

UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. II.

N⁴-substituierte Benzolsulfonamide.

Von

A. Maschka, M. Stein und W. Trauer¹.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Aug. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Die UV-Absorptionsspektren von acht N⁴-substituierten, chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamiden und von sieben ihrer „Molekülbestandteile“, sowie von zwei weiteren Präparaten mit sulfonamidartiger Wirkung werden in wäßrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten ermittelt. Auf Grund der Änderungen der Absorption, die durch die Variation des pH-Wertes hervorgerufen werden, können die Spektren der Sulfonamide charakterisiert werden.

In Fortsetzung unserer Arbeit über die UV-Absorption von Sulfonamiden² geben wir nunmehr die Ergebnisse der Untersuchung der Absorptionsspektren von N⁴-substituierten Sulfonamiden wieder. Hinsichtlich der Reinigung der Substanzen, der Auswahl der „Molekülbestandteile“, der Aufnahmemethodik und aller weiterer Einzelheiten gilt das, was in der I. Mitteilung² gesagt wurde.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Sulfonamide mit freier oder substituierter Amidogruppe (in Klammern Handelsnamen):

1. 4-Sulfonamido-2',4'-diaminoazobenzol (Prontosil rubrum, Rubazin, Sulfamidochrysoidine)³, 2. 2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure (Prontosil solubile, Neo-Prontosil, Azosulfamide, Streptozone), 3. N¹-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid (Diacetylsulfanilamide), 4. N¹-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamid (Phthalylsulfacetamide), 5. 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol

¹ Auszug aus W. Trauer, Dissertation Universität Wien (1952).

² A. Maschka, M. Stein und W. Trauer, Mh. Chem. 84, 1071 (1953).

³ H. Böhme und J. Wagner, Arch. Pharmaz. 280, 255 (1942).

(Sulfasuxidin, Colistatine), 6. 2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol (Thaleudron, Sulfathalidine, Thalistatine), 7. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin, 8. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol.

Außerdem wurden die beiden Substanzen 9. p-Aminomethyl-benzolsulfonamid (Marfanil, Medusin) und 10. Digalactosid des 4,4'-Diamino-diphenylsulfons (Tibatin, Eupatin) mit einbezogen, die eine ähnliche chemotherapeutische Wirkung besitzen wie die Sulfonamide.

Die nachstehenden „Molekülbestandteile“ wurden untersucht:

- a) m-Phenylendiamin,
- b) 2,4-Diaminoazobenzol,
- c) 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure,
- d) Phthalsäure⁴,
- e) Benzylamin,
- f) Diphenylsulfon,
- g) 4,4'-Diaminodiphenylsulfon.

Ergebnisse.

In den Tabellen I bis 20 sind die Wellenlängen der Maxima und die molaren (dekadischen) Extinktionskoeffizienten angeführt (vollständige Resultate vgl.¹).

Die Spektren von „Molekülbestandteilen“ sind jeweils nur einmal wiedergegeben. Nachdem der Maßstab aller Abbildungen (mit Ausnahme des Ordinatenmaßstabes der Abb. 9) der gleiche ist und mit dem der Abhand-

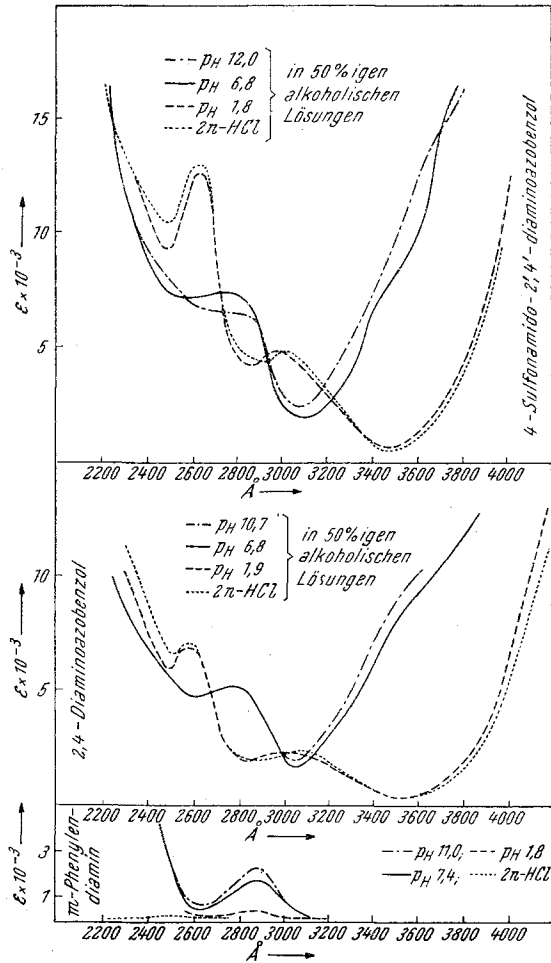


Abb. 1. UV-Absorptionskurven von 4-Sulfonamido-2',4'-diaminoazobenzol, 2,4-Diaminoazobenzol (Chrysoidin) und m-Phenylendiamin. Die Absorption des Sulfanilamids ist in Abhandlung I², Abb. 1, dargestellt.

⁴ J. M. Vandenbelt und L. Doub, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2414 (1949).

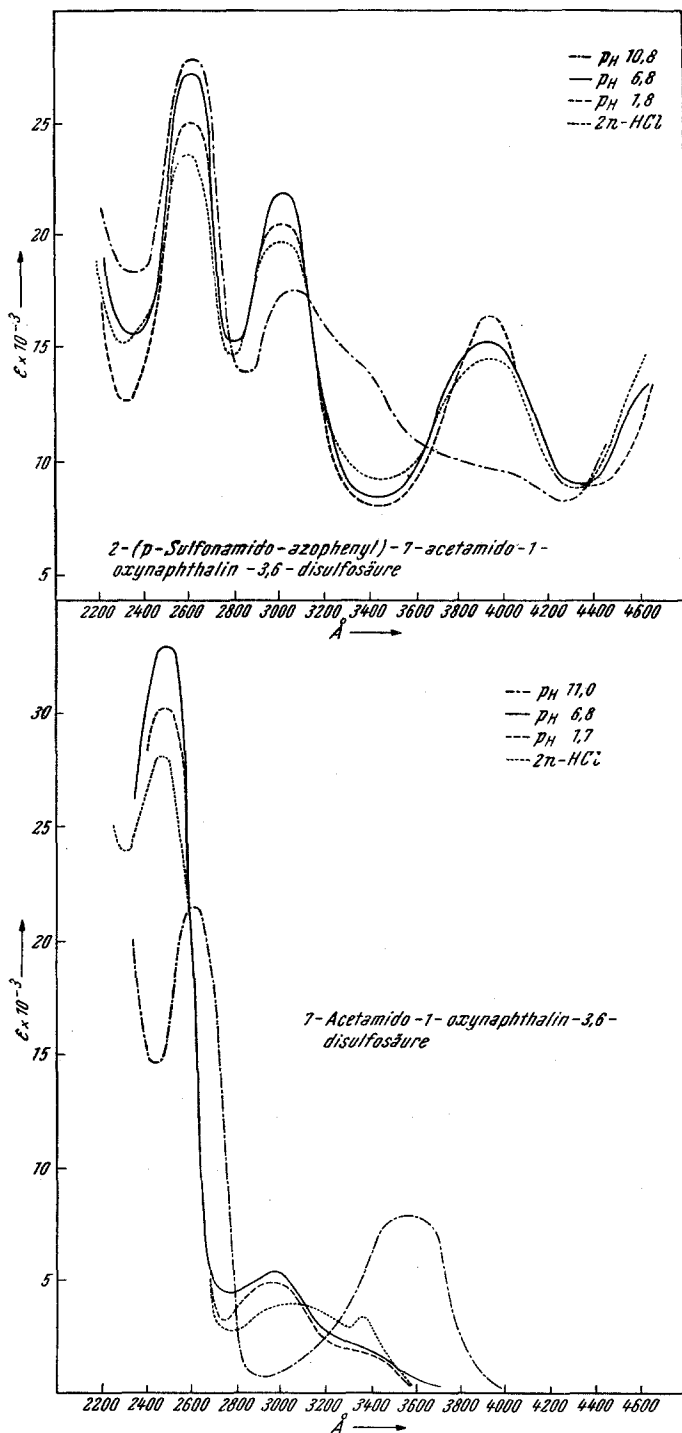


Abb. 2. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure und 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

lung I² übereinstimmt, können durch Auflage von auf durchsichtiges Papier gezeichneten Kopien die nötigen Vergleiche leicht angestellt werden.

In Abb. 1 (Tabellen 1 bis 3) sind die Absorptionsspektren des 4-Sulfonamido-2',4'-diaminoazobenzols³ und seiner „Bestandteile“ a und b wieder-

gegeben. Man erkennt, daß die Einführung der Sulfonamido-gruppe in das 2,4-Diaminoazobenzol bloß eine erhebliche Verstärkung der UV-Absorption, nicht aber das Auftreten neuer

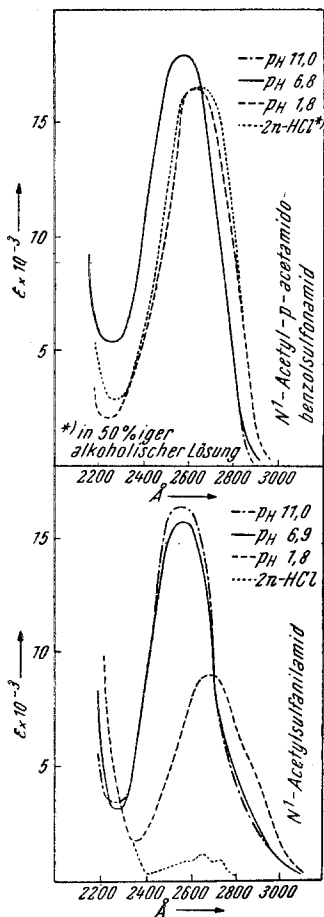


Abb. 3. UV-Absorptionskurven von N¹-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid und N¹-Acetylsulfanilamid. Bezüglich der Abs.-Kurven von Sulfanilamid und p-Acetamido-benzolsulfonamid sei auf die Abhandlung I⁸ bzw. 1, 3, 5, 6 verwiesen.

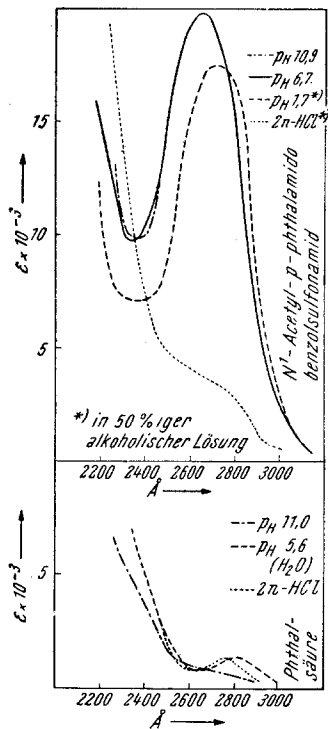


Abb. 4. UV-Absorptionskurven von N¹-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamid und Phthalic säure (bei letzterer vgl. auch 4).

Banden zur Folge hat. Die charakteristische Sulfanilamidbande² fehlt im Spektrum dieses Sulfonamids vollständig. Eine Deutung des Spektrums dieser Azoverbindung kann nicht vorgenommen werden. (Wegen der geringen Löslichkeit der Azokörper in Wasser wurden ihre Spektren in 50%igen alkohol. Lösungen bestimmt.)

Tabelle 1. 4-Sulfonamido-2',4'-diaminoazobenzol.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 12,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
4790	3010	4750	2970	7400	2730	Kein Maximum	
12910	2610	12590	2620				

Tabelle 2. 2,4-Diaminoazobenzol.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 10,7	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
2200	3070	2160	3000	5380	2790	5400	2790
7030	2580	6820	2580				

Tabelle 3. m-Phenylendiamin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 7,4		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
125	2520	263	2830	1790	2880	2220	2880

Tabelle 4. 2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 10,8	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
14590	3920	15420	3945	16410	3930	17580	3060
19680	3010	20610	3010	21980	3010	27810	2610
23600	2600	25000	2600	27160	2605		

Tabelle 5. 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
3410	3360	4820	2965	5360	2960	7780	3550
4030	3075	30130	2485	32890	2485	21530	2610
28050	2445						

Tabelle 6. N¹-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
16630	2640	16600	2620	17990	2560	17990	2565

Tabelle 7. N¹-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,7		pH = 10,9	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
Kein Maximum		17420	2720	19770	2660	19770	2655

Tabelle 8. Phthalsäure*.

2 n HCl		pH = 5,6		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
1230	2765	1260	2805	Kein Maximum	

Tabelle 9. 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,8		pH = 10,8	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
12390	2805	17580	2810	17170	2755	20570	2590
		16030	2575	18240	2570		

Tabelle 10. 2-Sulfanilamido-thiazol**.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
10810	2795	12880	2810	16710	2820	17100	2580
				15810	2570		

Tabelle 11. 2-Aminothiazol***.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,7		pH = 10,8	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
6700	2535	6410	2535	5520	2525	5530	2525

Tabelle 12. 2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
14930	2820	21380	2880	20320	2700	21530	2660
		16520	2570				

* Ergebnisse der eigenen Messungen; Absorption aber schon mehrfach beschrieben, vgl. etwa ⁴.

** Ergebnisse der eigenen Messungen; vgl. auch ^{1, 5-8, 10, 12}.

*** Ergebnisse der eigenen Messungen; vgl. auch ⁸.

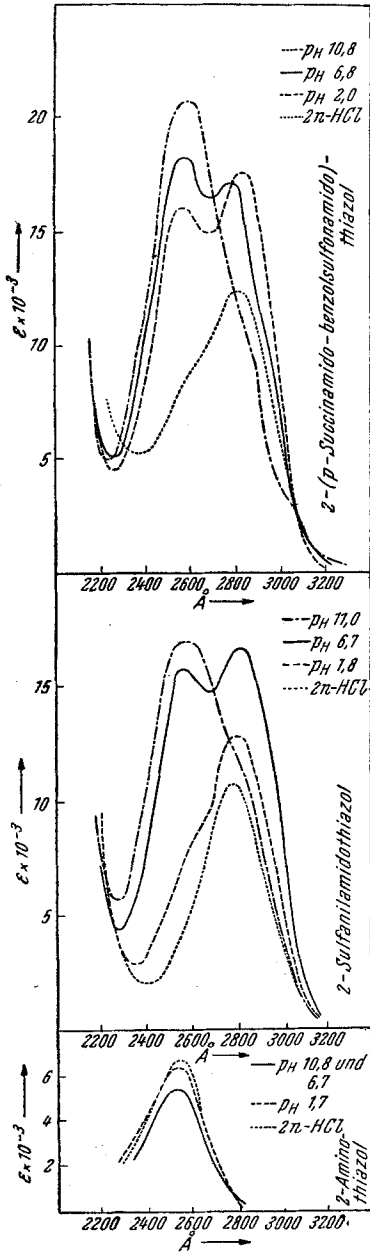


Abb. 5. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol, 2-Sulfanilamido-thiazol (vgl. auch ^{1, 8, 10, 12}) und 2-Aminothiazol (siehe auch ⁸). Die Bernstein-säure weist nur eine ganz unbedeutende End-absorption auf (siehe ¹).

Bei der 2-(p-Sulfonamido-azo-phenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure (in Abb. 2 verglichen mit Bestandteil c, Tabellen 4 und 5) liegen noch kompliziertere Verhältnisse vor. Das bei etwa 2600 Å gelegene Maximum, das auch beim Übergang zu alkalischen Lösungen kaum eine Verschiebung erleidet, weist die charakteristischen Eigenschaften der Sulfanilamidabsorption auf. Sein Extinktionskoeffizient wächst mit steigendem pH-Wert und seine Lage stimmt mit der des Sulfanilylmaximums gut überein. Der hohe Extinktionskoeffizient läßt sich durch die Substitution im Sulfanilylrest erklären. Man wäre versucht anzunehmen,

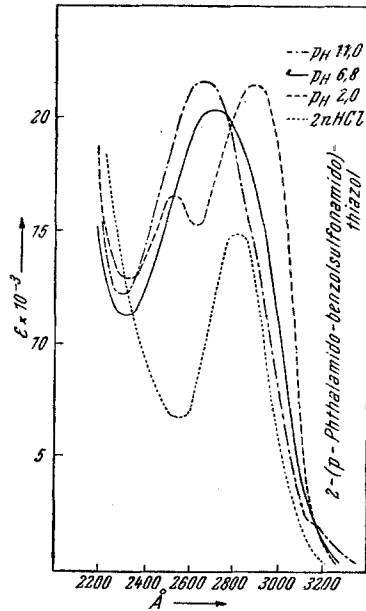


Abb. 6. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol. Die Absorption des 2-Sulfanilamido-thiazols und des 2-Aminothiazols ist in Abb. 5, die der Phthal-säure in Abb. 4 dargestellt.

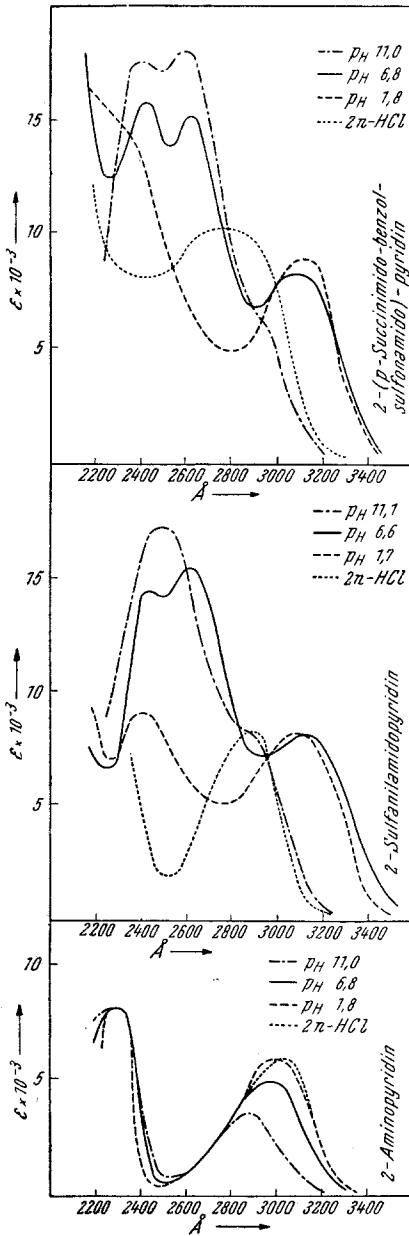


Abb. 7. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin, 2-Sulfanilamido-pyridin (siehe auch ^{1, 8, 12-15}) und 2-Aminopyridin. Bezüglich der ganz unbedeutenden Absorption der Bernsteinsäure in diesem Spektralbereich sei auf ¹ verwiesen.

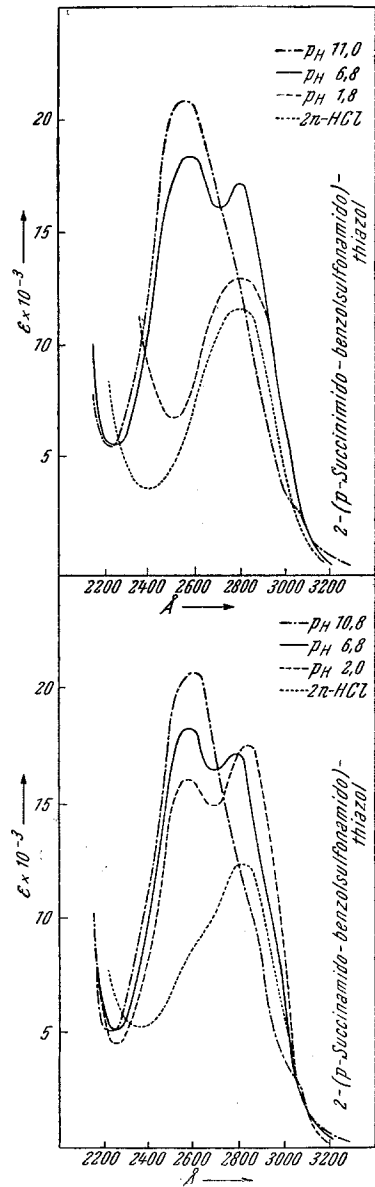


Abb. 8. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol und 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol. Die Absorptionskurven weiterer „Molekülbestandteile“ siehe in Abb. 5.

Tabelle 13. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
10280	2760	8830	3110	8170	3100	17870	2590
				15170	2625	17460	2385
				15740	2410		

Tabelle 14. 2-Aminopyridin*.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
5980	3015	5960	3000	5020	2970	3610	2875
8280	2290	8280	2290	8280	2290	8280	2290

Tabelle 15. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
11590	2800	12880	2800	17060	2775	20750	2585
				18320	2585		

Tabelle 16. p-Aminomethyl-benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,7		pH = 10,8	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
735	2745	635	2740	610	2740	350	2730
830	2675	730	2675	635	2670		

Tabelle 17. Benzylamin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
115	2665	115	2665	115	2665	225	2560
165	2610	175	2610	195	2560		
180	2560	185	2545				

daß es sich bei den anderen beiden Maxima um die zu längeren Wellen verschobenen Banden der 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure handelt. Dagegen spricht jedoch die starke Intensitätsabnahme der kürzerwelligen und das umgekehrte Verhalten gegenüber pH-Wertänderung der längerwelligen Bande.

* Ergebnisse der eigenen Messungen; vgl. etwa auch ⁸, 13-15.

Tabelle 18. Digalactosid des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,7		pH = 10,9	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
1 650	2730	14 320	2905	26 420	2950	26 920	2965
2 320	2655			16 830	2620	17 950	2625
11 940	2340						

Tabelle 19. 4,4'-Diaminodiphenylsulfon.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
1 850	2735	13 490	2895	17 950	2910	19 820	2910
2 000	2645			10 810	2590	12 190	2585
10 790	2345						

Tabelle 20. Diphenylsulfon.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 10,7	
ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)
1 420	2725	1 420	2740	1 420	2740	1 630	2745
2 080	2640	2 080	2655	2 320	2650	2 430	2650
14 350	2365	15 490	2350	19 590	2355	20 040	2345

Im *N*¹-Acetyl-*p*-acetamido-benzolsulfonamid (Abb. 3, Tabelle 6) liegt eine Kombination zweier schon untersuchter Verbindungen vor, nämlich des *N*¹-Acetyl-sulfanilamids (vgl.^{1, 4-9}) und des *p*-Acetamido-benzolsulfonamids (vgl.^{1, 8, 10, 11}). Hier überlagern sich die durch die zweifache Acetylierung hervorgerufenen Effekte. In saurer Lösung tritt demnach nur eine sehr geringe Abnahme der Extinktion ein, die Absorptionsmaxima sind jedoch gegenüber denen des *p*-Acetamido-benzolsulfonamids etwas zu längeren Wellen verschoben, was dem Einfluß der *N*¹-Acetylierung zuzuschreiben ist. (Die Bestimmung in 2 n HCl erfolgte in 50%iger alkohol. Lösung, da die geringe Löslichkeit des Präparats in wäßr. Salz-

⁵ A. Maschka, W. Jaschek und H. Höllriegl, Österr. Chem.-Ztg. 51, 202 (1950).

⁶ W. F. Elvidge, Quart. J. Pharmac. 14, 134 (1942).

⁷ H. Böhme und J. Wagner, Fette u. Seifen 49, 785 (1942).

⁸ J. M. Vandenbelt und L. Doub, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1633 (1944).

⁹ J. Kimmig, Arch. Dermat. Syphilis 186, 156 (1948).

¹⁰ J. L. Cinimera und R. W. Wilcox, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. 33, 85 (1944).

¹¹ E. J. Robinson und L. F. Pekrul, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1186 (1945).

säure längeres Erhitzen erfordert hätte, wodurch hydrolytische Spaltung eintritt.)

In der Absorption des *N*¹-Acetyl-*p*-phthalamido-benzolsulfonamids (Abb. 4, Tabellen 7 und 8) liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim *N*¹-Acetyl-*p*-acetamido-benzolsulfonamid (Abb. 3), jedoch bewirkt der Phthalylrest, daß in stark saurer Lösung die Absorptionskurve im nahen Ultraviolett überhaupt kein Maximum aufweist, sondern nur eine Schulter. Eine starke Verminderung der Extinktion infolge hydrolytischer Spaltung kann hier nicht vorliegen, da zur Bereitung der sauren Lösungen bei diesem Präparat alkoholische Lösungsmittel verwendet wurden, in welchen es ausgesprochen leicht löslich ist. Die Anwesenheit des Phthalylrestes dürfte auch die starke Rotverschiebung der Sulfanilylbande bewirken.

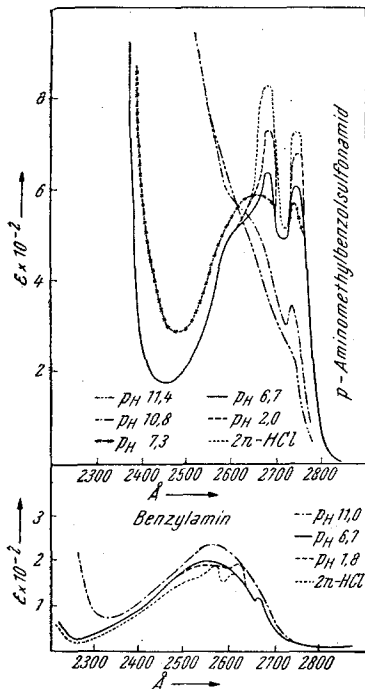


Abb. 9. UV-Absorptionskurven von *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamid und Benzylamin. Die Abs.-Kurve des Benzolsulfonamids ist in Abb. 1 der Abhandlung I² wiedergegeben. Wegen der geringen Extinktion dieser Präparate mußte für diese Abb. ein geänderter Ordinatenmaßstab verwendet werden.

zu einer einzigen kürzerwelligen Bande. Die Bernsteinsäure besitzt in diesem Spektralbereich nur eine ganz unbedeutende Endabsorption und liefert demnach zur Gesamtabsorption des Präparats keinen nennenswerten Beitrag.

Beim 2-(*p*-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol (Abb. 6, Tabelle 12) macht sich in den Absorptionskurven der Einfluß des Phthalylrestes deutlich geltend. In 2 *n* HCl ist nur die zu längeren Wellen verschobene Bande des 2-Aminothiazols zu bemerken. Dagegen wird in schwach saurer Lösung bereits eine Sulfanilylbande bei 2570 Å sichtbar. In

Die Absorption des 2-(*p*-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazols (Abb. 5, Tabellen 9 bis 11; vgl.^{1, 8, 10, 12}) läßt sich plausibel deuten. Von den beiden in neutraler Lösung auftretenden Banden kommt die kürzerwellige dem Sulfanilylrest zu, da sie in dem Maße abgebaut wird, wie die Lösung saurer wird. In starker Säure ist sie nur noch durch einen Knick in der Kurve angedeutet. Das dem Thiazol zuzuordnende längerwellige Maximum verschmilzt in alkalischen Lösungen mit dem des an der Aminogruppe substituierten Benzolsulfonamids

¹² J. Schenk, Pharmaceut. Acta Helv. 20, 184 (1945).

neutraler Lösung sind die beiden Banden schon zu einer einzigen verschmolzen, die sich beim Übergang zu alkalischen Lösungen unter Zunahme an Intensität zu kürzeren Wellen verschiebt.

In 2 n HCl zeigt 2-(*p*-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin (Abb. 7, Tabellen 13 und 14) eine einzige Bande starker Extinktion, die offenbar durch Überlagerung der längerwelligen Bande des 2-Aminopyridins (vgl.^{1, 8, 13-15}) mit der Sulfanilylbande entstanden ist. Letztere muß auf Grund der Anwesenheit des Succinylrestes auch in stark saurer Lösung, wenn auch mit geringer Intensität, vorhanden sein. Beim Übergang zu schwach sauren Lösungen verschiebt sich diese Aminopyridinbande, wie man auch am 2-Sulfanilamidopyridin erkennt, zu längeren Wellen. Der Anstieg der Extinktion im Bereich von 2400 Å ist auf eine Überlagerung der Sulfanilylbande mit der kurzwelligen Aminopyridinbande zurückzuführen. In neutraler Lösung erkennt man zwischen den beiden dem Aminopyridin zukommenden Maxima bei 2400 und 3100 Å schon deutlich die Sulfanilylbande. Im alkalischen Medium tritt beim Sulfanilamidopyridin eine Verschmelzung der Sulfanilylmit der kurzwelligen Aminopyridinbande ein, die beim Bernsteinsäurederivat jedoch unterbleibt, was zweifellos durch die Rotverschiebung der Sulfanilylbande mitverursacht ist.

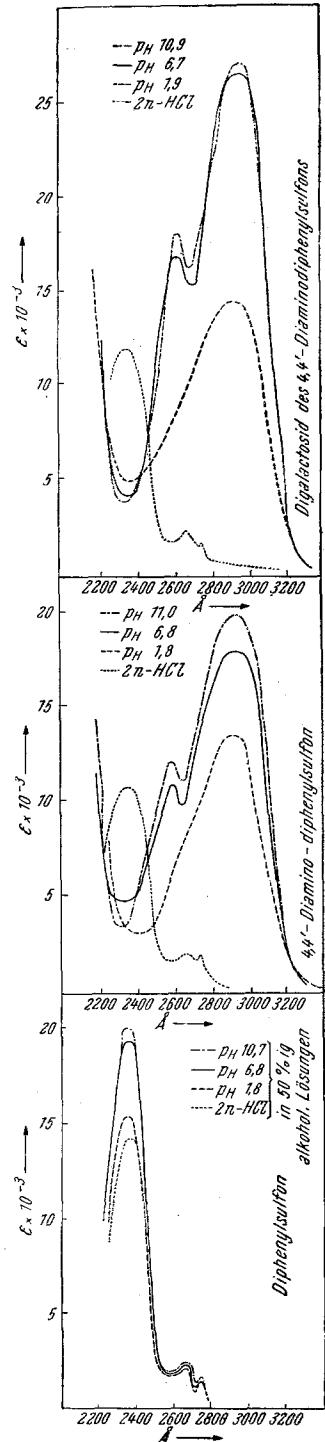
Für das Spektrum des 2-(*p*-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazols (Abb. 8, Tabelle 15) gilt dasselbe wie für die entsprechende Pyridin-

¹³ C. W. F. Spiers und J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. Pays-Bas 56, 573 (1937).

¹⁴ E. A. Steck und G. W. Ewing, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3397 (1948).

¹⁵ L. C. Anderson und N. V. Seeger, J. Amer. Chem. Soc. 71, 340 (1949).

Abb. 10. UV-Absorptionskurven von Digalactosid des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und Diphenylsulfon. Die UV-Abs. der Galactose (siehe ¹⁶) wurde nicht untersucht.



verbindung; in stark saurer Lösung tritt nur eine einzige Bande auf, die der Überlagerung einer zu längeren Wellen verschobenen Sulfanilylbande mit der Aminothiazolbande (vgl.^{1, 8}) zuzuschreiben ist. Bei der Imido-Verbindung treten die Sulfanilyl- und die Thiazolbande erst in neutraler Lösung getrennt in Erscheinung, während bei der Amidoverbindung dies auch schon in schwach saurer Lösung der Fall ist. Im alkalischen Medium verschmelzen beide Banden wieder zu einer einzigen, die praktisch mit der des 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazols übereinstimmt.

Obwohl das *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamid (Abb. 9, Tabellen 16 und 17) (vgl.^{1, 4, 7, 9}) kein Derivat des Sulfanilamids ist, besitzt es Sulfonamidwirksamkeit. In ihrem Spektrum weist diese Verbindung jedoch große Unterschiede gegenüber den Sulfanilamidderivaten auf. Für die Deutung der Absorption sind die spektrographischen Eigenschaften des Benzolsulfonamides und des Benzylamins von Interesse. Alle drei Verbindungen sind schwache Chromophore. Die Charakterisierung des *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamid-spektrums ergibt sich unmittelbar aus der Betrachtung der Spektren der drei Substanzen.

Auch das *Digalactosid des 4,4'*-Diaminodiphenylsulfons wurde untersucht. Es ist zwar ein Vertreter der aromatischen Sulfone, zeigt aber ebenfalls sulfonamidartige Wirksamkeit. Zur Deutung seines Spektrums (Abb. 10, Tabellen 18 bis 20) vergleichen wir es mit dem des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons und des Diphenylsulfons. Bei letzterem mußten die Aufnahmen wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser wieder in 50%igen alkohol. Lösungen vorgenommen werden. Das Diphenylsulfon zeigt bei allen untersuchten pH-Werten je drei Absorptionsbanden. Zwei Banden geringerer Extinktion liegen bei etwa 2650 und 2740 Å und erleiden bei Steigerung des pH-Wertes nur geringe Veränderungen. Die dritte Bande liegt bei etwa 2350 Å und weist hohe Extinktion auf, die sich bei steigendem pH-Wert noch stark erhöht. Im 4,4'-Diamino-diphenylsulfon liegt ein Analogon zum Sulfanilamid vor. Sein Spektrum in 2 n HCl ist weitgehend gleich dem des Diphenylsulfons in starken Säuren — bloß die kurzwellige Bande weist geringere Extinktion auf als bei diesem, was auf Salzbildung zurückzuführen ist. In schwach saurer Lösung liegt eine einzige Bande starker Extinktion vor, während in neutraler und alkalischer Lösung die Kurve ein Haupt- und ein Nebenmaximum aufweist. Die Absorption des Digalactosids in neutraler bis alkalischer Lösung unterscheidet sich von der des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons nur durch ihre etwas stärkere Extinktion und eine geringe Rotverschiebung, Erscheinungen, die durch die Anwesenheit der Zuckermoleküle bedingt sind. Die Eigenabsorption der Galactose spielt, zumindest bei frisch bereiteten Lösungen, überhaupt keine Rolle. Sie soll nach den Angaben verschiedener

Autoren (vgl.¹⁶) erst nach längerem Stehen in verhältnismäßig stark sauren oder alkalischen Lösungen größere Werte annehmen. In sauren Lösungen ist mit weitgehender hydrolytischer Spaltung der Glucosidbindungen zu rechnen, weshalb sich auch das Spektrum des Digalactosids kaum von dem des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons unterscheidet.

Folgende Firmen haben uns freundlicherweise für unsere Untersuchungen Präparate zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken: Bayer-Werke, Leverkusen (Prontosil solubile, Thaleudron, Marfanil, Tibatin), Österr. Stickstoffwerke, Wien (Rubazin), Herts Pharmaceuticals, Welwyn Garden City [Sulfasuxidine, Sulfathalidine, 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin, 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol], British Schering Ltd., London (Diacetylsulfanilamide, Phthalylsulfacetamide).

¹⁶ *L. Marchlewski*, Bull. acad. Pol. sci. lettres, Ser. A 255 (1926); 379 (1927); 257 (1928); 317 (1929). — *P. Niederhoff*, Z. physiol. Chem. 165, 130 (1927). — *W. Gabryelski* und *L. Marchlewski*, Biochem. Z. 250, 385 (1932), 261, 393 (1933); Bull. acad. Pol. sci. lettres, Ser. A 397 (1933). — *F. Fischler*, *H. Hauss* und *K. Täufel*, Biochem. Z. 265, 181 (1933). — *L. J. Andrews*, *S. J. Cristol*, *S. L. Lindenbaum* und *W. G. Young*, J. Appl. Physics 16, 1 (1945).