

5. E. Hückel: Z. physik 72 (1931) 310. Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 163.
6. G. Kortüm: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39. Angew. Chem. 52 (1939) 369.
7. A. Hantzsch: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 64 (1931) 661.
8. V. Henri: Études de photochimie, Paris, 1919.
9. A. Hilmer and P. Schorning: Z. physik. Chem. A. 167 (1933) 407. 168 (1933) 81.

We wish to express our best thanks to Dr. Zoltán Zsebök councillor of the Hungarian Ministry of Education and Culture whose financial assistance made the publication of this paper possible.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.  
Direktor Prof. Dr. Á. Kiss.

## Über die Mesomerie der Sulfogruppe.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Á. KISS und E. CSETNEKY.

### Einleitung.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Benzolsulfoderivate möchten die Forscher allgemein derweise erklären, dass die Sulfogruppe sich nicht in der Mesomerie des Benzolringes beteiligt. Sie unterbricht das System der konjugierten Doppelbindungen, so kann sich kein einheitliches System von  $\pi$ -Elektronen ausbilden. Die mit ihr verbundenen zwei Molekülhälften beeinflussen sich gegenseitig nur schwach induktiv (1a, 1b). Dieser Frage näher zu kommen wurden die Extinktionskurven einiger Benzolsulfosäure- und Diphenylsulfon-Derivate ausgemessen.

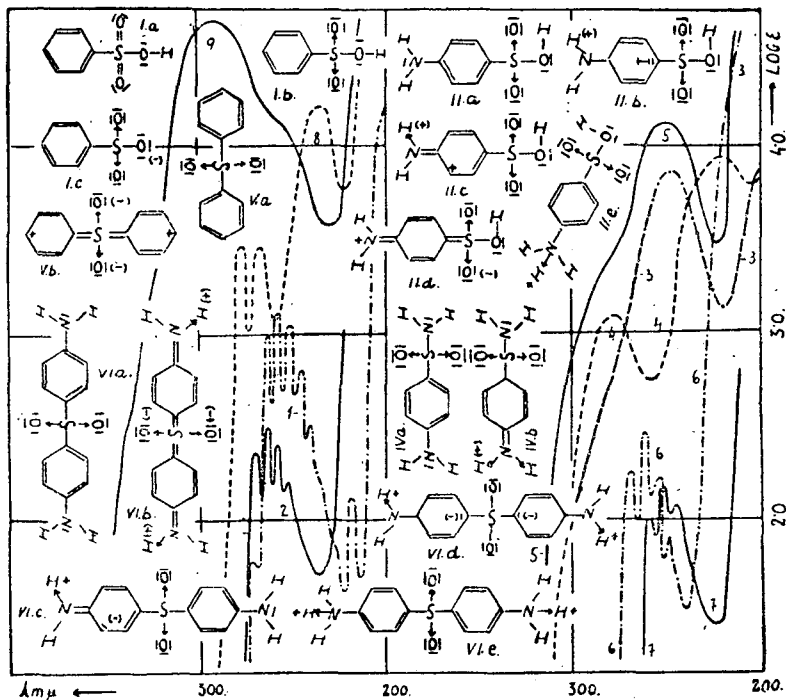
### Die Derivate der Benzolsulfosäure.

Die übliche Struktur (1a) der Benzolsulfosäure (1) mit 12 äusseren Elektronen beim Schwefelatom ist möglich, da das Schwefelatom auch in der Verbindung  $SF_6$  von 12 äusseren Elektronen umgeben ist, weiterhin ist der Schwefel kein Element der ersten Periode, wo die Elemente nur 8 äussere Elektronen haben können. Viel wichtiger ist, dass die  $SO_2$ -Gruppe sich charakteristisch verschieden verhält, als die  $C=O$  oder  $C=C$  Gruppe. Es ist bis jetzt keine organische Verbindung bekannt, deren Eigenschaften für die Existenz von wahren Doppelbindungen in der  $SO_2$ -Gruppe sprechen (1a, 2). Dies bestätigt die starke Durchlässigkeit von Dimethylsulfon, welches merklich unterhalb  $180 m\mu$  absorbiert (3).

Bei der Grenzform 1b hat das Schwefelatom weder Doppelbindungen, noch einsame Elektronen. Beherrscht diese Grenzform den Grundzustand von I, so besteht die Lichtabsorption in der Anregung der in der benzoidalen Grenzstruktur befindlichen  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes. Die grosse Ähnlichkeit der Extinktionskurve von I (Kurve 2) zu dieser des Benzols (Kurve 1 mit  $\log \epsilon = 1$  nach oben verschoben) bekräftigt die Richtigkeit dieser Annahme. Die Verschiebung der Extinktionskurve von I nach den langen Wellen spricht für die schwache induktive Wirkung der  $SO_2$ -Gruppe. Da die Extinktionskurven des ionisierten und nicht ionisierten

Moleküls zusammenfallen, übt auch die elektrische Ladung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe keine wesentliche induktive Wirkung aus, was schwer zu erklären ist.

Bei p-Aminobenzolsulfosäure (II) beteiligt sich die  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppe durch Elektronenabgabe in der Mesomerie des Benzolringes (IIa—IId). Mesomerisiert die  $\text{SO}_2$ -Gruppe auch in diesem Falle nicht, d. h. fällt die Grenzform II d aus, so sind die Grenzstrukturen von II ähnlich zu dieser des Anilins (III), man erwartet also eine ähnliche Extinktionskurve (Kurve 3), wie bei Anilin (Kurve 4). Da die Extinktionskurven beider Verbindungen voneinander bedeutend abweichen, so sollte die Mesomerie der  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppe diese der  $\text{SO}_2$ -Gruppe (II d) mit sich ziehen.



Im Grundzustand von p-Aminobenzolsulfosäureamid (V) ist die Mesomerie (IVa, IVb) zu dieser von II ähnlich, worauf der ähnliche Verlauf der Extinktionskurven beider Verbindungen hinweist (Kurven 3, bzw. 5). Nach Dipolmessungen sollte die Grenzform IVb im Grundzustand des Moleküls in 3% anwesend sein (4). Dies bedeutet im Einklang mit dem bei II Gesagten, dass die p-stellige  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppe die  $\text{SO}_2$ -Gruppe in kleinem Masse zur Mesomerie befähigt.

In saurer Lösung bindet das Stickstoffatom der p-stelligen  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppe mit seinem einsamen Elektronenpaar ein Proton (Vgl. IIe), wodurch ihre Mesomerie und dadurch auch diese der  $\text{SO}_2$ -Gruppe unterbunden wird. So bekommt man bei IV (Kurve 6) wie bei II beinahe die Extinktionskurve von I (Kurve 2). Bei Anilin erhält man aus gleichem Grunde in saurer Lösung eine zu dieser des Benzols ähnliche Extinktionskurve (Kurve 7).

### Die Diphenylsulfo-derivate.

Bei Diphenylsulfon (V) können im Grundzustand des Moleküls die Grenzstrukturen Va und Vb vorkommen. Beherrscht die Grenzform Va den Grundzustand des Moleküls, so erwartet man eine zu dieser von I ähnliche Extinktionskurve, welche wegen der Addition der Extinktionen der beiden Phenylkerne mit  $\log \epsilon = 0.34$  höher liegt. Wenn beide Grenzformen Va und Vb anwesend sind, so entsteht ein einheitliches System von  $\pi$ -Elektronen und die Resonanz beider Grenzstrukturen setzt die Anregungsenergie herab, wodurch die Extinktion zunimmt und die Extinktionskurve nach den langen Wellen verschoben wird. Der Verlauf der Extinktionskurve (Kurve 8) spricht für die Richtigkeit der letzteren Annahme. Die grossen Unterschiede der Extinktionskurven von I (Kurve 2) und V (Kurve 8) können allein durch die induktive Wirkung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe nicht erklärt werden, da sie bei I nur eine schwache induktive Wirkung aufweist.

Im Grundzustand von pp'-Diaminodiphenylsulfon (VI) sind die Grenzformen VIa—VIc möglich, deren Resonanz und die Ausbreitung des  $\pi$ -Elektronensystems die Anregungsenergie herab setzt. Dementsprechend wird die Extinktionskurve (Kurve 9) zu dieser von V (Kurve 8) nach den langen Wellen verschoben.

In saurer Lösung werden die einsamen Elektronen der Stickstoffatome infolge der Anlagerung von zwei Protonen blockiert (VIe) und dadurch die Mesomerie der zwei  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppen unterbunden. So erhält man in 5-norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung die Extinktionskurve von V (Kurve 8).

### Zusammenfassung.

Die Struktur der Extinktionskurve von Benzolsulfosäure spricht dafür, dass die Sulfo-Gruppe weder Doppelbindungen, noch einsame Elektronen besitzt.

Nach den Extinktionskurven der Benzolsulfosäurederivate ist die Sulfo-Gruppe in diesen Verbindungen nur in kleinem Masse mesomeriefähig, da das Schwefelatom in seiner 5 bindigen Form mit 10 äusseren Elektronen kaum existenzfähig ist.

Nach Extinktionsmessungen an Diphenylsulfon und seinen Derivaten ist die Sulfo-Gruppe mesomeriefähig, da sie beiderseits von einem Phenylkern verbunden ist. Das Schwefelatom ist dann 6 bindig und besitzt 12 äussere Elektronen. So ist die allgemein anerkannte Annahme, dass die Sulfo-Gruppe nicht mesomeriefähig ist, nicht stichhaltig.

Szeged, November 1947.

### Schrifttum.

1. a) *W. Hückel*: Theor. Grundl. Org. Chem. 3. Aufl. Akad. Verlagsg. Leipzig 1940 Bd. 2. S. 235. b) *B. Eistert*: Tautomerie und Mesomerie F. Enke Stuttgart 1939.
2. *F. Arndt u. B. Eistert*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 74 (1940) 423.
3. *H. Ley u. E. Krönig*: Z. physik. Chem. B. 4 (1938) 423.
4. *D. W. Kumler u. J. Halverstadt*: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1942) 316.

Das Erscheinen dieser Arbeit ermöglichte die Unterstützung des Ungarischen Unterrichtsministeriums, wofür wir Herrn Priv. Dozenten Dr. Z. Zsebök, dem Leiter der Universitätssektion des Ministeriums, bestens danken.

