</sup> beschriebenen Methode vor, wobei wir einen Universal-spektrographen von Zeiß (Cornu-Prisma, Kamera  $9 \times 12$  cm) und einen rotierenden Einfachsektor nach *Luszczak*<sup>7</sup> verwendeten. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funke zwischen Wolframelektroden.

Die Aufnahmen wurden mittels eines Zeißschen Spektrenprojektors ausgewertet.

### Ergebnisse und Diskussion.

Es wurden folgende N<sup>1</sup>-substituierte Sulfonamide untersucht:

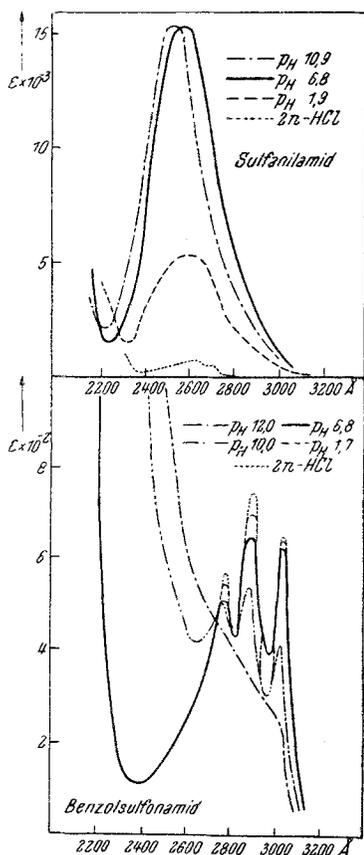


Abb. 1. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilamid — die als die häufigste Molekülbestandteilkurve wichtig ist — und von Benzolsulfonamid.

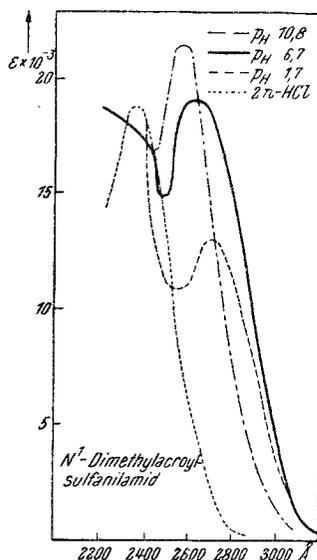


Abb. 2. UV-Abs.-Kurve von N<sup>1</sup>-Dimethylacroyl-sulfanilamid. Die Bestandteile Dimethylacrylsäure und Dimethylacrylsäure-amid zeigen nur Endabsorption unterhalb 2600 Å<sup>1</sup>.

1. N<sup>1</sup>-Dimethylacroyl-sulfanilamid (Irgamid), 2. Sulfanilyl-thioharnstoff (Badional, Fontamide), 3. N<sup>1</sup>-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid (Irgafen), 4. Sulfanilyl-sulfanilamid (Uliron C, Diseptal C, Disulon, Neosanamid II), 5. Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid (Neo-Uliron,

<sup>6</sup> G. Scheibe, F. May und H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1331 (1924).

<sup>7</sup> A. Luszczak, Abh. ges. Geb. Hyg. 17, 7 (1935).

Uliron B, Diseptal B, Anabion, Danium), 6. Sulfanilyl-sulfanilsäure-dimethylamid (Uliron, Diseptal A, Elektyl, Gonopront)<sup>8, 9</sup>, 7. Sulfanilyl-thiocarbamidsalz des p-Aminomethyl-benzolsulfonamids (Marbadal), 8. 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin (Sulfamerazin, Percoccide)<sup>3, 10</sup>, 9. 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyri-

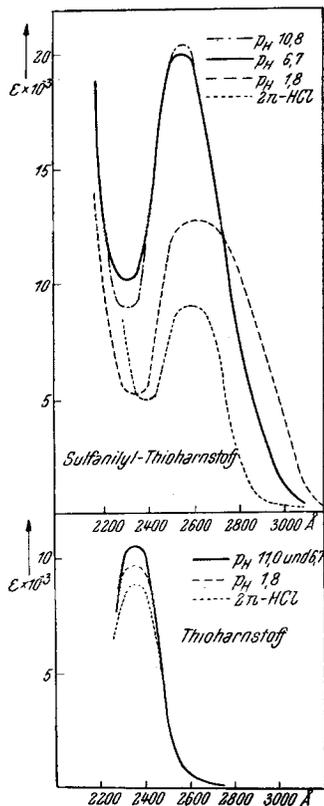


Abb. 3. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilyl-Thioharnstoff und Thioharnstoff.

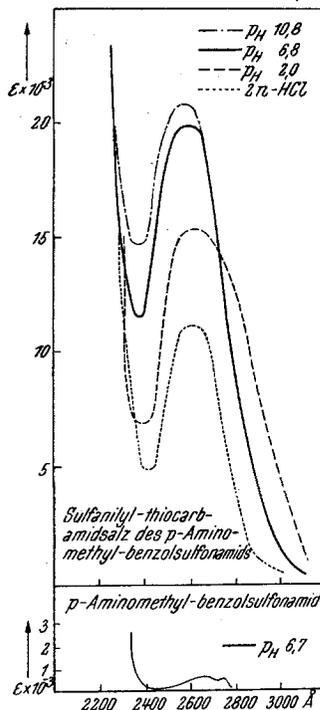


Abb. 4. UV-Abs.-Kurven des Sulfanilyl-thiocarbamidsalzes von p-Amino-methyl-benzolsulfonamid sowie des letztgenannten Sulfonamides selbst (unten).

midin (Diazil, Debenal, Sulfamethazin, Sulfamezatin)<sup>3, 10</sup>, 10. 2-Sulfanilamido-5-methylthiodiazol-(1,3,4) (Lukosil, Tetracide, Sulfamethylizol).

Um die Spektren dieser chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamide nach der schon beschriebenen Art charakterisieren zu können, mußten auch deren „Molekülbestandteile“ untersucht werden. Aus deren Reihe

<sup>8</sup> H. Böhme und J. Wagner, Arch. Pharmaz. 280, 255 (1942).

<sup>9</sup> W. F. Elvidge, Quart. J. Pharmac. 14, 134 (1942).

<sup>10</sup> J. L. Cinimera und P. W. Wilcox, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. 33, 85 (1945).

Tabelle 1. Sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 7,2		pH = 10,9	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)								
680	2710	5230	2590	15380	2585	15350	2570	15380	2550
700	2640								

Tabelle 2. Benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,8		pH = 10,0		pH = 12,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)	$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
650	2720	640	2715	630	2715	410	2715	Kein Maximum	
750	2645	700	2645	645	2645	535	2640		
570	2585	545	2585	510	2575	500	2575		

Tabelle 3. N<sup>1</sup>-Dimethylacroyl-sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,7		pH = 10,8	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
18790	2355	13180	2710	19140	2635	21480	2570

Tabelle 4. Sulfanilyl-thioharnstoff.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 10,8	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
9120	2610	12800	2640	19950	2570	20460	2570

Tabelle 5. Sulfanilyl-thiocarbamidsalz des p-Aminomethylbenzolsulfonamids.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,8		pH = 10,8	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
11190	2610	15380	2620	19770	2590	20650	2560

bringen wir die bisher noch nicht beschriebenen Spektren folgender Substanzen:

1. Dimethylacrylsäure, 2. Dimethylacrylsäure-amid, 3. 3,4-Dimethylbenzoesäure, 4. 2-Amino-4-methylpyrimidin, 5. 2-Amino-4,6-dimethyl-

pyrimidin<sup>11</sup>, 6. 2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4), 7. Sulfanilsäuremonomethylamid, 8. Sulfanilsäure-dimethylamid.

Die Spektren der übrigen „Molekülbestandteile“ wurden zwar ebenfalls ermittelt, sind aber bereits in der Literatur beschrieben.

In den Tabellen 1 bis 18 sind die Wellenlängen der Maxima und die molaren (dekadischen) Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  wiedergegeben; nicht tabelliert sind Daten von Substanzen, die in diesem Spektralbereich nur eine Endabsorption besitzen. Bezüglich der vollständigen zahlenmäßigen Ergebnisse sei auf Anm. 1 verwiesen. In den Diagrammen wurde  $\epsilon$  (molarer Extinktionskoeffizient) gegen  $\lambda$  (Wellenlänge in Angströmeinheiten) auf-

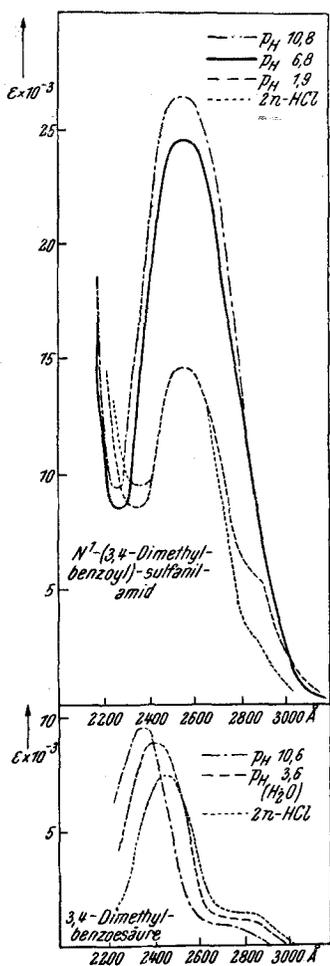


Abb. 5. UV-Abs.-Kurven von *N*<sup>2</sup>-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid und von 3,4-Dimethylbenzoesäure.

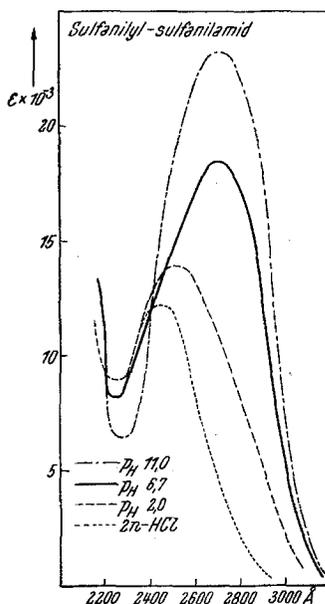


Abb. 6. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilyl-sulfanilamid.

getragen, nicht wie sonst oft  $\log \epsilon$ ; mit  $\epsilon$  ist der Vergleich der Intensitäten entsprechender Banden in verschiedenen Absorptionskurven leichter und die gegebenenfalls vorliegende Additivität von Spektren kommt deutlicher zum Ausdruck. Aus demselben Grunde sind die zu vergleichenden Diagramme jeweils untereinander gezeichnet.

<sup>11</sup> J. C. Gage, J. Chem. Soc. London 1949, 469.

Tabelle 6. N<sup>1</sup>-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 10,8	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
14730	2560	14690	2555	24550	2550	26360	2540

Tabelle 7. 3,4-Dimethyl-benzoesäure.

2 n HCl		pH = 3,6		pH = 10,6	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)	$\epsilon$	$\lambda$ (Å)	$\epsilon$	$\lambda$ (Å)
7470	2460	8810	2420	9590	2345

Tabelle 8. Sulfanilyl-sulfanilamid.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,7		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
12110	2445	13800	2475	18410	2695	23120	2705

Tabelle 9. Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
13370	2465	14550	2470	19830	2695	23170	2760

Es ist bekannt<sup>3, 8, 12, 13</sup>, daß die starke Absorption des Sulfanilamids — also des Stammkörpers aller im folgenden besprochenen Verbindungen — durch die kernständige Aminogruppe im Verein mit der paraständigen Sulfonamidogruppe bewirkt wird, und daß die Extinktion bedeutend zurückgeht, wenn in stark sauren Lösungen an dieser Aminogruppe Salzbildung eintritt. In diesem Falle stimmt die Absorption des Sulfanilamids fast mit der des Benzolsulfonamids überein, das wegen des Fehlens der kernständigen Aminogruppe ein wesentlich schwächerer Chromophor ist. In Abb. 1 (Tabellen 1 und 2) sind die Absorptionskurven von *Sulfanilamid* (vgl. z. B.<sup>3, 8-10, 12, 14-17</sup>) und *Benzolsulfonamid*

<sup>12</sup> W. D. Kumler und L. A. Strait, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2349 (1943).

<sup>13</sup> H. Böhme und J. Wagner, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 606 (1942).

<sup>14</sup> H. Böhme und J. Wagner, Fette u. Seifen **49**, 785 (1942).

<sup>15</sup> P. H. Bell, J. F. Bone und R. O. Roblin, jr., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 847 (1944).

<sup>16</sup> E. J. Robinson und L. F. Pekrul, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1186 (1945).

<sup>17</sup> E. Havinga und H. Veldstra, Rec. trav. chim. Pays-Bas **66**, 257 (1947).

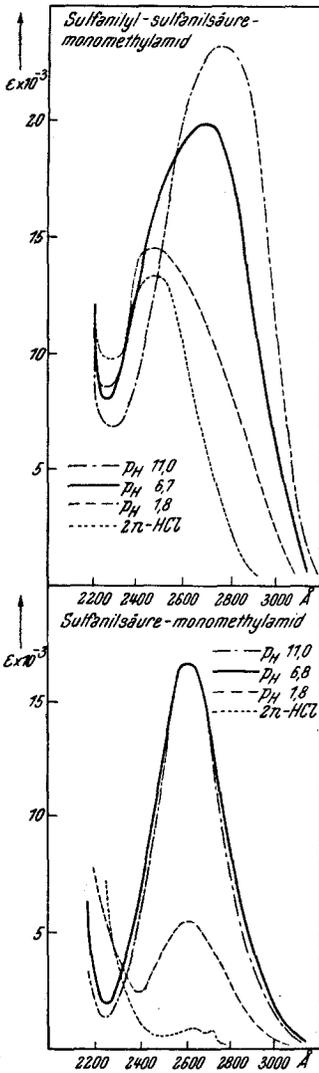


Abb. 7. UV-Abs.-Kurven von Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid und Sulfanilsäure-monomethylamid.

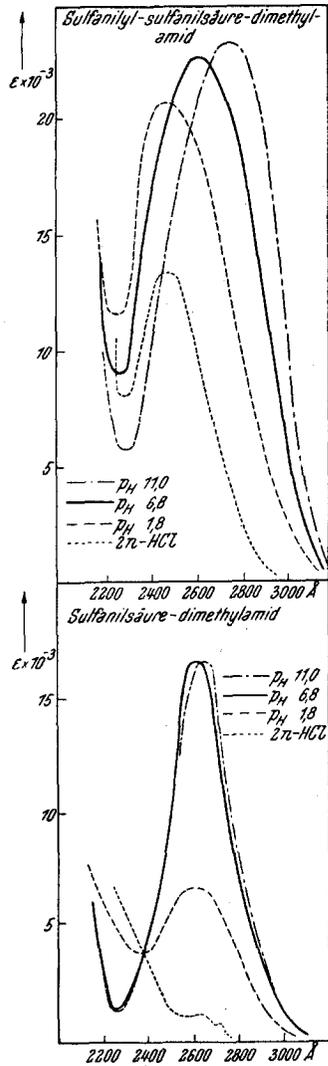


Abb. 8. UV-Abs.-Kurven der zu Abb. 7 analogen Dimethylamide.

(vgl. z. B.<sup>8, 12, 13</sup>) auf Grund unserer Messungen dargestellt, die wir wegen der beträchtlichen, in der Literatur bestehenden Diskrepanzen bringen.

Am Spektrum des *N*<sup>1</sup>-Dimethylacroyl-sulfanilamids in Abb. 2 (Tabelle 3) fällt vor allem eine beträchtliche Erhöhung und eine geringe Rotver-

Tabelle 10. Sulfanilsäure-monomethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
740	2715	5520	2610	16600	2610	16560	2610
860	2640						

Tabelle 11. Sulfanilyl-sulfanilsäure-dimethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
13430	2490	20750	2490	22590	2645	23280	2765

Tabelle 12. Sulfanilsäure-dimethylamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
980	2715	6750	2615	16630	2615	16670	2640
1250	2640						

Tabelle 13. 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 2,1		pH = 6,8		pH = 10,9	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
14030	2380	3400	3150	16630	2580	17580	2575
		14290	2390	15600	2400	18200	2410

Tabelle 14. 2-Amino-4-methylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
4790	2990	4200	2980	3980	2900	3970	2880

Tabelle 15. 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 10,6	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
3400	3050	6470	3040	16980	2600	18490	2580
14060	2380	14130	2410	15810	2410	18840	2400

schiebung des Sulfanilamidmaximums infolge der beachtlichen Eigenabsorption des Substituenten auf. Bemerkenswert ist die Bande hoher Extinktion bei 2355 Å in 2 n HCl. Es dürfte sich dabei um die Überlagerung eines stark rotverschobenen, kürzerwelligen Absorptionsmaximums des Sulfanilamids mit der Absorption des Dimethylacrylsäurerestes handeln.

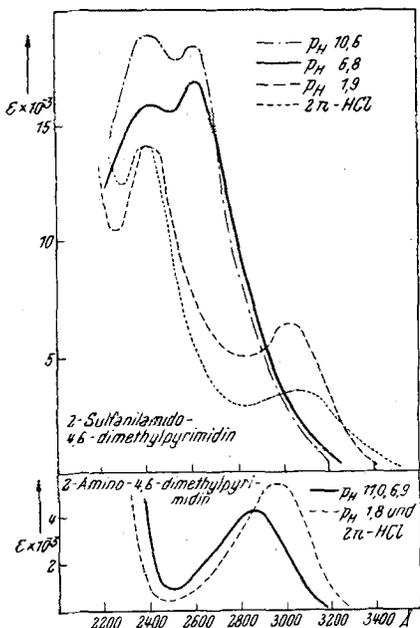


Abb. 9. UV-Abs.-Kurven von 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin und von 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin.

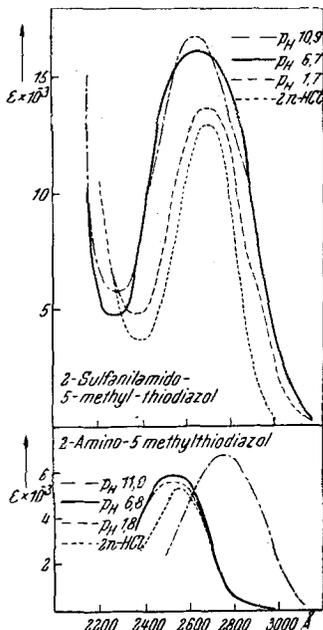


Abb. 10. UV-Abs.-Kurven von 2-Sulfanilamido-5-methylthiadiazol-(1,3,4) und von 2-Amino-5-methylthiadiazol-(1,3,4).

In Abb. 3 (Tabelle 4) ist das Spektrum von *Sulfanilyl-thioharnstoff* dargestellt. Es zeigt ebenso wie das des Thioharnstoffes eine einzige Bande hoher Extinktion, bei allerdings wesentlich größerer Wellenlänge. Trotzdem kann diese Bande mit Sicherheit dem Thioharnstoffrest zugeordnet werden, da die Eigenabsorption des Sulfanilylrestes in 2 n HCl infolge Salzbildung an der kernständigen Aminogruppe verschwindend klein ist (Abb. 1, unterste Kurve). Die Absorption des *Sulfanilyl-thiocarbamid*salzes des *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamids (Abb. 4, Tabelle 5) stimmt mit der des Sulfanilyl-thioharnstoffes (Abb. 3) praktisch überein. Das *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamid selbst absorbiert in diesem Bereich nur ganz unbedeutend (Abb. 4, unten).

Die Absorption von *N*<sup>1</sup>-(3,4-Dimethylbenzoyl)-sulfanilamid ist besonders stark, wie man Abb. 5 (Tabellen 6 und 7) entnimmt. Es fällt auf, daß diese Bande ebenso wie die der 3,4-Dimethylbenzoesäure (Abb. 5, unten) mit zunehmendem pH-Wert höher wird und sich nach kürzeren Wellen verschiebt. Das Verhalten in 2 n HCl weist darauf hin, daß diese Bande durch den Dimethylbenzoylrest hervorgerufen ist.

Tabelle 16. 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,9		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
5410	2970	5400	2970	4240	2860	4240	2860

Tabelle 17. 2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4).

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
5330	2550	5620	2530	5890	2525	6810	2745

Tabelle 18. 2-Sulfanilamido-5-methylthiodiazol-(1,3,4).

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,8		pH = 11,0	
$\epsilon$	$\lambda$ (Å)						
12880	2680	13610	2680	16030	2640	16670	2630

Das *Sulfanilyl-sulfanilamid* stellt eine Verknüpfung zweier Sulfanilamidmoleküle dar. Wenn man das Verhalten des Spektrums dieser Substanz gegen Änderungen des pH-Wertes (Abb. 6, Tabelle 8) mit dem des Sulfanilamidspektrums (Abb. 1, oben) vergleicht, wäre in 2 n HCl nur äußerst schwache Absorption zu erwarten. Trotzdem zeigt sich darin eine Bande starker Extinktion, die offenbar wieder im wesentlichen einer weit zu längeren Wellen verschobenen, kürzerwelligen Bande des Benzolringes, der die freie Amidogruppe trägt, entspricht. Die starke Rotverschiebung dieser Bande dürfte durch die Anwesenheit des zweiten Sulfanilylrestes erklärlich sein.

Die in Abb. 7 und 8 (Tabellen 9 bis 12) wiedergegebenen Spektren von *Sulfanilyl-sulfanilsäure-monomethylamid* und *-dimethylamid* zeigen große Ähnlichkeit mit dem des nicht methylierten Präparats (Abb. 6), wobei wieder eine geringe Verschiebung zu längeren Wellen zu erkennen ist. Für das in starker Salzsäure bestehende Maximum dürfte dasselbe gelten wie beim Sulfanilyl-sulfanilamid.

Das *2-Sulfanilamido-pyrimidin* ist ebenso wie sein *4-Methyl-* und sein *4,6-Dimethylderivat* schon untersucht (vgl.<sup>1-3, 10, 16, 17</sup>); von den beiden letztgenannten Substanzen fehlen jedoch nähere Angaben über die Absorptionskurven, deren Daten unsere Tabellen 13 bis 16 enthalten. Da die Absorptionskurven der drei Substanzen einander *sehr* ähnlich sind, begnügen wir uns mit der Wiedergabe der Kurve des 4,6-Dimethylderivats (Abb. 9). Von den beiden in alkalischen und neutralen Lösungen auftretenden Maxima kann man das längerwellige dem Sulfanilamid, das kürzerwellige offenbar einem rotverschobenen kurzwelligen Maximum des Pyrimidinringes zuordnen. Die an sich nicht bedeutende Absorption der längerwelligen Bande des Pyrimidins wird in stark saurer Lösung größer und verschiebt sich zu längeren Wellen; sie ist daher in der Absorptionskurve des Sulfanilamido-pyrimidins in saurer Lösung noch als sehr flaches, bei zunehmender Substitution im Pyrimidinring als stärker ausgeprägtes Maximum zu erkennen. Neben dieser Absorption tritt das kleine Maximum des Sulfanilamids in saurer Lösung nicht mehr in Erscheinung. Umgekehrt verdeckt mit steigender Alkalität der Lösung die stark zunehmende Absorption des Sulfanilamids die langwellige Bande des Pyrimidinringes.

Aus Abb. 10 sind schließlich die Absorptionskurven von *2-Amino-5-methylthiodiazol-(1,3,4)* (Tabelle 17) und seines *2-Sulfanilamido-derivats* (Tabelle 18) zu ersehen. Die Bande der letztgenannten Verbindung in 2 n HCl wird wohl als eine etwas rotverschobene und durch den Einfluß des Sulfanilylrestes verstärkte Absorption des heterocyclischen Ringes aufzufassen sein.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir die UV-Absorption des *Supronals*, einer Mischung gleicher Gewichtsteile von 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin (Sulfamerazin) und vom Sulfanilyl-thiocarbamidsalz des p-Aminomethyl-benzolsulfonamids (Marbadal) als eine Überlagerung der Absorptionen der beiden Komponenten gefunden haben.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, für die Überlassung von Präparaten folgenden Firmen herzlichst zu danken: Dr. Wander A. G., Wien (Sulfaguanidin<sup>1</sup>, Sulfamethazin), Cilag-Austria, Wien (Diazil), Nyegaard Co., Oslo (Sulfadiazin<sup>1</sup>, Sulfamerazin), H. Lundbeck, Kopenhagen (Lukosil), Geigy, Basel (Irgamid, Irgafen). Unser besonderer Dank gebührt jedoch den Bayer-Werken, Leverkusen, die uns eine große Zahl von Präparaten, und zwar sowohl von chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamiden, wie auch von Zwischenprodukten („Molekülbestandteilen“) über freundliche Vermittlung von Herrn Dr. G. Witoszynskij, Wien, zur Verfügung stellten.