

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN VON THIOXOHETEROCYCLLEN MIT N-CHLORAMIDEN 111.¹ 2- ODER 4-THIOPYRIDONE OHNE SUBSTITUENTEN AM STICKSTOFF UND NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDE

Friedrich Boberg^a; Bernd Bruchmann^a; Alfons Garming^a; Gunter Nink^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

To cite this Article Boberg, Friedrich , Bruchmann, Bernd , Garming, Alfons and Nink, Gunter(1990) 'REAKTIONEN VON THIOXOHETEROCYCLLEN MIT N-CHLORAMIDEN 111.¹ 2- ODER 4-THIOPYRIDONE OHNE SUBSTITUENTEN AM STICKSTOFF UND NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 53: 1, 313 – 326

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038041

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038041>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN VON THIOXOHETEROCYCLEN MIT *N*-CHLORAMIDEN III.¹ 2- ODER 4- THIOPYRIDONE OHNE SUBSTITUENTEN AM STICKSTOFF UND NATRIUM-*N*- CHLORBENZOLSULFONAMIDE

FRIEDRICH BOBERG,* BERND BRUCHMANN, ALFONS GARMING
und GUNTER NINK

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld*

(Received 9 February 1989, Revised 30 January 1990)

2- and 4-pyridinethiones (**A**) react with sodium *N*-chlorobenzenesulfonamides (**1**) in alcoholic solvents to *N*-(pyridylthio)benzenesulfonamides (**C**), sodium *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimides (**D**) and *S*-alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylsulfimides (**E**). Constitution proofs for the new compounds **D**, **E** are reactions and ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-nmr data.

2- und 4-Thiopyridone (**A**) reagieren mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden (**1**) in alkoholhaltigen Lösungsmitteln zu *N*-(Pyridylthio)benzolsulfonamiden (**C**), Natrium-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimidaten (**D**) und *S*-Alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylsulfimiden (**E**). Konstitutionsbeweise für die neuen Verbindungen **D**, **E** sind Reaktionen sowie ¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Daten.

Key words: Pyridinethiones; sodium *N*-chlorobenzenesulfonamides; *N*-(pyridylthio)benzenesulfonamides; sodium *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimides; silver *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimides; *S*-alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylsulfimides; *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)pyridinesulfonamides.

N-substituierte 2- und 4-Thiopyridone reagieren mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden **1** in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Reaktionspartner zu *S*-Dihydropyridylidensulfimiden, *S*-Pyridiniosulfodiimidaten und *N*-Dihydropyridylidenbenzolsulfonamiden.¹ Danach studierten wir Reaktionen von 2-Thiopyridon (**2**),² 2-Thiochinolon (**3**) und 4-Thiopyridon (**4**) mit **1**.

Das Allgemeine Schema (Abb. 1) nennt die Reaktionsprodukte aus den 2- und 4-Thiopyridonen (**A**) und den Natrium-*N*-chloramiden **1**. In Methanol, Ethanol oder Gemischen der Alkohole mit Chloroform entstehen *N*-(Pyridylthio)benzolsulfonamide (**C**), Natrium-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimide (**D**) und *S*-Alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylsulfimide (**E**) (zur Nomenklatur siehe Lit.³). Außerdem fallen die zu **A** gehörigen Dipyridyldisulfide und zu **1** gehörigen Benzolsulfonamide an, die in reinem Chloroform die Hauptprodukte sind.

In Analogie zu Reaktionen der *N*-substituierten Thiopyridone, bei denen *S*-Dihydropyridylidensulfimide isolierbar sind, werden in Abbildung 1 nicht isolierte *S*-Dihydropyridylidensulfimide (**B**) als Primärprodukte formuliert, die zu *N*-(Pyridylthio)benzolsulfonamiden (**C**) tautomerisieren. **B** oder **C** reagieren mit

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

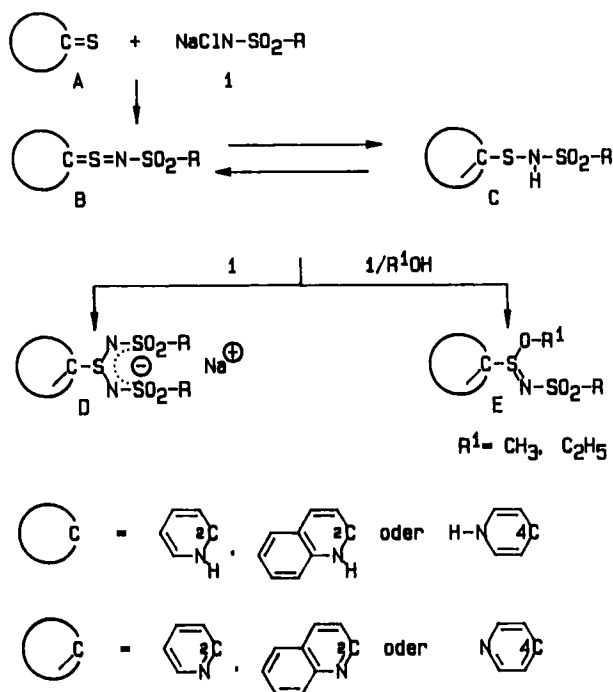


ABBILDUNG 1: Allgemeines Schema für die Reaktionsprodukte aus Thiopyridonen (A) und Natrium-N-chlor-benzolsulfonamiden (1).

Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1) weiter zu Natriumsulfodiimidaten (D), mit Alkoholen bei Gegenwart des Oxidationsmittels 1 zu S-Alkoxysulfimiden (E). Für diese Folgereaktionen ist der heterocyclische Rest entscheidend. Aus 2-Thiopyridonen (2, 3) werden C, D und E erhalten, 4-Thiopyridon (4) liefert nur D. Die 4-Pyridinverbindungen B oder C sind offenbar reaktiver und werden von 1 quantitativ abgefangen, während die Stabilität der 2-Pyridinverbindungen C für ihre Isolierung ausreicht.

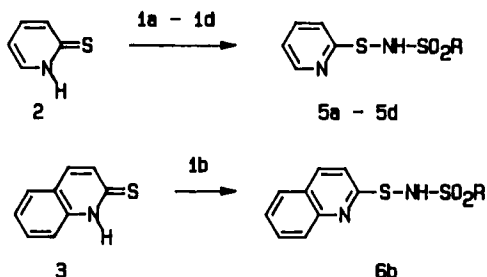
Reaktionen von 2,2'- und 4,4'-Dipyridyldisulfid mit 1d zeigen, daß aus Disulfiden mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden die gleichen Reaktionsprodukte entstehen wie aus entsprechenden Thiopyridonen. Einzelheiten zu den Verbindungen vom Typ C, D, E mit Resten R, die in Tabelle I stehen, werden im folgenden besprochen.

TABELLE I
R für 1 und Folgeprodukte

Verbindung	R
a	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)
c	C ₆ H ₄ Cl(p)
d	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)

N-(2-Pyridylthio)benzolsulfonamide (**5**, **6**, Typ C)

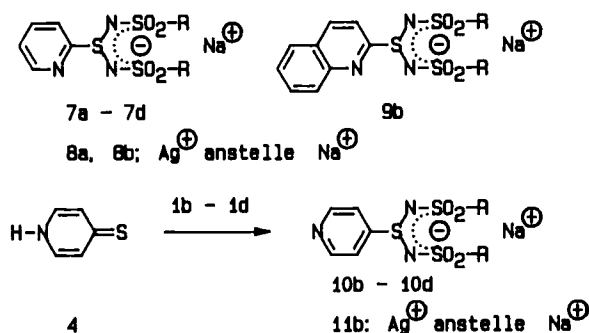
5a–5d entstehen aus **2** mit *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamiden oder **1a–1d**;² entsprechend reagiert **3** mit **1b** zu **6b**. Nach Furukawa und Mitarb.⁴ entsteht **5b** aus



1-Phenylethyl(2-pyridyl)thioether und **1b**. Über die Darstellung von *N*-(Phenylthio)benzolsulfonamiden aus Benzolsulfonylchloriden und Benzolsulfonamiden berichteten Goerdeler und Redies⁵ sowie Koval' und Mitarb.⁶

Natrium-N,N'-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimide **7**, **9**, **10**, Typ D

Die *S*-(2-Pyridyl)- und *S*-(4-Pyridyl)sulfodiimide **7a–7d**, **9b** und **10a–10d** werden aus den 2- und 4-Thiopyridonen mit entsprechenden Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden **1** dargestellt. **7b** entsteht in besserer Ausbeute aus dem *N*-(Pyridylthio)benzolsulfonamid **5b** mit **1b**. Auch mit einem größeren molaren Überschuß an **1** treten bei den Reaktionen mit den 2-Thiopyridonen **2**, **3**

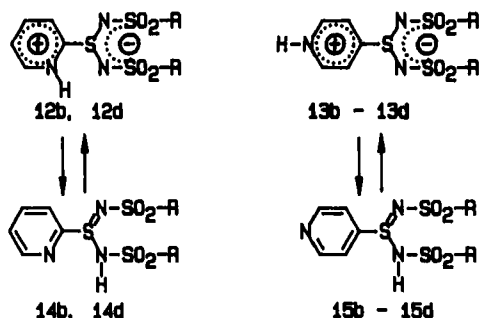


Sulfonamide **5**, **6** (Typ C) und Sulfimide **16–18** (Typ E) als weitere Reaktionsprodukte auf. Natriumverbindungen vom Typ **7**, **9**, **10** mit einem Alkyl-, Phenyl- oder Imidazolyl-Rest anstelle der Pyridylreste haben Kremlev und Mitarb.^{7,8} beschrieben.

Konstitutionsbeweise für die Natriumverbindungen **7**, **9**, **10** sind Elementaranalysen, ¹H-NMR-Spektren, das ¹⁵N-NMR-Spektrum von **10b**, das bei $\delta = -61.5$ das Signal für den Pyridinstickstoff zeigt, in Übereinstimmung mit Literaturangaben über andere Pyridine,⁹ und folgende Reaktionen.

Aus wäßrigen Lösungen der Natriumverbindungen **7a**, **7b**, **10b** werden mit Silbernitrat die schwer löslichen Silberverbindungen **8a**, **8b**, **11b** ausgefällt.

Aus alkoholischen oder wäßrigen Lösungen von **7b**, **7d**, **10b–10d** fallen beim Ansäuern die Protonierungsprodukte der Anionen aus, für die die Konstitutionen **12** und **13** oder **14** und **15** zu diskutieren sind. Es liegen Literaturangaben zu



Verbindungen vom Typ **12** bzw. **13** mit einem Benzimidazol-¹⁰ und vom Typ **14** bzw. **15** mit einem Dihydroimidazol-System⁸ vor.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Dimethylsulfoxid(DMSO)-Lösungen der Natriumverbindungen **7**, **10** und zugehöriger Protonierungsprodukte entscheidet für **14** und **15**, weil für die α - und β -Protonen am Pyridin-System der Protonierungsprodukte keine Tieffeldverschiebung auftritt (Tabelle II), die für Pyridiniumverbindungen **12**, **13** zu erwarten ist. Dazu liegen die in Tabelle II genannten Literaturangaben über δ -Werte für α - und β -Protonen am Pyridin- und Pyridiniumring vor. Die Tieffeldverschiebung wird mit *N*-Methylverbindungen vom Typ **12**, **13** (NCH₃ anstelle NH)¹ bestätigt, deren δ -Werte für die α -Protonen oberhalb 9.1 liegen.¹ Die Tieffeldverschiebungen für die α - und β -Protonen von **15b**, **15c** in Trifluoressigsäure (TFA) sind ein weiterer Konstitutionsbeweis für das Pyridin-System **15**, das in dem sauren Lösungsmittel zum Pyridinium-System protoniert wird.

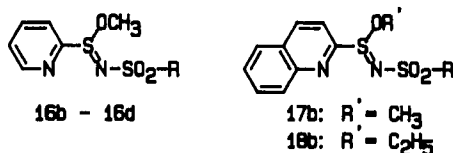
TABELLE II

¹H-NMR- δ -Bereiche für α - und β -Protonen am Pyridin und Pyridinium-System, siehe auch Tabelle VI und VIII

Verbindung (Lösungsmittel)	δ	
	α	β
7a–7d (DMSO)	8.6	
14b , 14d (DMSO)	8.6	
10b–10d (DMSO)	8.8–8.9	7.5–7.7
15b–15d (DMSO)	8.9–9.0	7.5–7.7
15b , 15c (TFA)	9.2, 9.3	8.7, 8.8
Pyridin	8.6 ¹¹	7.3 ¹¹
Pyridinium	9.2 ¹¹	8.5 ¹¹

S-Alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylsulfimide (**16**, **17**, **18**, Typ E)

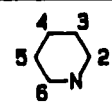
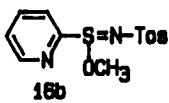
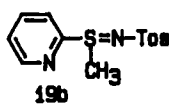
Die *S*-Methoxy-Verbindungen **16b–16d** und **17b** entstehen aus den 2-Thiopyridonen **2** und **3** mit entsprechenden Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden in Methanol oder Methanol/Chloroform-Gemischen. **16b** wurde auch aus dem Pyridylthiosulfonamid **5b** mit **1b** in Methanol dargestellt. Ein Beispiel für die



Darstellung einer *S*-Ethoxy-Verbindung ist die Reaktion von **3** mit **1b** in Ethanol zu **18b**. Konstitutionsbeweise für **16**, **17**, **18** sind analoge ¹³C-NMR-Daten von **16b** und der Vergleichsverbindung **19b**⁴ in Tabelle III, ¹H-NMR-Spektren und die Thermolyse von **16b**.

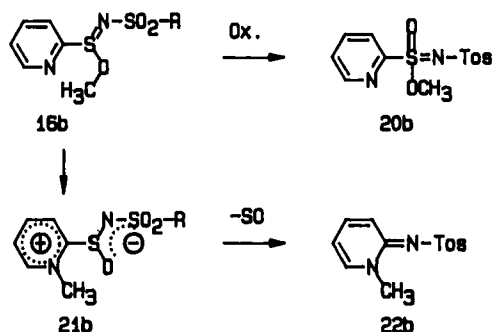
TABELLE III

¹³C-NMR- δ -Werte des Pyridin-Systems von **16b** und der Vergleichsverbindung **19b**, Lösungsmittel CDCl₃

	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
 <p>16b</p>	155.3	127.1	138.5	123.2	150.6
 <p>19b</p>	157.2	125.6	138.7	121.8	150.0

Die ¹H- δ -Werte für die α -Protonen am Pyridin-Ring von **16b–16d** liegen mit 8.7–8.8 in dem in Tabelle II für Pyridine genannten Bereich.

Das folgende Schema erklärt die Thermolyseprodukte **20b** und **22b**, die das *S*-Methoxysulfimid **16b** bei 150°C liefert. Außerdem entsteht dabei *N*-(2-Pyridylthio)-*p*-toluolsulfonamid (**5b**). Intramolekulare Methylierung überführt **16b** in das nicht isolierte **21b**, das zu **22b** weiterreagiert. Oxidation von **16b** führt



zu **20b**, als Oxidationsmittel bietet sich SO aus der Reaktion von **21b** zu **22b** an. Über die Darstellung von **21b** und dessen thermische Zersetzung zum bekannten **22b** werden wir demnächst berichten.¹² Die ¹H-NMR-Spektren von **16b** und **20b**

sind nahezu identisch, es treten lediglich geringe Tieffeldverschiebungen für die Methyl- und Methoxyprotonen auf.¹³

EXPERIMENTELLER TEIL

Chloroform, Ethanol und Methanol werden durch zweitägiges Stehenlassen über entwässertem Molekularsieb 4 Å getrocknet. Bekannte Verbindungen werden mit authentischen Präparaten (Schmp., IR, ¹H-NMR) identifiziert.—Weitere allgemeine Angaben siehe Lit.,¹ S. 276.

2-Thiochinolon (3). 10 g (0.07 mol) 2-Chinolon und 20.9 g (0.05 mol) Lawesson-Reagenz (Präparate der Fa. Fluka, Buchs) werden in 100 ml trockenem Benzol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man dekantiert, wäscht den Rückstand mit insgesamt 30 ml heißem Benzol und filtriert. Die vereinigten Benzolextrakte werden auf das halbe Volumen eingeeengt. Beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisiert **3** aus. Ausbeute 7.5 g (68%) aus Benzol oder Ethanol umkristallisiertes **3**. Schmp. 179°C (Lit.¹⁴ 178–179.5°C).

N-(2-Pyridylthio)-p-toluolsulfonamid (5b) aus 2,2'-Dipyridyldisulfid. Zur gerührten Suspension von 11.3 g (0.04 mol) Chloramin T (**1b**) in 100 ml trockenem Ethanol wird die Lösung von 2.2 g (0.01 mol) 2,2'-Dipyridyldisulfid in 50 ml trockenem Ethanol getropft. Man rührt 4 h bei Raumtemperatur weiter, saugt den Feststoff ab (Hauptmenge **1b**), läßt das Filtrat über Nacht im Kühlschrank stehen, saugt vom auskristallisierten **1b** ab, destilliert das Lösungsmittel bei 30°C Badtemperatur ab, gibt zum öligen Rückstand 20 ml Ethanol und läßt die Mischung 2 d im Kühlschrank stehen, auskristallisiertes **5b** wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 0.6 g (11%), Schmp. 156°C (Zers.), in Übereinstimmung mit Lit.².

Natrium-N,N'-bis(phenylsulfonfyl)-S-pyridylsulfodiimide 7, 9, 10, Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung aus Thiopyridonen 2, 3 oder 4 und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden 1. Die gerührte Suspension von 0.04 mol **1** in 100 ml trockenem Ethanol wird auf –5°C abgekühlt und dann tropfenweise mit der Lösung von 0.02 mol **2, 3** oder **4** in 50 ml trockenem Ethanol versetzt. Man rührt noch 3 h bei 0°C.

7, 10: Das Reaktionsprodukt bleibt 1 d im Kühlschrank stehen. Man gibt 5 g Kieselgel zu, entfernt das Lösungsmittel bei 25°C Badtemperatur und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel. Zuerst werden mit Essigester eluiert das zu **1** gehörige Sulfonamid, das zum Thiopyridon gehörige Disulfid, bei der Darstellung von **7** außerdem das *N*-(2-Pyridylthio)benzolsulfonamid **5**. Anschließend wird mit Ethanol/Essigester 1:4 **7** oder **10** eluiert; man dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um. Bei der Darstellung von **10b** hinterbleibt ein öliges Rückstand, den man in 20 ml Chloroform aufnimmt, nach Zugabe von 20 ml Toluol fällt **10d** kristallin aus.

9b: Das Reaktionsprodukt bleibt 1 d bei Raumtemperatur stehen. Ausgefallenes **9b** wird abgesaugt, 2 mal mit 50 ml heißem Toluol extrahiert und aus Ethanol umkristallisiert.

7b aus N-(2-Pyridylthio)-p-toluolsulfonamid (5b). Die Mischung aus 2.8 g (0.01 mol) Chloramin T (**1b**) in 50 ml trockenem Methanol und 1.4 g (0.005 mol) **5b** wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 g Kieselgel wird nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet mit dem Unterschied, daß beim Chromatographieren zunächst mit Toluol/Essigester 2:1 *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid, *p*-Toluolsulfonamid und *S*-Methoxy-*S*-(2-pyridyl)-*N*-tosylsulfimid (**16b**), dann mit Ethanol/Essigester 1:4 **7b** eluiert werden. Ausbeute 1.4 g (62%) **7b**.

7, 9, 10 werden im Ölpumpenvakuum bei 110°C getrocknet. Weitere Angaben stehen in den Tabellen IV und VI.

Silber-N,N'-bis(phenylsulfonfyl)-S-pyridylsulfodiimide 8, 11. Zur Lösung von 0.002 mol Natriumverbindung **7, 10** in 60 ml destilliertem Wasser wird tropfenweise 10 proz. wäßrige Silbernitrat-Lösung gegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man filtriert die Silberverbindung ab, wäscht mit 100 ml destilliertem Wasser, dann mit 30 ml Methanol und trocknet im Ölpumpenvakuum über Kieselgel. Weitere Angaben stehen in den Tabellen V und VI.

N,N'-Bis(phenylsulfonfyl)-2-pyridinsulfonamid 14. Zur heißen Lösung von 0.002 mol Natrium-*N,N'*-bis(phenylsulfonfyl)-*S*-(2-pyridyl)sulfodiimidat **7b** oder **7d** in 20 ml Ethanol werden fünf Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Die Reaktionsmischung bleibt 1 d im Kühlschrank stehen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit 10 ml Ethanol ausgekocht. Natriumsulfat bleibt zurück. Aus dem Ethanol-Extrakt kristallisiert **14** im Kühlschrank aus. Nach dem Absaugen trocknet man im

TABELLE IV

9, 10	Name	Ausbeute (%)	Zers.-P. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	C	Analysendaten			
						H	N	S	M
7a	Natrium- <i>N,N'</i> -bis(phenylsulfonyl)- <i>S</i> -(2-pyridyl)sulfodiimidat	11	222	C ₁₇ H ₁₄ N ₃ NaO ₄ S ₃ (443.5)	Ber. 46.04 Gef. 46.21	3.18 3.34	9.48 9.45	21.69 21.22	
7b	Natrium- <i>S</i> -(2-pyridyl)- <i>N,N'</i> -bis-(tosyl)sulfodiimidat	50	212–214	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ NaO ₄ S ₃ (471.6)	Ber. 48.39 Gef. 47.94	3.85 4.10	8.91 8.85	20.40 19.97	
7c	Natrium- <i>N,N'</i> -bis(<i>p</i> -chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(2-pyridyl)sulfodiimidat	12	183–185	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₃ NaO ₄ S ₃ (512.4) ^a	Ber. 39.85 Gef. 39.24	2.36 2.49	8.20 8.24	18.77 18.60	
7d	Natrium- <i>N,N'</i> -bis(<i>p</i> -methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(2-pyridyl)sulfodiimidat	16 3	206–208	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ NaO ₆ S ₃ (503.6)	Ber. 45.32 Gef. 45.52	3.60 3.67	8.34 7.88		4 4
9b	Natrium- <i>S</i> -(2-chinolyl)- <i>N,N'</i> -bis-(tosyl)sulfodiimidat	25	ab 239	C ₂₃ H ₂₀ N ₃ NaO ₄ S ₃ (521.6)	Ber. 52.96 Gef. 52.73	3.86 4.01	8.06 8.02	18.44 18.77	4 4
9b	Natrium- <i>S</i> -(4-pyridyl)- <i>N,N'</i> -bis-(tosyl)sulfodiimidat	36	255–266	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ NaO ₄ S ₃ (471.6)	Ber. 48.40 Gef. 47.90	3.85 3.91	8.91 9.03	20.40 20.09	4 4
9c	Natrium- <i>N,N'</i> -bis(<i>p</i> -chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(4-pyridyl)sulfodiimidat	15	239	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₃ NaO ₄ S ₃ (512.4) ^b	Ber. 39.85 Gef. 39.84	2.36 2.49	8.20 8.09	18.77 18.26	4 4
9d	Natrium- <i>N,N'</i> -bis(<i>p</i> -methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(4-pyridyl)sulfodiimidat	37 5	225–234	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ NaO ₆ S ₃ (503.6)	Ber. 45.32 Gef. 45.57	3.60 3.75	8.34 7.95	19.10 18.89	

^a Ber.: Cl, 13.84; Gef.: Cl, 13.50.
^b Ber.: Cl, 13.84; O, 12.49; Gef.: Cl, 13.67; O, 12.49.

TABELLE V

Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysendaten der Silber-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridylsulfodiimide **8**, **11**

8, 11	Name	Ausbeute (%)	Zers.-P. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	C	Analysendaten				Ag
						H	N	S		
8a	Silber- <i>N,N'</i> -bis(phenylsulfonyl)- <i>S</i> -(2-pyridyl)sulfodiimidat	64	263	C ₁₇ H ₁₄ AgN ₃ O ₄ S ₃ (528.4)	Ber. 38.65	2.67	7.95	18.20	20.41	
					Gef. 38.79	2.63	8.03	18.23	20.42	
8b	Silber- <i>S</i> -(2-pyridyl)- <i>N,N'</i> -bis-(tosyl)sulfodiimidat	80	244–246	C ₁₉ H ₁₈ AgN ₃ O ₄ S ₃ (556.4)	Ber. 41.01	3.26	7.55	17.29	19.39	
					Gef. 40.90	3.28	7.52	17.21	19.41	
11b	Silber- <i>S</i> -(4-pyridyl)- <i>N,N'</i> -bis-(tosyl)sulfodiimidat	75	234	C ₁₉ H ₁₈ AgN ₃ O ₄ S ₃ (556.4)	Ber. 41.01	3.26	7.55	17.29	19.39	
					Gef. 41.18	3.17	7.67	17.30	19.62	

TABELLE VI

Spektroskopische Daten der Natrium- und Silber-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)sulfodiimide **7**, **9**, **10** und **8**, **11**

7–11	IR[cm ⁻¹] SO ₂ -Bereich	N—S—N	¹ H-NMR Lösungsmittel: [D ₆]DMSO
7a	1255, 1240 1140, 1130	1015, 990, 945	δ = 7.25–8.20 (m; 13H, Benzol- und Pyridin-H), 8.60 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
7b	1275, 1145	1020, 985, 940	δ = 2.30 (s; 6H, CH ₃), 7.15 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.30–8.15 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.60 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
7c	1255, 1240 1145, 1130	1015, 985, 960	δ = 7.25–8.20 (m; 11H, Benzol- und Pyridin-H), 8.65 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
7d	1255, 1140	1020, 990, 940	δ = 3.78 (s; 6H, O—CH ₃), 6.85 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.30–8.15 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.60 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
9b	1260, 1140	1020, 995, 950	δ = 2.30 (s; 6H, CH ₃), 7.15 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.45–8.70 (m; 10H, Benzol- und Chinolin-H).
10b^a	1275, 1245 1145	1025, 1005, 955	δ = 2.33 (s; 6H, CH ₃), 7.15 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.30–7.70 (m; 6H, Benzol- und Pyridin-H), 8.80 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-2- u. C-6-Pyridin-H).
10c	1255, 1240 1150	1025, 1005, 955	δ = 7.30–7.85 (m; 10H, Benzol- und Pyridin-H), 8.85 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-2- u. C-6-Pyridin-H).
10d	1250, 1140	1020, 1005, 995	δ = 3.80 ((s; 6H, O—CH ₃), 6.90 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.50–7.85 (m; 6H, Benzol- und Pyridin-H), 8.80 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-2- u. C-6-Pyridin-H).
8a	1310, 1290 1145	980, 915	δ = 7.20–8.40 (m; 13H, Benzol- und Pyridin-H), 8.65 (d, <i>J</i> = 4 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
8b	1285, 1145	970, 925	δ = 2.30 (s; 6H, CH ₃), 7.15 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.50–8.15 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.65 (d, <i>J</i> = 4 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
11b	1310, 1140	1005, 960, 915	δ = 2.35 (s; 6H, CH ₃), 7.15 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.45–7.61 (m; 6H, Benzol- und Pyridin-H), 8.67 (breit, 2H, C-2- und C-6-Pyridin-H).

^a ¹⁵N{¹H}NMR-Spektrum: 0.8 M in [D₆] DMSO, 10 mm Rohr, DEPT-Methode (²*J*_{NH} = 9 Hz); externer Standard Nitromethan; δ = -61.5 (Pyridin-N).

Ölpumpenvakuum über Kieselgel. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen- und Spektraldaten stehen in den Tabellen VII und VIII.

N,N'-Bis(phenylsulfonyl)-4-pyridinsulfonamid **15**. Die Lösung von 0.005 mol Natrium-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-(4-pyridyl)sulfodiimidat **10b**, **10c** oder **10d** in 50 ml destilliertem Wasser wird mit 5proz. Schwefelsäure angesäuert. Ausgefallenes **15** wird abfiltriert, mit 120 ml destilliertem Wasser, danach mit 40 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum über Kieselgel bei 60°C getrocknet. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen- und Spektraldaten stehen in den Tabellen VII und VIII.

S-Methoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-(2-pyridyl)sulfimide **16b–16d**. Man kühlt die Lösung von 0.015 mol Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamid **1** in 80 ml trockenem Methanol auf 0°C ab und gibt unter Rühren tropfenweise die Lösung von 0.01 mol 2-Thiopyridon (**2**) in 40 ml trockenem Chloroform zu. Es wird 2 h ohne Kühlung weitergerührt. Ausgefallenes Kochsalz wird abgesaugt. Zum Filtrat werden 5 g Kieselgel gegeben, das Lösungsmittel wird bei 30°C Badtemperatur abdestilliert, der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Essigester 2:1 chromatographiert. *N*-(2-Pyridylthio)amid **5**, *S*-Methoxy-*S*-(2-pyridyl)sulfimid **16**, 2,2'-Dipyridyldisulfid und das zu **1** gehörige Sulfonamid werden eluiert. Nach dem Abdestillieren des Elutionsmittels kristallisiert man aus den in Tabelle IX genannten Lösungsmitteln um. Weitere Angaben stehen in Tabelle IX und X.

Downloaded At: 11:56 11 September 2011

TABELLE VII

Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysendaten der *N,N'*-Bis(phenyl sulfonyl)pyridinsulfonamide **14**, **15**

14 , 15	Name	Ausbeute (%)	Zers.-P. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	Analysendaten			
					C	H	N	S
14b	<i>N,N'</i> -Bistosyl-2-pyridinsulfon- amidin	53	115	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₄ S ₃ (449.6)	Ber. 50.76 Gef. 50.84	4.26 4.57	9.35 9.28	21.4 21.3
14d	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -methoxyphenylsulfo- nyl)-2-pyridinsulfonamidin	33	121–122	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₆ S ₃ (481.6)	Ber. 47.39 Gef. 47.26	3.98 3.96	8.73 8.75	19.9 20.2
15b	<i>N,N'</i> -Bistosyl-4-pyridinsulfon- amidin	66	155	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₄ S ₃ (449.6)	Ber. 50.76 Gef. 50.86	4.26 4.48	9.35 9.59	21.4 21.7
15c	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -chlorphenylsulfonyl)- 4-pyridinsulfonamidin	71	125–127	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₄ S ₃ 0.5H ₂ O(499.4) ^a	Ber. 40.89 Gef. 40.98	2.83 2.87	8.41 8.49	19.2 19.2
15d	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -methoxyphenylsulfonyl)- 4-pyridinsulfonamidin	87	142	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₆ S ₃ (481.6)	Ber. 47.39 Gef. 47.49	3.98 3.95	8.73 8.80	19.9 19.8

^a Ber.: Cl, 14.20, Gef.: Cl, 14.01.

TABELLE VIII

Spektroskopische Daten der *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)pyridinsulfonamide **14**, **15**

14 , 15	IR [cm ⁻¹]	N—S—N	¹ H-NMR
	SO ₂ -Bereich		Lösungsmittel: [D ₆] DMSO
14b ^a	1315, 1170, 1145	1020, 990, 970	δ = 2.33 (s; 6H, C—CH ₃), 7.15 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.45–7.75 (m; 5H, Benzol- und Pyridin-H), 7.95–8.15 (m; 2H, Pyridin-H), 8.60 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H), NH nicht sichtbar.
14d	1315, 1165, 1140	1020, 995, 985	δ = 3.80 (s; 6H, O—CH ₃), 6.95 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.50–7.85 (m; 5H, Benzol- und Pyridin-H), 7.95–8.20 (m; 2H, Pyridin-H), 8.65 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H), NH nicht sichtbar.
15b ^b	1275, 1255, 1140	1025, 1000, 965	δ = 2.35 (s; 6H, CH ₃), 5.29 (breit, 1H, NH), 7.20 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 2H, Benzol-H), 7.60 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 8.15 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz; 2H, C-3- u. C-5-Pyridin-H), 8.95 (breit, 2H, C-2- u. C-6-Pyridin-H). ^c δ = 2.51 (s; 6H, CH ₃), 7.40 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.79 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 8.73 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-3- u. C-5-Pyridinium-H), 9.20 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-2- u. C-6-Pyridinium-H).
15c	1285, 1260, 1145 1130	1030, 1005, 960	δ = 4.75 (breit, 1H, NH), 7.37 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.56 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.84 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz; 4H, C-3- u. C-5-Pyridin-H), 8.85 (breit, 2H, C-2- u. C-6-Pyridin-H). ^c δ = 7.55 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.81 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 8.80 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-3- u. C-5-Pyridinium-H), 9.25 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, C-2- u. C-6-Pyridinium-H).
15d	1265, 1245, 1140	1015, 995, 960	δ = 3.71 (s; 6H, O—CH ₃), 5.79 (breit, 1H, NH), 6.79 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.47 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.94 (d, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, Pyridin-H), 8.87 (breit, 2H, C-2- u. C-6-Pyridin-H).

^a ¹³C-NMR ([D₆] DMSO): δ = 20.9 (C—CH₃), 121.2 (Pyridin C-5), 126.0 (Benzol C-2/C-6), 126.1 (Pyridin C-3), 129.0 (Benzol C-3/C-5), 138.9 (Pyridin C-4), 140.5 (Benzol C-4), 141.7 (Benzol C-1), 149.8 (Pyridin C-6), 158.8 (Pyridin C-2).

^b ¹³C-NMR ([D₆] DMSO): δ = 20.8 (C—CH₃), 123.0 (Pyridin C-3/C-5), 125.6 (Benzol C-2/C-6), 128.7 (Benzol C-3/C-5), 140.3 (Benzol C-4), 142.2 (Benzol C-1), 144.9 (Pyridin C-2/C-6), 161.4 (Pyridin C-4). Die Aufnahmen der Spektren muß schnell erfolgen, da sich **14b** und **15b** in DMSO zersetzen.

^c Lösungsmittel: [D₁] Trifluoressigsäure.

S-(2-Chinoly)-*S*-methoxy-*N*-tosylsulfimid (**17b**) und *N*-(2-Chinolythio)-*p*-toluolsulfonamid (**6b**). Zur gerührten Suspension von 1.6 g (0.01 mol) 2-Thiochinolon (**3**) in 50 ml trockenem Methanol wird die Lösung von 5.7 g (0.02 mol) Chloramin T (**1b**) in 50 ml trockenem Methanol getropft. Man rührt 6 h bei Raumtemperatur, läßt 2 d bei Raumtemperatur stehen, filtriert (Filtrat 1), nimmt den Feststoff in warmem Toluol auf und stellt die Lösung 1 d in den Kühlschrank. Auskristallisiertes **17b** wird abgesaugt, mit wenig kaltem Toluol gewaschen (Filtrat 2) und im Ölpumpenvakuum über Kieselgel getrocknet. Weitere Angaben stehen in Tabelle IX und X. Man vereinigt die Filtrate 1 und 2, gibt 2 g Kieselgel zu, entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Toluol/Essigester 2:1 als Laufmittel. Es werden eluiert 2,2'-Dichinolydisulfid, **6b**, **17b** und *p*-Toluolsulfonamid.

6b wird aus Essigester umkristallisiert; Ausbeute 0.18 g (5%), Schmp. 170°C (Zers.). IR (KBr): 3000, 2700 (NH), 1330, 1170 cm⁻¹ (SO₂). ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.30 (s; 3H, CH₃), 7.20–8.40 (m; 10H, Benzol- und Chinolin-H); C₁₆H₁₄N₂O₂S₂ (330.4): Ber.: C, 58.16; H, 4.27; N, 8.48; S, 19.41. Gef.: C, 58.24; H, 4.33; N, 8.39; S, 19.30.

Downloaded At: 16:52 19 January 2011

TABELLE IX

Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten der *S*-Alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-(2-pyridyl)sulfimide **16**, **17**, **18**

17, 18	Name	Ausbeute (%)	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Bruttoformel (Molmasse)	Analysendaten		
					C	H	N
	<i>S</i> -Methoxy- <i>S</i> -(2-pyridyl)- <i>N</i> -tosylsulfimid	22	114 (Toluol)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂ (310.4)	Ber. 50.31 Gef. 49.99	4.55 4.59	9.02 8.87
	<i>N</i> -(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -methoxy- <i>S</i> -(2-pyridyl)sulfimid	4	71–72 (Toluol/- Xylol 1 : 1)	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₃ S ₂ (330.8) ^a	Ber. 43.57 Gef. 43.71	3.35 3.40	8.47 8.32
	<i>S</i> -Methoxy- <i>N</i> -(<i>p</i> -methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(2-pyridyl)sulfimid	15	120–121 (Toluol)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂ (326.4)	Ber. 47.84 Gef. 47.93	4.32 4.42	8.58 8.51
	<i>S</i> -(2-Chinolyl)- <i>S</i> -methoxy- <i>N</i> -tosylsulfimid	47	148 (Zers.) (Toluol)	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃ S ₂ (360.5)	Ber. 56.65 Gef. 56.73	4.47 4.45	7.77 7.48
	<i>S</i> -(2-Chinolyl)- <i>S</i> -ethoxy- <i>N</i> -tosylsulfimid	20	103 (Toluol)	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S ₂ (374.5)	Ber. 57.73 Gef. 57.73	4.84 4.78	7.48 7.62

^a Ber.: Cl, 10.72. Gef.: Cl, 10.87.

TABELLE X

Spektroskopische Daten der *S*-Alkoxy-*N*-phenylsulfonyl-*S*-(2-pyridyl)sulfimide **16**, **17**, **18**

16, 17, 18	IR cm ⁻¹	¹ H-NMR
		Lösungsmittel: CDCl ₃
16^a	1320, 1300, 1280, 1150, 1085, 1025, 1010, 990, 945	δ = 2.42 (s; 3H, C—CH ₃), 3.43 (s; 3H, O—CH ₃), 7.20–8.35 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.80 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
16c	1320, 1300, 1280, 1160, 1080, 1025, 1010, 990, 965, 950	δ = 3.48 (s; 3H, O—CH ₃), 7.25–8.35 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.80 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
16d	1310, 1280, 1260, 1140, 1080, 1020, 990, 950	δ = 3.43 (s; 3H, S—OCH ₃), 3.83 (s; 3H, C—OCH ₃), 6.80–8.40 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.80 (d, <i>J</i> = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H).
17b	1300, 1150, 1080, 1020, 1005, 940	δ = 2.40 (s; 3H, C—CH ₃), 3.53 (s; 3H, O—CH ₃), 7.15–8.60 (m; 10H, Benzol- und Chinolin-H).
18b	1310, 1300, 1285, 1145, 1085, 1030, 1015, 990	δ = 1.20 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 3H, O—CH ₂ —CH ₃), 2.40 (s; 3H, C—CH ₃), 3.50–4.50 (m; 2H, O—CH ₂ —CH ₃), 7.20–8.60 (m; 10H, Benzol- und Chinolin-H).

^a ¹³C-NMR: (CDCl₃): δ = 21.5 (C—CH₃), 51.7 (O—CH₃), 123.2 (Pyridin C-5), 126.4 (Benzol C-2/C-6), 127.1 (Pyridin C-3), 129.4 (Benzol C-3/C-5), 138.5 (Pyridin C-4), 140.2 (Benzol C-4), 142.7 (Benzol C-1), 150.6 (Pyridin C-6), 155.3 (Pyridin C-2).

S-(2-Chinolyl)-*S*-ethoxy-*N*-tosylsulfimid (**18b**). Darstellung aus 11.3 g (0.04 mol) **1b** in 50 ml trockenem Ethanol, 3.2 g (0.02 mol) **3** in 50 ml trockenem Ethanol entsprechend der Vorschrift für **17b**. Weitere Angaben stehen in den Tabellen IX und X.

S-Methyl-*S*-(2-pyridyl)-*N*-tosylsulfimid (**19b**). Darstellung nach Lit.⁶, ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.4 (C—CH₃), 35.5 (S—CH₃), 121.8 (Pyridin C-5), 125.6 (Pyridin C-3), 126.3 (Benzol C-2/C-4), 129.4 (Benzol C-3/C-5), 138.7 (Pyridin C-4), 141.1 (Benzol C-4), 142.0 (Benzol C-1), 150.0 (Pyridin C-6), 157.2 (Pyridin C-2).

Thermische Zersetzung von S-Methoxy-S-(2-pyridyl)-*N*-tosylsulfimid (**16b**). Darstellung von *S*-Methoxy-*S*-(2-pyridyl)-*N*-tosylsulfoximid (**20b**). 6.0 g (0.02 mol) **16b** werden in einer Sublimationsapparatur 15 min im Ölpumpenvakuum auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man den Rückstand in 15 ml Chloroform auf und chromatographiert an Kieselgel. Mit Toluol/Essigester 2:1 werden **20b**, **5b** und *p*-Toluolsulfonamid eluiert, dann mit Essigester **22b**. Identitätsnachweis von **22b** mit authentischem Präparat nach Lit¹, Fluoreszenz in UV-Licht.

20b wird 2 mal aus Toluol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum bei 60°C über Kieselgel getrocknet. Ausbeute 0.47 g (7%); Schmp. 108°C. IR(KBr): 1365, 1350, 1185, 1170, 1115, 1085, 1070, 845, 835, 810 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.43 (s; 3H, C—CH₃), 3.50 (s; 3H, O—CH₃), 7.20–8.35 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.80 (d, *J* = 5 Hz; 1H, C-6-Pyridin-H). C₁₃H₁₄N₂O₄S₂ (326.4): Ber.: C, 47.84; H, 4.32; N, 8.58; O, 19.61; S, 19.65. Gef.: C, 47.95; H, 4.36; N, 8.56; O, 19.30; S, 19.70.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

REFERENCES

1. F. Boberg, B. Bruchmann, G. Nink und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **44**, 267 (1989).
2. F. Boberg, A. Paetz, B. Bruchmann und A. Garming, *Phosphorus Sulfur* **33**, 99 (1987).
3. B. Bruchmann, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1988.

4. N. Furukawa, F. Takahashi, T. Kawai, K. Kishimoto, S. Ogawa und S. Oae, *Phosphorus Sulfur* **16**, 167 (1983).
5. J. Goerdeler und B. Redies, *Chem. Ber.* **92**, 1 (1959).
6. I. V. Koval', T. G. Oleinik und M. M. Kremlev, *Zh. Org. Khim.* **17**, 565 (1981), *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **17**, 483 (1981).
7. M. M. Kremlev und I. V. Koval', *Zh. Org. Khim.* **5**, 2014 (1969), *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **5**, 1958 (1969).
8. M. M. Kremlev und R. P. Naumenko, *Khim. Tekhnol.* **23**, 31 (1971).
9. G. J. Martin, M. L. Martin und J.-P. Gouesnard in *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Ed.) Band 18, S. 127, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.
10. R. J. S. Beer, A. Hordvik, A. Naylor und D. Wright, *Acta Chem. Scand.* **A35**, 25 (1981).
11. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon und T. Clerc, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Auflage, S. H 275, Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1986; M. Hesse, H. Meier und B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Auflage, S. 105, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1987.
12. Siehe G. Nink, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1987, zu **22b** siehe auch Lit.¹.
13. Lit.³, und zwar S. 145.
14. A. Albert und G. B. Barlin, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2384.