

## Notiz zu der Arbeit von K. B. Sandell<sup>1</sup>

Über die Tautomerie aromatischer Sulfonamide  
(Kurze Mitteilung)

Von

Wolfgang Walter und Hans-Lorenz Weidemann

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 3. September 1962)

In einer Reihe von Untersuchungen über die Verteilung von organischen Stoffen zwischen Wasser und Lösungsmitteln hat *K. B. Sandell*<sup>2</sup> gezeigt, daß das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten: Äther/Wasser: Chloroform/Wasser = *KEC*-Wert ein Anzeichen für die „Parallelität zwischen Acidität und wasserstoffbindender Aktivität der Wasserstoffatome organischer Verbindungen“ ist. Dieser Aussage über den Zusammenhang zwischen dynamischer Acidität und der Fähigkeit zur Bildung von Protonbrücken ist beizupflichten, nicht aber den Folgerungen, die *Sandell* aus dem Grade der Protonbeweglichkeit auf den Sitz des beweglichen Protons zieht. Überschreitet der *KEC*-Wert einer tautomeriefähigen Verbindung einen bestimmten Betrag, so folgt nach *Sandell* hieraus das Vorliegen tautomerer Formen mit OH-Gruppen. Es soll z. B. Phenylharnstoff (*KEC*-Wert = 3,1) „in organischen Lösungsmitteln in Enolform“ vorliegen<sup>2a</sup>.

Die Annahme der von *Sandell* gemeinten Iminolform erscheint bedenklich, da sie im Widerspruch zu gut begründeten Vorstellungen über die Konstitution der Carbonsäureamide steht<sup>3</sup>, die durch IR-spektroskopische Untersuchungen vollständig bestätigt worden sind<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> *K. B. Sandell*, Mh. Chem. **92**, 1066 (1961).

<sup>2</sup> a) *K. B. Sandell*, Naturwiss. **42**, 605 (1955); b) *K. B. Sandell*, Mh. Chem. **89**, 36 (1958).

<sup>3</sup> *F. Arndt*, Angew. Chem. **61**, 397 (1948).

<sup>4</sup> *J. L. Boivin* und *P. Boivin*, Canad. J. Chem. **32**, 561 (1954); *R. Mecke*, und *R. Mecke*, Chem. Ber. **89**, 343 (1956); *H. J. Becher*, Chem. Ber. **89**, 1593 (1956).

Die in der Überschrift erwähnte Arbeit<sup>1</sup> geht in dieser Richtung noch einen Schritt weiter. Aus *KEC*-Werten von 1,73 und höher wird für die Sulfonamide gefolgert, daß sie „ganz oder teilweise als Sulphydroxyform in den organischen Lösungsmitteln vorliegen“. Diese Annahme einer Tautomerisierbarkeit der Sulfonylgruppe wird von *Sandell* als die „modernerere Anschauung“ bezeichnet unter Berufung auf zwei Stellen in einem Lehrbuch von *Harris* und *Turner*<sup>5</sup>. Man findet dort jedoch keine neue Literatur zu dieser Frage, sondern nur Formeln, die bis 1932 allgemein üblich waren, aber seitdem überholt sind<sup>6</sup>. Zu der von *Sandell* vertretenen Annahme besteht auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Schwefelatom seine Elektronenkonfiguration über das Oktett hinaus erweitern kann, nach allgemeiner Ansicht kein Anlaß<sup>7</sup>. Die aus *KEC*-Werten von über 2 gefolgerte Acidität ist für das NH der Gruppe  $-\text{SO}_2-\text{NH}-$  zu erwarten.

Um eindeutig zu zeigen, daß ein *KEC*-Wert von 2 und mehr kein Beweis für das Vorhandensein einer OH-Form sein kann, haben wir den *KEC*-Wert einer hinreichend sauren Verbindung gemessen, die überhaupt keinen Sauerstoff enthält, nämlich Malonitril. Wir fanden einen *KEC*-Wert von 3,7. Damit dürfte die Argumentation von *Sandell* dahinfallen.

### Experimenteller Teil

Die Verteilungskoeffizienten wurden gravimetrisch bestimmt. Wäßrige Lösungen von Malonitril verschiedener Konzentrationen zwischen 144 mMol/l und 432 mMol/l wurden mit Äther bzw. Chloroform geschüttelt und ein aliquoter Teil der wasserhaltigen Lösungsmittelphasen jeweils eingedampft, die Rückstände über Nacht im Vakuumexsikkator belassen. Der Anteil Malonitril, der sich hierbei verflüchtigt, wurde in Parallelversuchen unter gleichen Bedingungen bestimmt. Im Mittel aus je 5 Werten ergaben sich für Äther  $K_{\text{Ä}} = 1,09 \pm 0,07$ , für Chloroform  $K_{\text{Chl.}} = 0,295 \pm 0,008$ ; also *KEC* = 3,69.

<sup>5</sup> *E. Turner* und *M. M. Harris*, *Organic Chemistry*, S. 142, 144; London 1952.

<sup>6</sup> *F. Arndt* und *C. Martius*, *Ann. Chem.* **499**, 270 (1932).

<sup>7</sup> *G. Cilento*, *Chem. Rev.* **60**, 147 (1960); *J. Strating* in *Organic Sulfur Compounds I*, 146 (Herausgeber: *N. Kharasch*), Pergamon Press 1961.