

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 THIOXOHETEROCYLEN MIT N-CHLORAMIDEN II.¹ N-SUBSTITUIERTE 2- ODER 4-THIOPYRIDONE UND NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDE

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

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

To cite this Article Boberg, Friedrich , Bruchmann, Bernd , Nink, Gunter and Garming, Alfons(1989) 'REAKTIONEN VON THIOXOHETEROCYLEN MIT N-CHLORAMIDEN II.¹ N-SUBSTITUIERTE 2- ODER 4-THIOPYRIDONE UND NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 44: 3, 267 – 284

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908040618

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908040618>

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 II.¹ N-SUBSTITUIERTE 2- ODER 4-THIOPYRIDONE UND NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDE

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

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

(Received October 17, 1988; in final form November 21, 1988)

N-Substituted 2- and 4-pyridinethiones **A** react with sodium-N-chlorobenzensulfonamides **1** to *N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylidenesulfimides **B**, *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidates **C** and *N*-pyridylidenebenzenesulfonamides **D**. The constitution of the new pyridiniosulfodiimidates **C** is proved by X-ray crystal structure of one compound **C** and by ¹H-NMR-spectra of all 1-methylpyridinio-compounds **C**, which have a downfield shift for the *N*-methyl- δ -values. Formation, stabilities, IR-, ¹H-NMR-spectra and bond systems of **A-D** are discussed.

N-Substitutierte 2- und 4-Thiopyridone **A** reagieren mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden **1** zu *N*-Phenylsulfonyl-*S*-pyridylidensulfimiden **B**, *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidaten **C** und *N*-Pyridylidenebenzolsulfonamiden **D**. Konstitutionsbeweise für die neuen Pyridiniosulfodiimidate **C** sind die Röntgenstrukturanalyse eines Vertreters und die ¹H-NMR-Spektren der *N*-Methylpyridinioverbindungen **C** mit δ -Werten für die *N*-Methylgruppe bei tiefem Feld. Für **A-D** werden diskutiert Bildungsweisen, Stabilitäten, IR- und ¹H-NMR-Daten, Bindungsverhältnisse.

Key words: Pyridinethiones; sodium *N*-chlorobenzensulfonamides; *N*-phenylsulfonyl-*S*-pyridylidene-sulfimides; *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidates; *N*-pyridylidenebenzenesulfonamides; polarity of sulfur bonds.

2-Thiopyridon reagiert mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden zu *N*-(2-Pyridylthio)benzolsulfonamiden. Die erwarteten tautomeren *N*-Phenylsulfonyl-*S*-(2-pyridylidene)sulfimide (Typ **B** mit H anstelle R¹ am Stickstoff des 2-Pyridylidens-Restes) wurden nicht erhalten.¹ Danach studierten wir Reaktionen von *N*-substituierten 2- und 4-Thiopyridonen (Typ **A**) mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden **1**, bei denen die Voraussetzungen für eine Tautomerie fehien.

In Abhängigkeit von den Einsatzprodukten **A** und **1**, den molaren Verhältnissen von **A** und **1** sowie der Temperatur sind *S*-Pyridylidensulfimide **B**, *S*-Pyridiniosulfodiimide **C** und/oder *N*-Pyridylidensulfonamide **D** die Reaktionsprodukte, die nach dem Allgemeinen Reaktionsschema entstehen. Zu mechanistischen Vorstellungen über die Einzelschritte und zur Nomenklatur wird auf Lit.² verwiesen.

N-PHENYLSULFONYL-*S*-PYRIDYLIDENSULFIMIDE (TYP **B)**

In der Literatur ist die Darstellung von *N*-Phenylsulfonyl-*S*-ylidensulfimiden aus Thioxoheterocyclen^{3,4} und auch aus anderen Thioxoverbindungen⁵ mit Natrium-

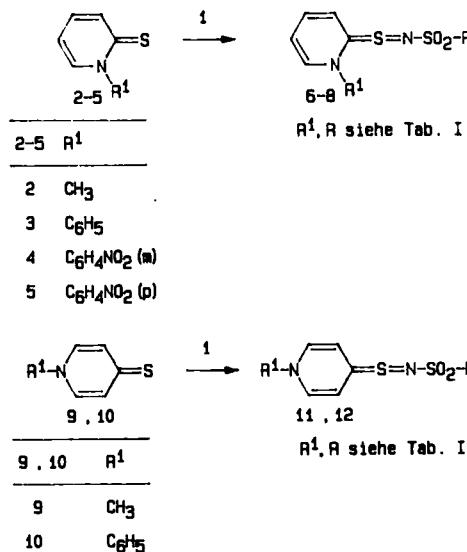
* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

TABELLE I
N-Phenylsulfonyl-*S*-(pyridyliden)sulfimide 6-8, 11, 12

6-8, 11, 12	R ¹	R	Darstellung aus
6a	CH ₃	C ₆ H ₅	2 + 1a
6b	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	2 + 1b
6c	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	2 + 1c
6e	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ (o)	2 + 1e
6f	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	2 + 1f
7d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	3 + 1d
8c	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₄ Cl(p)	5 + 1c
8d	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	5 + 1d
11a	CH ₃	C ₆ H ₅	9 + 1a
11b	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	9 + 1b
11c	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	9 + 1c
11d	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	9 + 1d
12a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	10 + 1a
12c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl(p)	10 + 1c
12d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	10 + 1d

N-chlorbenzolsulfonamiden beschrieben. Am Schwefel des Sulfimid-Systems steht ein heterocyclicscher, ein carbocyclicscher oder ein nichtcyclischer Ylid-Rest.³⁻⁵

Zur Darstellung der *S*-(2-Pyridyliden)sulfimide 6-8 und der *S*-(4-Pyridyliden)sulfimide 11, 12 werden äquimolare Mengen der *N*-substituierten 2-Thiopyridone 2, 3, 5 oder 4-Thiopyridone 9, 10 und der Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide 1 in Ethanol/Chloroform (1:1) umgesetzt. Die rein dargestellten *S*-Pyridylidensulfimide stehen in Tabelle I.



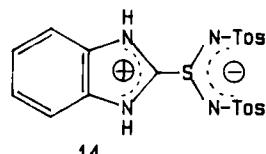
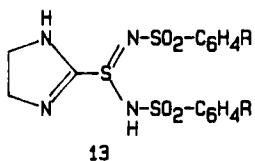
Bei gleichen Reaktionsbedingungen liefert das 1-(*m*-Nitrophenyl)-2-thiopyridon (4) mit den Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden 1a-1d, 1f gelbe Schmieren, die die entsprechenden *S*-Pyridylidensulfimide enthalten. Beweise sind DC- und IR-Befunde sowie die Entschwefelung zu den entsprechenden *N*-Pyridylidenbenzolsulfonamiden (siehe unten). Die geringe Stabilität der *S*-[1-

(*m*-Nitrophenyl)-2-pyridyliden]sulfimide erklärt die negativen Versuche zu ihrer Reindarstellung.

Die Stabilität der *N*-Phenylsulfonyl-*S*-pyridylidensulfimide ist abhängig vom Pyridylidenrest: Verbindungen mit dem 4-Pyridyliden-Rest sind stabiler als solche mit dem 2-Pyridyliden-Rest, wobei die *N*-Methylverbindungen jeweils stabiler als die *N*-Phenylverbindungen sind. In Lösung ist die Stabilität der *S*-Pyridylidensulfimide **6–8**, **11**, **12** auch vom Lösungsmittel abhängig. Polare Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, Pyridin, DMSO) beschleunigen die Zersetzung, die in Abhängigkeit vom Rest R¹ auch schon bei Raumtemperatur eintritt.

N,N'-BIS(PHENYLSULFONYL)-S-PYRIDINIOSULFODIIMIDATE (TYP C)

Kremlev und Naumenko⁶ synthetisierten aus dem Natriumsalz des 4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-thiols und *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamiden "Sulfinamidine" **13**, deren Struktur nicht bewiesen ist. Nach Beer und Mitarbeitern⁷ hat das Reaktionsprodukt aus 1H-Benzimidazol-2-thiol und Chloramin T nach einer Röntgenstrukturanalyse die dipolare Sulfodiimidat-Struktur **14**. Damit wird eine zu **13** analoge nichtpolare Struktur ausgeschlossen.

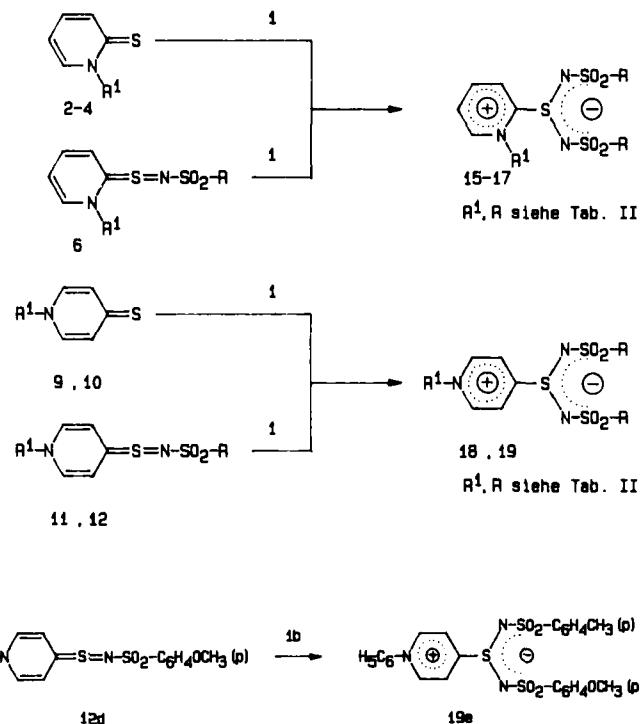


N,N'-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimide **15–19** werden erhalten aus 2-Thiopyridonen **2–4**, 4-Thiopyridonen **9**, **10** oder Sulfimiden **6**, **11**, **12** mit

TABELLE II
N,N'-Pic(phenylsulfonyl)-S-pyridiniosulfodiimidate 15-19

15-19	R ¹	R	Darstellung aus
15a	CH ₃	C ₆ H ₅	2 + 1a
15b	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	2 + 1b
15c	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	2 + 1c
15e	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ (o)	2 + 1e
15f	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	2 + 1f oder 6f + 1f
16c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl(p)	3 + 1c
17b	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	4 + 1b
18a	CH ₃	C ₆ H ₅	9 + 1a oder 11a + 1a
18b	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	9 + 1b oder 11b + 1b
18c	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	9 + 1c oder 11c + 1c
19a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	12a + 1a
19b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	10 + 1b
19c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl(p)	12c + 1c
19d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	10 + 1d oder 12d + 1d

Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden **1** im molaren Verhältnis 1:2 und höher. Die dargestellten Verbindungen stehen in Tabelle II. **19e** ist ein Beispiel für ein S-Pyridiniosulfodiimidat mit verschiedenen Phenylsulfonyl-Resten.



Die 4-Pyridiniosulfodiimide **19a** und **19c** werden aus den Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden **1a** und **1c** und den S-(4-Pyridyliden)sulfimiden **12a** und **12c** rein dargestellt. Dagegen liefern **1a** und **1c** mit 1-Phenyl-4-thiopyridon (**10**) schwer trennbare Gemische der entsprechenden S-Pyridiniosulfodiimide (**19a** bzw. **19c**) und S-Pyridylidensulfimide (**12a** bzw. **12c**). Rückreaktion der S-Pyridiniosulfodiimide (Typ C) mit den Thiopyridonen (Typ A) zu S-Pyridylidensulfimiden (Typ B) erklärt den Befund. Mit der Reaktion des S-Pyridiniosulfodiimidats **18b** und dem Thiopyridon **9** zum S-Pyridylidensulfimid **11b** wird diese Vorstellung bestätigt.

Die Stabilität der *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-S-pyridiniosulfodiimide hängt von den Pyridinsystemen am Schwefel ab; es gelten die bei den *N*-Phenylsulfonyl-S-pyridylidensulfimiden genannten Abstufungen.

N-PYRIDYLIDENBENZOLSULFONAMIDE (TYP D)

Nach Literaturangaben werden *N*-Ylidbenzolsulfonamide mit heterocyclischen Ylidresten dargestellt aus 1-Methylpyrrolidon und *N*-(Hexafluor-2-propyliden)-benzolsulfonamid,⁸ aus Xanthonhydrazon und Chloramin T,⁹ aus 3-Chlor-1,2-dithioliumchloriden und *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamiden,¹⁰ aus Thioxohetero-

cyclen und Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden,¹¹ *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamiden¹²⁻¹⁴ oder Phenylsulfonylaziden,¹⁵ aus 1-Methyldihydro- oder 1-Methyltetrahydropyridin und Phenylsulfonylazid,^{16,17} durch Entschwefelung von *N*-Phenylsulfonyl-*S*-ylidensulfimiden.³⁻⁵ Bei den beschriebenen Verbindungen steht am Stickstoff des Benzolsulfonamid-Systems ein 1-Methylpyrrolidin-2-yilden-,⁸ ein Xanthyliden-,^{9,11,15} ein 1-Methyl-2-piperidyliden-,^{16,17} ein Dithiol-3-yilden-,^{10,12-14} ein Benzo-1,2-dithiol-3-yilden-³ oder ein 3,1-Benzothiazin-4-yilden-⁴ Rest.

N-(2-Pyridyliden)- und *N*-(4-Pyridyliden)benzolsulfonamide **20-25** entstehen aus *S*-Pyridylidensulfimiden **6-8**, **11**, **12** oder *S*-Pyridiniosulfodiimidaten **15-19** durch thermische Zersetzung. Bei den besprochenen Umsetzungen der Thiopyridone mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden fallen die *N*-Pyridylidenbenzolsulfonamide in unterschiedlichen Ausbeuten an, in Abhängigkeit von der Stabilität der *S*-Pyridylidensulfimide sowie der *S*-Pyridiniosulfodiimidate und damit auch von der Reaktionstemperatur. Einzelheiten zu den dargestellten *N*-Pyridylidenbenzolsulfonamiden stehen in Tabelle III.

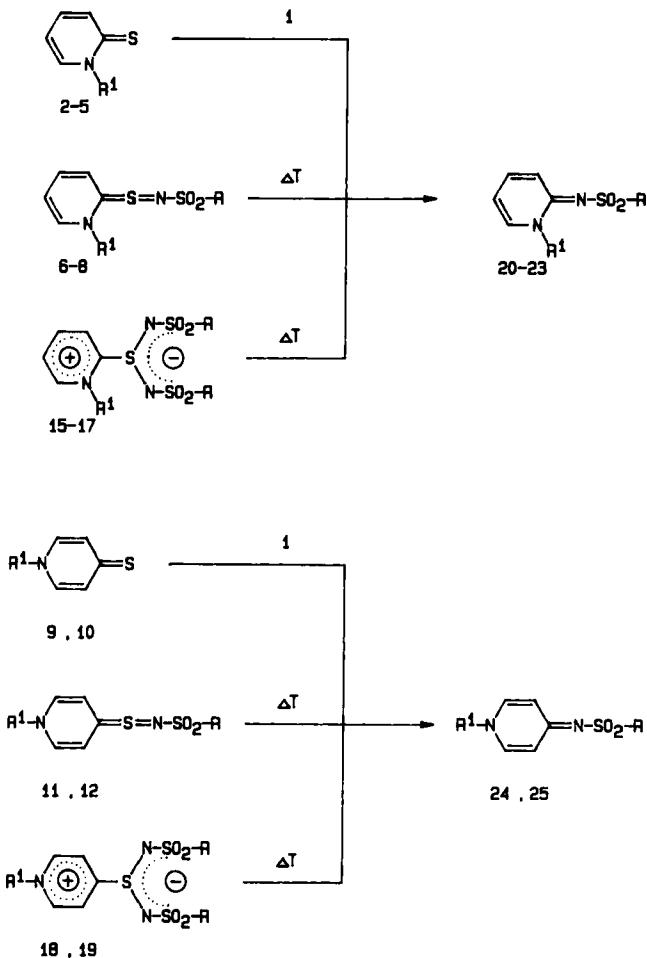


TABELLE III
N-Pyridylenbenzolsulfonamide 20–25

20–25	R ¹	R	Darstellung aus
20a	CH ₃	C ₆ H ₅	6a
20b	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	6b
20c	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	6c
20d	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	2 + 1d
20e	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ (o)	6e
20f	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	6f
20g	CH ₃	2-Naphthyl	2 + 1g
21a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3 + 1a
21b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	3 + 1b
21c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl(p)	16c
21d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	7d
21f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	3 + 1f
22a	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	C ₆ H ₅	4 + 1a
22b	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	17b
22c	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	C ₆ H ₄ Cl(p)	4 + 1c
22d	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	4 + 1d
22f	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	4 + 1f
23a	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₅	5 + 1a
23b	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	5 + 1b
23c	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₄ Cl(p)	8c
23d	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	8d
23f	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	5 + 1f
24a	CH ₃	C ₆ H ₅	11a oder 18a
24b	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	11b oder 18b
24c	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	11c oder 18c
24d	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	11d
25a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	12a oder 19a
25b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	19b oder 19e
25c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl(p)	12c oder 19c
25d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	12d, 19d oder 19e

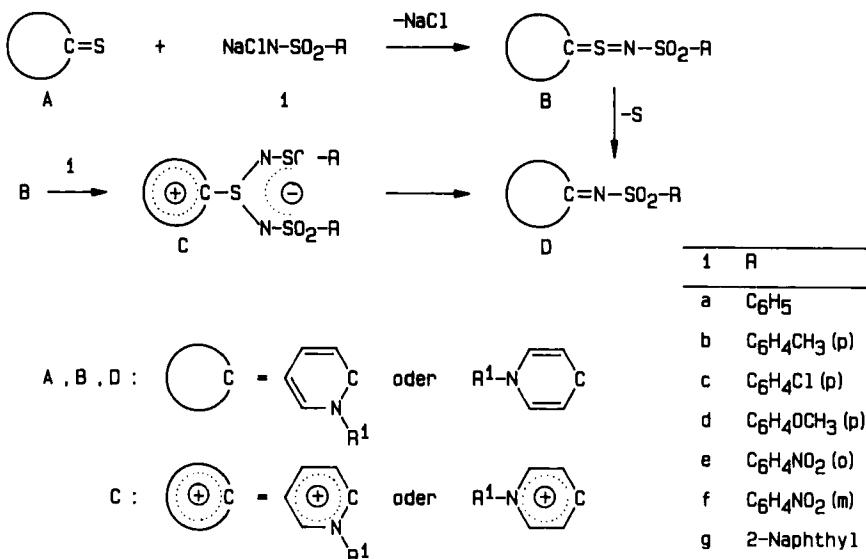


ABBILDUNG 1 Allgemeines Reaktionsschema für Reaktionsprodukte aus Thiopyridonen A und Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden 1.

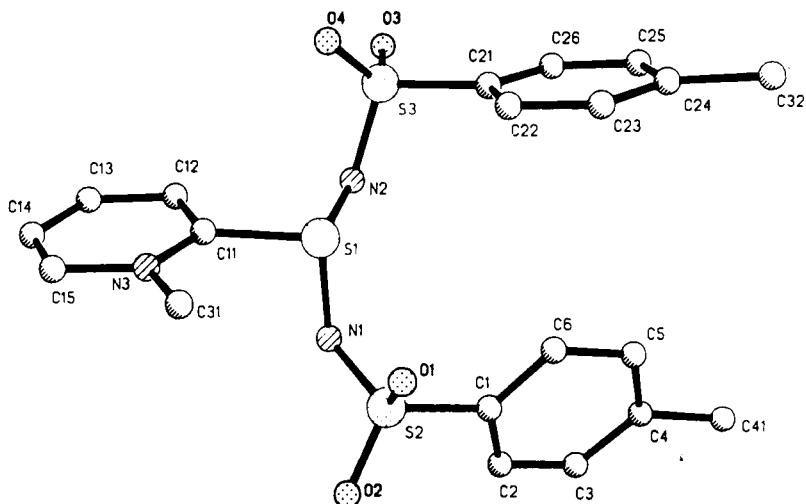


ABBILDUNG 2 Struktur von *N,N'*-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-*S*-(1-methyl-2-pyridinio)sulfodiimidat (**15b**) im Kristall.

KONSTITUTIONSBEWEISE

Konstitutionsbeweise für die in den Tabellen I–III genannten *S*-Pyridylidensulfimide, *S*-Pyridiniosulfodiimide und *N*-Pyridylidensulfonamide sind die in dem Allgemeinen Schema (Abb. 1) zusammengestellten Bildungsweisen, die Elementaranalysen, ¹H-NMR- und IR-Spektren, die ¹³C-NMR-Spektren der *S*-Pyridylidensulfimide **6b**, **11b**, der *S*-Pyridiniosulfodiimide **15b**, **18b**, des *N*-Pyridylidensulfonamids **20b** und die Röntgenstrukturanalyse des *S*-Pyridiniosulfodiimidats **15b** (Abb. 2 und 3).

Bereiche für charakteristische IR-Banden und deren Zuordnung stehen in Tabelle IV, die auch Literaturhinweise für entsprechende IR-Daten von Verbindungen mit den genannten Strukturelementen bringt. Ein charakteristischer IR-Befund für die *S*-Pyridiniosulfodiimide **15–19** ist das Auftreten von 3 starken Banden im Bereich 940–1065 cm^{−1}.

Die Röntgenstrukturanalyse von **15b** und spezielle ¹H-NMR-Daten werden im folgenden diskutiert.

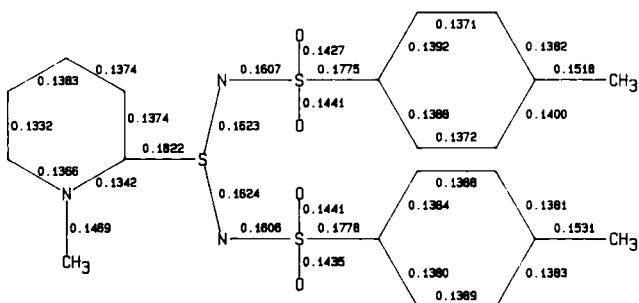


TABELLE IV

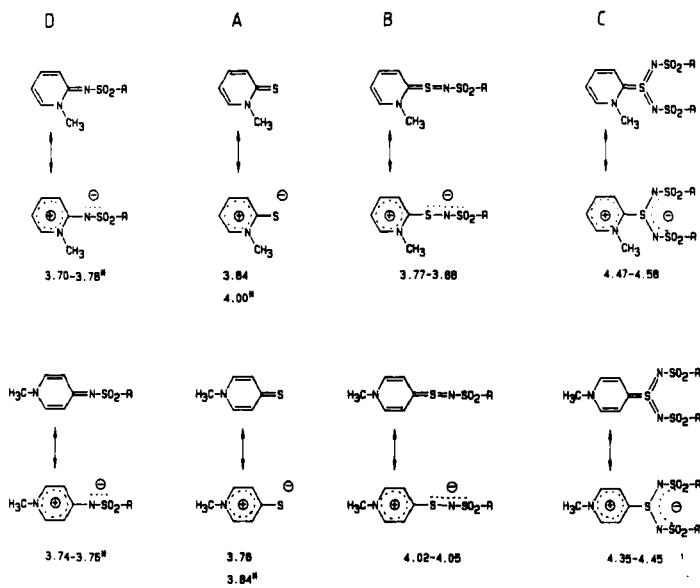
IR-Bereiche für charakteristische Banden [cm^{-1}], Literaturhinweise beziehen sich auf Vergleichssubstanzen

Verbindungen (Typ)	SO_2	$\text{S}=\text{N}$	$\text{S}-(\text{N}-)_2$	Lit.
<i>S</i> -(2-Pyridyliden)sulfimide 6–8 (B)	1250–1270 1110–1140	905–960		4, 18, 19
<i>S</i> -(4-Pyridyliden)sulfimide 11, 12 (B)	1245–1250 1125–1130	935–945		4, 18, 19
<i>S</i> -(2-Pyridinio)sulfodiimidate 15–17 (C)	1270–1290 1135–1150		950–1065*	20
<i>S</i> -(4-Pyridinio)sulfodiimidate 18, 19 (C)	1260–1275 1140–1145		940–1025*	20
<i>N</i> -(2-Pyridyliden)benzolsulfonamide 20–23 (D)	1340–1360 1110–1150			3, 19
<i>N</i> -(4-Pyridyliden)benzolsulfonamide 24, 25 (D)	1350–1370 1125–1140			3, 19

* Drei starke Banden.

BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Verbindungen vom Typ **A–D** (Abb. 1) sind mesomere Systeme, die mit einer nichtpolaren Grenzstruktur und mehreren polaren Grenzstrukturen beschrieben werden (Abb. 4). Rückschlüsse auf die relativen Gewichte der polaren Strukturen werden gezogen aus Bindungslängen und Bindungswinkeln des Pyridiniosulfodiimidats **15b** und der Lage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals für die *N*-Methylgruppe aller Verbindungen.



R siehe Tab. I–III

ABBILDUNG 4 Grenzstrukturen und $^1\text{H-NMR}$ -Bereiche für *N*-Methylprotonen (δ -Werte) der Verbindungen vom Typ **A–D**; Lösungsmittel: $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, mit * CDCl_3 .

Die Bindungslängen des *N*-Methylpyridiniosulfodiimidats **15b** stehen in Abbildung 3. Die Bindungslängen für das C—S(NSO₂)₂-System von **15b** sind in Tabelle V den Bindungslängen von Vergleichsverbindungen gegenübergestellt. Die Bindungslängen für das C—S(NSO₂)₂-System des *S*-Pyridiniosulfodiimidats **15b** stimmen mit den Angaben von Beer und Mitarbeitern⁷ für das entsprechende System des *S*-Benzimidazoliniosulfodiimidats **14** überein. Unter Hinzuziehung der Werte von anderen Vergleichsverbindungen kommen wir für **15b** zu folgenden Bindungsverhältnissen.

Nach dem Diagramm von Abrahams²¹ über den Zusammenhang zwischen C-S-Bindungslänge und Doppelbindungscharakter ist die C11—S1-Bindung zwischen dem Pyridino- und dem Sulfodiimidat-System eine Einfachbindung. Die Längen für die vier Schwefel-Stickstoff-Bindungen (S2—N1—S1—N2—S3 in Abb. 2) liegen zwischen Literaturwerten²²⁻²⁵ für Einfach- und Doppelbindungen. Damit schließen wir auf die dipolare Struktur, die durch die Bindungswinkel am Schwefel bestätigt wird. Die Bindungswinkel betragen für C11—S1—N2 100.4° für C11—S1—N1 95.8° und für N2—S1—N1 104.4°. Zu den anderen Bindungswinkeln von **15b** wird auf Lit.²⁶ verwiesen. Die genannten Bindungswinkel schließen ein planares System aus. Die nichtpolare Grenzstruktur hat damit wenig Gewicht; die Bindungsverhältnisse am Schwefel des Sulfodiimidat-Systems sind mit den Verhältnissen beim Schwefeltrioxid²⁷ nicht vergleichbar.

Eine weitere Bestätigung der dipolaren Struktur **15b** ist das ¹H-NMR-Signal für die *N*-Methylgruppe, dessen Lage bei relativ tiefem Feld (Abb. 4) auf Entschirmung durch das positive Pyridinium-System zurückgeführt wird. Dazu wird die bekannte Tieffeldverschiebung für *N*-Methylammonium-Verbindungen gegenüber entsprechenden *N*-Methylaminen angeführt, für die Verschiebungen von 0.5-1 δ-Einheiten genannt werden.²⁸ Zum Beispiel beträgt der *N*-Methyl-δ-Wert für das *N,N,N*-Trimethylanilinium-Ion 3.72, für *N,N*-Dimethylanilin dagegen 2.85.²⁹ Das charakteristische Signal bei tiefem Feld zeigen alle Verbindungen des Allgemeinen Schemas (Abb. 1), bei denen am Pyridin-Stickstoff eine Methyl-

TABELLE V

Bindungslängen [nm] für das System C—S(NSO₂)₂ des *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidats **15b** und von Vergleichssubstanzen.

Verbindung	C—S	C=S	SO ₂ =N	SO ₂ —N	S=N	Lit.
15b	0.1822		0.1606 0.1607		0.1623 0.1624	
14	0.1795		0.1605 0.1639		0.1609 0.1609	7
S=C=S		0.156				21
C ₆ H ₅ —S—C ₆ H ₅	0.175					21
[(<i>p</i>)CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ = NCl] ⁻ Na ⁺			0.1590			22
C ₆ H ₅ —SO ₂ —N=SCl ₂				0.1740	0.1560	23

gruppe steht. Abbildung 4 nennt die Bereiche für die δ -Werte der *N*-Methylverbindungen aus den Tabellen I–III, außerdem sind die δ -Werte von 1-Methyl-2-thiopyridon und 1-Methyl-4-thiopyridon mit aufgenommen. Mit den δ -Werten aus Abbildung 3 kommen wir zu einer Abschätzung der Gewichte der dipolaren mesomeren Grenzstrukturen mit folgender Konzeption. Ein größeres Gewicht der dipolaren Grenzstruktur entspricht einem positiveren Pyridin-System, das eine größere Entschirmung und damit eine größere Tieffeldverschiebung für das *N*-Methyl-Signal bewirkt. Danach sind die *S*-Pyridiniosulfodiimide (Typ C) die polarsten Verbindungen. Die Systeme A, B und D werden vereinfacht mit nichtpolaren Formeln beschrieben; im Gegensatz dazu beschreibt die dipolare Formel das System C.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chloroform bzw. Ethanol werden durch zweitägiges Stehenlassen über entwässertem Molekularsieb 4 Å bzw. 3 Å getrocknet. Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer im Vakuum auf dem Wasserbad entfernt. Schmelzpunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Säulenchromatographie: 2.0 × 100 cm Säule; Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm der Fa. Merck, Darmstadt. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey und Nagel, Düren; DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ und DC-Alufolien Aluminiumoxid F₂₅₄ neutral der Fa. Merck, Darmstadt, UV-Lampe Min UVIS der Fa. Desaga, Heidelberg. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller, Göttingen. IR-Spektren: PYE UNICAM Infrared Spectrophotometer SP 3-200, KBr-Preßlinge mit 1–4 mg Substanz pro 200–300 mg KBr. NMR-Spektren: NMR-Spektrometer Varian EM 360A und FT-NMR-Spektrometer Varian XL 200. Die Lösungsmittel stehen bei den Verbindungen, innerer Standard ist Tetramethylsilan. Röntgenstrukturanalyse: Nicolet R3m/V Vierkreisdiffraktometer mit Mo K α -Strahlung und Graphit-Monochromator, Strukturlösung, -verfeinerung und -darstellung erfolgten mit dem SHEL-XTL PLUS-Programm auf einem Mikro VAX II Rechner, weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse siehe Lit.²⁶

Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide 1. Die Darstellung erfolgt aus den *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamiden nach der Arbeitsvorschrift in Lit.¹

Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamid (1a). Ausbeute 65%; Zers.-P. 175–180°C (Lit.³⁰ 180–185°C); aktives Chlor 90%.

Natrium-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid (Chloramin T, 1b). Präparat der Fa. Merck, Darmstadt.

Natrium-*N,p*-dichlorbenzolsulfonamid (1c). Siehe Lit.¹

Natrium-*N*-chlor-*p*-methoxybenzolsulfonamid (1d). Siehe Lit.¹

Natrium-*N*-chlor-*o*-nitrobenzolsulfonamid (1e). Ausbeute 60%; Zers.-P. 125°C (Lit.^{31,32} keine Angabe); aktives Chlor 45%.

Natrium-*N*-chlor-*m*-nitrobenzolsulfonamid (1f). Ausbeute 90%; Zers.-P. 185°C (Lit.³⁰ 175°C); aktives Chlor 85%.

Natrium-*N*-chlor-2-naphthalinsulfonamid (1g). Ausbeute 80%; Zers.-P. 180°C (Lit.³³ 180°C); aktives Chlor 75%.

Thiopyridone 2–5, 9, 10.

1-Methyl-2-thiopyridon (2). Darstellung nach Lit.³⁴ Ausbeute 44%; Schmp. 87°C (Lit.³⁴ 89–90°C).

1-Phenyl-2-thiopyridon (3). Darstellung nach Lit.³⁵ Ausbeute 28%; Schmp. 103°C (Lit.³⁵ 102–104°C).

1-(*m*-Nitrophenyl)-2-thiopyridon (4). Darstellung nach Lit.³⁶ Ausbeute 57%; Schmp. 174°C (Lit.³⁶ 171–175°C).

1-(*p*-Nitrophenyl)-2-thiopyridon (5). Darstellung nach Lit.³⁶ Ausbeute 55%; Schmp. 148°C (Lit.³⁶ 148–151°C).

1-Methyl-4-thiopyridon (9). Man erhitzt die Lösung von 5.5 g (0.02 mol) 4-Chlor-1-methyl-pyridiniumiodid³⁷ und 9.5 g (0.04 mol) Natriumsulfid. 9H₂O (Präparat der Fa. Ega, Steinheim) in 80 ml Ethanol 6 h bei 60°C, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und extrahiert den Rückstand 4mal mit 50 ml heißem Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingeengt und an Kieselgel mit Ethanol/Essigester 1:4 als Laufmittel chromatographiert. **9** wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 2.5 g (60%); Schmp. 169°C (Lit.³⁸ 150–152°C, Lit.³⁹ 162°C, Lit.⁴⁰ 161–163°C).

1-Phenyl-4-thiopyridon (10). 8.6 g (0.05 mol) 1-Phenyl-4-pyridon⁴¹ und 22.2 g (0.05 mol) P₄S₁₀, im Mörser homogenisiert, werden auf 180°C erhitzt. Nach 2 h lässt man abkühlen, gibt zum Rückstand 250 ml 4N Natronlauge und verreibt die Mischung. Nach Beendigung der Gasentwicklung saugt man ab und extrahiert das Filtrat 4mal mit 50 ml Chloroform. Der Filterrückstand wird 3mal mit 100 ml heißem Chloroform extrahiert. Man trocknet die vereinigten Chloroformextrakte über Calciumchlorid, filtriert, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel. **10** wird aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 7.6 g (81%); Schmp. 155°C. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.30 (d, J = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 7.50–7.78 (m; 5H, Phenyl-H), 7.95 (d, J = 7 Hz; 2H, Pyridin-H). C₁₁H₉NS (187.3): Ber.: C, 70.55; H, 4.84; N, 7.48. Gef.: C, 70.57; H, 5.10; N, 7.51.

N-Phenylsulfonyl-S-(1-methyl-2-pyridyliden)sulfimide 6a–6c, 6e, 6f. Die Lösung von 0.01 mol Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamid **1** in 50 ml trockenem Ethanol lässt man zur gerührten, –20°C kalten Lösung von 0.01 mol 1-Methyl-2-thiopyridon (**2**) in 40 ml trockenem Chloroform tropfen. Danach wird 4 h bei –20°C weitergerührt. Man saugt das ausgefallene Kochsalz ab, engt das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 30°C Wasserbadtemperatur auf 50 ml ein, lässt das *S*-Pyridylidensulfimid **6** über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren, saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen und Spektraldaten stehen in den Tabellen VI und VII.

N-Phenylsulfonyl-S-pyridylidensulfimid 7, 8, 11, 12. Man tropft zur auf –5 bis 0°C abgekühlten Lösung von 0.005 mol Thiopyridon in 50 ml trockenem Chloroform die Suspension von 0.0055 mol Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamid **1** in 50 ml trockenem Ethanol. Nach beendeter Zugabe wird 1.5 h bei 0°C weitergerührt und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 30°C Wasserbadtemperatur auf 30 ml eingeengt. Die Reaktionslösung bzw. Reaktionsmischung bleibt über Nacht bei –30°C stehen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser (ca. 50 ml), bis die AgCl-Fällung mit Silbernitrat im Waschwasser ausbleibt, danach mit 20 ml Methanol und trocknet im Vakuum über Blaugel. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen- und Spektraldaten stehen in den Tabellen VI und VII.

S-(1-Methyl-4-pyridyliden)-N-(*p*-tolylsulfonyl)sulfimid (11b**) aus S-(1-Methyl-4-pyridinio)-N,N'-bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfodiimidat (**18b**) und 1-Methyl-4-thiopyridon (**9**).** Man gibt zur gerührten Suspension von 0.93 g (0.002 mol) **18b** in 50 ml trockenem Ethanol 0.75 g (0.006 mol) **9** und röhrt 2 h bei Zimmertemperatur. Aus der Suspension ist eine schwach getrübte gelbe Lösung entstanden, die filtriert wird. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 30°C Wasserbadtemperatur, gibt zum ölichen Rückstand 10 ml Methanol und lässt über Nacht bei –30°C stehen. Ausgefallenes **11b** wird abgesaugt, mit 10 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum über Blaugel getrocknet. Ausbeute 0.06 g (10%), weitere Angaben stehen in den Tabellen VI und VII.

¹³C-NMR-Daten. **6b:** ([D₆]DMSO): δ = 20.7 (C—CH₃), 43.2 (N—CH₃), 118.9 (Pyridin C-5), 122.3 (Pyridin C-3), 126.1 (Benzol C-2/C-6), 128.6 (Benzol C-3/C-5), 140.0 (Pyridin C-4), 140.0† (Benzol C-1), 142.5† (Benzol C-4), 144.6 (Pyridin C-6), 171.9† (Pyridin C-2).

11b: ([D₆]DMSO): δ = 20.8 (C—CH₃), 45.4 (N—CH₃), 117.5 (Pyridin C-3/C-5), 126.0 (Benzol C-2/C-6), 128.5 (Benzol C-3/C-5), 139.5† (Benzol C-4), 141.1 (Pyridin C-2/C-6), 142.9† (Benzol C-1), 174.0† (Pyridin C-4).

† Nach APT quartäres C.

TABELLE VI

Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysendaten der *N*-Phenylsulfonyl-*S*-pyridylidensulfimide **6–8, 11, 12**
(siehe auch Tabelle I)

6–8 11, 12	Name	Ausbeute(%) Zers.-P. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	Analysendaten				
				C	H	N	S	
6a	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>N</i> -phenylsulfonylsulfimid	86 140	$C_{12}H_{12}N_2O_2S_2$ (280.4)	Ber. Gef.	51.41 51.26	4.31 4.40	9.99 9.74	22.87 22.66
6b	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfimid	79 132	$C_{13}H_{14}N_2O_2S_2$ (294.4)	Ber. Gef.	53.04 52.81	4.79 4.80	9.52 9.50	21.78 21.88
6c	<i>N</i> -(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-methyl-2-pyridyliden)sulfimid	70 143	$C_{12}H_{11}ClN_2O_2S_2$ (314.8) ^b	Ber. Gef.	45.78 45.59	3.52 3.99	8.90 8.70	20.37 20.48
6e	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>N</i> -(<i>o</i> -nitrophenylsulfonyl)sulfimid	61 150	$C_{12}H_{11}N_3O_4S_2$ (325.4)	Ber. Gef.	44.30 44.28	3.41 3.47	12.91 12.96	19.71 19.67
6f	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>N</i> -(<i>m</i> -nitrophenylsulfonyl)sulfimid	90 133	$C_{12}H_{11}N_3O_4S_2$ (325.4)	Ber. Gef.	44.30 44.67	3.41 3.64	12.91 12.67	19.71 19.37
7d	<i>N</i> -(<i>p</i> -Methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-2-pyridyliden)sulfimid	59 129–131	$C_{18}H_{16}N_2O_3S_2$ (372.4)	Ber. Gef.	58.06 58.02	4.33 4.38	7.52 7.53	17.22 17.03
8c	<i>N</i> -(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -[1-(<i>p</i> -nitrophenyl)-2-pyridyliden]-sulfimid	86 163	$C_{17}H_{12}ClN_3O_4S_2$ (421.9)	Ber. Gef.	48.40 48.26	2.87 2.90	9.96 10.00	15.20 15.26
8d	<i>N</i> -(<i>p</i> -Methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -[1-(<i>p</i> -nitrophenyl)-2-pyridyliden]-sulfimid	60 162	$C_{18}H_{15}N_3O_5S_2$ (417.5)	Ber. Gef.	51.79 51.87	3.62 3.69	10.07 10.21	15.36 15.33
11a	<i>S</i> -(1-Methyl-4-pyridyliden)- <i>N</i> -phenylsulfonylsulfimid	91 165	$C_{12}H_{12}N_2O_2S_2$ (280.4)	Ber. Gef.	51.41 51.45	4.31 4.40	9.99 10.12	22.87 23.02
11b	<i>S</i> -(1-Methyl-4-pyridyliden)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfimid	76 167 ^a	$C_{13}H_{14}N_2O_2S_2$ (294.4)	Ber. Gef.	53.04 53.11	4.79 4.90	9.52 9.67	21.78 21.63
11c	<i>N</i> -(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-methyl-4-pyridyliden)sulfimid	79 181	$C_{12}H_{11}ClN_2O_2S_2$ (314.8) ^c	Ber. Gef.	45.78 45.79	3.52 3.61	8.90 8.94	20.37 20.50
11d	<i>N</i> -(<i>p</i> -Methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-methyl-4-pyridyliden)sulfimid	85 ab 156	$C_{13}H_{14}N_2O_3S_2$ (310.4)	Ber. Gef.	50.31 50.32	4.55 4.57	9.03 9.01	20.66 20.61
12a	<i>S</i> -(1-Phenyl-4-pyridyliden)- <i>N</i> -phenylsulfonylsulfimid	71 ab 143	$C_{17}H_{14}N_2O_2S_2$ (342.4)	Ber. Gef.	59.63 59.37	4.12 4.41	8.18 8.24	18.73 18.78
12c	<i>N</i> -(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-4-pyridyliden)sulfimid	62 158	$C_{17}H_{13}ClN_2O_2S_2$ (376.9) ^d	Ber. Gef.	54.18 54.26	3.48 3.45	7.43 7.40	17.02 17.07
12d	<i>N</i> -(<i>p</i> -Methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-4-pyridyliden)sulfimid	80 140–170	$C_{18}H_{16}N_2O_3S_2$ (372.4)	Ber. Gef.	58.06 58.06	4.33 4.74	7.52 7.49	17.22 17.06

^a Aus Ethanol umkristallisiert. ^b Ber.: Cl, 11.26. Gef.: Cl, 11.49. ^c Ber.: Cl, 11.26. Gef.: Cl, 11.11. ^d Ber.: Cl, 9.41, Gef.: Cl, 9.81.

N,N'-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidate **15–19** aus Thiopyridonen **2–4, 9, 10** und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden **1**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man kühlt die Suspension von 0.02 mol Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid **1** in 100 ml trockenem Ethanol auf 0°C ab, tropft unter gutem Rühren 0.005 mol Thiopyridon, gelöst in 100 ml trockenem Chloroform, zu, röhrt noch 1 h und engt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 30°C Wasserbadtemperatur auf die Hälfte ein. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser (ca. 60 ml) gewaschen, bis die AgCl-Fällung mit Silbernitrat im Waschwasser ausbleibt, danach 2 mal mit 10 ml Methanol, und im Vakuum über Blaugel getrocknet. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen- und Spektraldaten stehen in den Tabellen VIII and IX. Besonderheiten für **15f**, **18a–18c**, **15a**, **19a** werden nachfolgend genannt.

S-(1-Methyl-2-pyridinio)-*N,N'*-bis(*m*-nitrophenylsulfonyl)sulfodiimidat (**15f**). Die Reaktionsmischung aus Thiopyridon **2** und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid **1f** wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift. **18b** und **18c** werden aus Methanol umkristallisiert.

S-(1-Methyl-4-pyridinio)-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)sulfodiimidate **18a–18c**. Die Reaktionsmischung aus Thiopyridon **9** und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid **1** wird bei Zimmertemperatur bis zur Entfärbung der überstehenden Lösung (ca. 2–3 h) gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift. **18b** und **18c** werden aus Methanol umkristallisiert.

TABELLE VII
Spektroskopische Daten der *N*-Phenylsulfonyl-S-pyridylidensulfimide **6–8, 11, 12**

6–8 11, 12	IR[cm⁻¹] SO₂	S=N	¹H-NMR Lösungsmittel: [D₆]DMSO
6a	1255, 1130	915	$\delta = 3.81$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.27–8.70 (m; 9H, Benzol- und Pyridin-H).
6b	1255, 1130	922	$\delta = 2.25$ (s; 3H, C—CH ₃), 3.77 (s; 3H, N—CH ₃), 7.00–8.67 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).
6c	1265, 1140	918	$\delta = 3.88$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.28–8.80 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).
6e	1270, 1120	957	$\delta = 3.88$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.30–8.82 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).
6f	1250, 1110	930	$\delta = 3.87$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.30–8.73 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).
7d	1255, 1130	920	$\delta = 3.80$ (s; 3H, O—CH ₃), 6.90 (d, $J = 9$ Hz; 2H, Benzol-H), 7.35–8.70 (m; 11H, Benzol-, N-Phenyl- und Pyridin-H).
8c	1260, 1130	940	$\delta = 7.35$ –8.85 (m; Benzol-, N-Phenyl- und Pyridin-H).
8d	1245, 1130	905	$\delta = 3.72$ (s; 3H, O—CH ₃), 6.90 (d, $J = 9$ Hz; 2H, Benzol-H), 7.35–8.70 (m; 10H, Benzol-, N-Phenyl- und Pyridin-H).
11a	1245, 1130	935	$\delta = 4.02$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.30–7.85 (m; 7H, Benzol- und Pyridin-H), 8.32 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).
11b	1245, 1130	940	$\delta = 2.30$ (s; 3H, C—CH ₃), 4.02 (s; 3H, N—CH ₃), 7.20 (d, $J = 9$ Hz; 2H, Benzol-H), 7.50–7.80 (m; 4H, Benzol- und Pyridin-H), 8.30 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).
11c	1250, 1130	940	$\delta = 4.05$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.35–7.90 (m; 6H, Benzol- und Pyridin-H), 8.40 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).
11d	1250, 1130	935	$\delta = 3.80$ (s; 3H, O—CH ₃), 4.05 (s; 3H, N—CH ₃), 6.95 (d, $J = 9$ Hz; 2H, Benzol-H), 7.55–7.85 (m; 4H, Benzol- und Pyridin-H), 8.32 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).
12a	1250, 1125	945	$\delta = 7.30$ –8.00 (m; 12H, Benzol-, N-Phenyl- und Pyridin-H), 8.68 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).
	1250, 1130	943	$\delta = 7.30$ –8.00 (m; 11H, Benzol-, N-Phenyl- und Pyridin-H), 8.65 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).
12c	1245, 1130	940	$\delta = 3.80$ (s; 3H, O—CH ₃), 7.00 (d, $J = 9$ Hz; 2H, Benzol-H), 7.55–8.05 (m; 9H, Benzol-, N-Phenyl- und Pyridin-H), 8.70 (d, $J = 7$ Hz; 2H, Pyridin-H).

N,N'-Bis(phenylsulfonyl)-S-pyridiniosulfodiimidate 15a und 19a. Die Substanzen sind stark hygroskopisch und zersetzen sich beim Waschen mit Wasser. Die Daten in den Tabellen VIII und IX beziehen sich auf mit Chloroform und Methanol gewaschene und im Ölpumpenvakuum getrocknete Präparate.

N,N'-Bis(phenylsulfonyl)-S-pyridiniosulfodiimidate 15, 18, 19 aus N-Phenylsulfonyl-S-pyridylidensulfimid 6, 11, 12 und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden 1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man kühlt die Suspension von 0.005 mol N-Phenylsulfonyl-S-pyridylidensulfimid in 50 ml trockenem Chloroform auf –5°C ab, tropft unter Rühren 0.015 mol Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid 1, suspendiert in 50 ml trockenem Ethanol, zu und röhrt noch 2 h bei 0°C. Es wird abgesaugt und der Filterkuchen mit Wasser (ca. 60 ml) gewaschen, bis die AgCl-Fällung mit Silbernitrat im Waschwasser ausbleibt. Danach wäscht man 2mal mit 20 ml Methanol, 2mal mit 10 ml Chloroform und trocknet im Vakuum über Blaugel. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen- und Spektraldaten stehen in den Tabellen VIII und IX.

S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N,N'-bis(m-nitrophenylsulfonyl)sulfodiimidat (15f). Die Reaktionsmischung aus S-Pyridylidensulfimid 6f und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid 1f wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift.

N,N'-Bis(p-chlorphenylsulfonyl)-S-(1-methyl-4-pyridinio)sulfodiimidat (18c). Die Reaktionsmischung aus S-Pyridylidensulfimid 11c und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid 1c wird in 50 ml Methanol erhitzt, bis ein Farbumschlag von gelb nach weiß erfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift. 18c wird aus Methanol umkristallisiert.

¹³C-NMR-Daten. **15b:** ([D₆]DMSO): $\delta = 20.8$ (C—CH₃), 46.1 (N—CH₃), 125.2 (Pyridin C-5), 125.6

TABELLE VIII

Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysendaten der *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimide **15–19** (siehe auch Tabelle II)

15–19	Name	Ausbeute(%) Zers.-P. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	Analysendaten				
				C	H	N	S	
15a	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(phenylsulfonyl)sulfodiimidat	60 120	a					
15b	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfodiimidat	84 160–165	$C_{20}H_{21}N_3O_4S_3$ (463.6)	Ber. Gef.	51.82 52.28	4.57 4.87	9.06 9.31	20.75 20.20
15c	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -chlorophenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-methyl-2-pyridinio)sulfodiimidat	81 155–160	$C_{18}H_{15}Cl_2N_3O_4S_3$ (504.4)	Ber. Gef.	42.86 42.59	3.00 3.04	8.33 8.32	19.07 18.96
15e	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(<i>o</i> -nitrophenylsulfonyl)sulfodiimidat	32 190–192	$C_{20}H_{18}N_3O_6S_3$ (566.6) ^b	Ber. Gef.	42.40 42.61	3.20 3.26	14.83 14.66	16.98 16.93
15f	<i>S</i> -(1-Methyl-2-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(<i>m</i> -nitrophenylsulfonyl)sulfodiimidat	34 aus 2 35 aus 6f 174	$C_{18}H_{15}N_3O_6S_3$ (525.6)	Ber. Gef.	41.14 41.37	2.88 2.78	13.33 13.41	18.30 18.17
16c	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -chlorophenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-2-pyridinio)sulfodiimidat	55 169	$C_{23}H_{17}Cl_2N_3O_4S_3$ (566.5) ^c	Ber. Gef.	48.76 48.38	3.02 3.13	7.42 7.61	16.98 16.96
17b	<i>S</i> -[1-(<i>m</i> -Nitrophenyl)-2-pyridinio]- <i>N,N'</i> -bis(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfodiimidat	70 153	$C_{25}H_{22}N_4O_6S_3$ (570.7)	Ber. Gef.	52.62 52.29	3.89 3.96	9.82 9.81	16.86 16.57
18a	<i>S</i> -(1-Methyl-4-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(phenylsulfonyl)sulfodiimidat	45 aus 9 55 aus 11a 156–163	$C_{18}H_{17}N_3O_4S_3$ (435.5)	Ber. Gef.	49.64 49.92	3.93 3.75	9.65 9.94	22.09 22.31
18b	<i>S</i> -(1-Methyl-4-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfodiimidat	68 aus 9 57 aus 11b 152	$C_{20}H_{21}N_3O_4S_3$ (463.6)	Ber. Gef.	51.81 52.11	4.57 4.73	9.06 9.20	20.75 20.51
18c	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -chlorophenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-methyl-4-pyridinio)sulfodiimidat	68 aus 9 56 aus 11c 173	$C_{18}H_{15}Cl_2N_3O_4S_3$ (504.4) ^d	Ber. Gef.	42.86 42.85	3.00 2.82	8.33 8.42	19.07 19.15
19a	<i>S</i> -(1-Phenyl-4-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(phenylsulfonyl)sulfodiimidat	22 ab 196	a					
19b	<i>S</i> -(1-Phenyl-4-pyridinio)- <i>N,N'</i> -bis-(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfodiimidat	22 146–150	$C_{25}H_{23}N_3O_4S_3$ (525.7)	Ber. Gef.	57.12 57.26	4.41 4.34	7.99 7.97	18.30 17.87
19c	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -chlorophenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-4-pyridinio)sulfodiimidat	82 163–166	$C_{23}H_{17}Cl_2N_3O_4S_3$ (566.5) ^e	Ber. Gef.	48.76 48.96	3.02 3.16	7.42 7.28	16.98 17.04
19d	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-4-pyridinio)sulfodiimidat	73 aus 10 43 aus 12d ab 140	$C_{25}H_{23}N_3O_5S_3$ (557.7)	Ber. Gef.	53.85 53.89	4.16 4.35	7.53 7.50	17.25 17.17
19e	<i>N</i> -(<i>p</i> -Methoxyphenylsulfonyl)- <i>S</i> -(1-phenyl-4-pyridinio)- <i>N'</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfodiimidat	35 136–139	$C_{25}H_{23}N_3O_5S_3$ (541.7)	Ber. Gef.	55.44 55.05	4.28 4.23	7.76 7.98	17.76 18.05

^a **15a** und **19a** wurden nicht analysenrein erhalten. ^b Kristallisiert mit einem Mol Acetonitril. ^c Ber.: Cl. 12.52. Gef.: Cl. 12.74. ^d Ber.: Cl. 14.06. Gef.: Cl. 13.92. ^e Ber.: Cl. 12.52. Gef.: Cl. 12.76.

(Benzol C-2/C-6), 128.3 (Pyridin C-3), 128.8 (Benzol C-3/C-5), 140.9† (Benzol C-4), 141.7† (Benzol C-1), 146.4 (Pyridin C-4), 148.1 (Pyridin C-6), 158.8† (Pyridin C-2).

18b: ([D₆]DMSO): δ = 20.8 (C—CH₃), 47.8 (N—CH₃), 124.4 (Pyridin C-3/C-5), 125.6 (Benzol C-2/C-6), 128.7 (Benzol C-3/C-5), 140.5† (Benzol C-4), 142.1† (Benzol C-1), 146.2 (Pyridin C-2/C-6), 163.3† (Pyridin C-4).

N-Pyridylidenbenzolsulfonamide **20–25** aus *N*-Phenylsulfonyl-*S*-pyridylidensulfimiden **6–8**, **11**, **12** oder *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidaten **15–19**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.005 mol *N*-Phenylsulfonyl-*S*-pyridylidensulfimid **6–8**, **11**, **12** oder *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimidat **15–19** werden in einer Sublimationsapparatur im Ölumpenvakuum 20°C über den Zersetzungspunkt erhitzt und 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen extrahiert man die Reaktionsmischung zweimal mit 40 ml heißem Chloroform und filtriert. Zurückbleibendes *N*-Pyridylidenbenzolsulfonamid wird aus dem in Tabelle X angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. Das Filtrat wird an Kieselgel chromatographiert; Laufmittel für **20–23** und **25** ist Essigsäureethylester, für **24** Ethanol/Essigsäureethylester 1:2. Die *N*-Pyridylidenbenzolsulfonamide

† Nach APT quartäres C.

TABELLE IX
Spektroskopische Daten der *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*S*-pyridiniosulfodiimide **15–19**

15–19	IR[cm ⁻¹] SO ₂ N—S—N		¹ H-NMR Lösungsmittel: [D ₆]DMSO]
	1270, 1135	1000, 988, 950	
15a	1270, 1135	1000, 988, 950	$\delta = 4.50$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.30–9.32 (m; 14H, Benzol- und Pyridin-H).
15b	1275, 1140	1020, 995, 950	$\delta = 2.30$ (s; 6H, C—CH ₃), 4.47 (s; 3H, N—CH ₃), 7.00–9.28 (m; 12H, Benzol- und Pyridin-H).
15c	1275, 1140	1010, 988, 958	$\delta = 4.53$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.32–9.40 (m; 12H, Benzol- und Pyridin-H).
15e	1290, 1150	1065, 1020, 962	$\delta = 2.08$ (s; 3H, CH ₃ CN), 4.51 (s; 3H, N—CH ₃), 7.52–8.92 (m; 12H, Benzol- und Pyridin-H).
15f	1280, 1150	1055, 1015, 970	$\delta = 4.58$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.47–9.40 (m; 12H, Benzol- und Pyridin-H).
16c	1290, 1140	1020, 995, 963	$\delta = 7.35$ –9.45 (m; Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).
17b	1270, 1140	1025, 1005, 955	$\delta = 2.32$ (s; 6H, C—CH ₃), 6.95–9.55 (m; 16H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).
18a	1270, 1140	1000, 990, 940	$\delta = 4.35$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.30–7.80 (m; 10H, Benzol-H), 8.25 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 9.15 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H).
18c	1260, 1140	1025, 1005, 965	$\delta = 4.45$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.43 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.70 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 8.40 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 9.20 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H).
19a	1270, 1140	1025, 995, 945	—
19b	1260, 1140	1020, 1005, 965	$\delta = 2.35$ (s; 6H, C—CH ₃), 7.20 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.60 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.65–8.15 (m; 5H, <i>N</i> -Phenyl-H), 8.40 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 9.60 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H).
19c	1270, 1140	1025, 1005, 965	$\delta = 7.25$ –8.05 (m; 13H, Benzol- und <i>N</i> -Phenyl-H), 8.45 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 9.50 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H).
19d	1260, 1140	1015, 995, 940	$\delta = 3.83$ (s; 6H, O—CH ₃), 6.95 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.60 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 4H, Benzol-H), 7.75–8.20 (m; 5H, <i>N</i> -Phenyl-H), 8.45 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 9.60 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H).
19e	1260, 1140	1020, 995, 945	$\delta = 2.35$ (s; 3H, C—CH ₃), 3.83 (s; 3H, O—CH ₃), 6.80–8.15 (m; 13H, Benzol- und <i>N</i> -Phenyl-H), 8.40 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H), 9.58 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, Pyridin-H).

TABELLE X

Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten der *N*-Pyridylidenbenzolsulfonamide **20–25** (siehe auch Tabelle III); Lösungsmittel zum Umkristallisieren ist Essigsäureethylester, mit^a Essigsäure-*n*-butylester, ^bAceton/Methanol, ^cEthanol, ^d Aceton

20–25	Name	Ausbeute(%) Schmp. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	Analysendaten				
				C	H	N	S	
20a	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)benzolsulfonamid	60 153	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (248.3)	Ber. Gef.	58.05 57.75	4.87 4.87	11.28 11.24	12.91 13.08
20b	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	45 144	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (262.3)	Ber. Gef.	59.52 59.93	5.38 5.41	10.68 10.73	12.22 12.26
20c	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>p</i> -chlorbenzolsulfonamid	60 151	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S (282.8) ^c	Ber. Gef.	50.98 51.11	3.92 4.12	9.91 9.98	11.34 11.38
20d	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>p</i> -methoxybenzolsulfonamid	20 163	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S (278.3)	Ber. Gef.	56.10 55.95	5.07 4.94	10.06 10.06	11.52 11.37
20e	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>o</i> -nitrobenzolsulfonamid	38 157	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₄ S (293.3)	Ber. Gef.	49.14 49.28	3.78 3.56	14.33 14.42	10.93 10.87
20f	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)- <i>m</i> -nitrobenzolsulfonamid	31 198	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₄ S (293.3)	Ber. Gef.	49.14 48.89	3.78 4.20	14.33 13.87	10.93 11.16

TABELLE X (Cont'd)

20-25	Name	Ausbeute(%) Schmp. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)					
				C	H	N	S	
20g	<i>N</i> -(1-Methyl-2-pyridyliden)-2-naphthalinsulfonamid	7 170 ^a	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (298.4)	Ber. Gef.	64.41 64.93	4.73 4.80	9.39 9.30	10.75 10.79
21a	<i>N</i> -(1-Phenyl-2-pyridyliden)benzolsulfonamid	20 151	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (310.4)	Ber. Gef.	65.79 65.41	4.55 4.50	9.03 8.76	10.33 10.36
21b	<i>N</i> -(1-Phenyl-2-pyridyliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	60 133	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (324.4)	Ber. Gef.	66.65 66.40	4.97 4.93	8.64 8.50	9.88 9.80
21c	<i>N</i> -(1-Phenyl-2-pyridyliden)- <i>p</i> -chlorbenzolsulfonamid	20 149	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S (344.8) ^j	Ber. Gef.	59.22 58.76	3.80 3.66	8.12 8.15	9.30 9.48
21d	<i>N</i> -(1-Phenyl-2-pyridyliden)- <i>p</i> -methoxybenzolsulfonamid	46 167	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S (340.4)	Ber. Gef.	63.51 63.40	4.74 4.72	8.23 8.13	9.42 9.48
21f	<i>N</i> -(1-Phenyl-2-pyridyliden)- <i>m</i> -nitrobenzolsulfonamid	31 166	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (355.4)	Ber. Gef.	57.46 57.47	3.69 3.55	11.82 11.86	9.02 9.06
22a	<i>N</i> -[1-(<i>m</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]benzolsulfonamid	28 163	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (355.4)	Ber. Gef.	57.46 57.36	3.69 3.72	11.82 11.87	9.02 9.11
22b	<i>N</i> -[1-(<i>m</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>p</i> -toluolsulfonamid	17 176	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (369.4)	Ber. Gef.	58.53 58.49	4.09 4.17	11.38 11.28	8.68 8.60
22c	<i>N</i> -[1-(<i>m</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>p</i> -chlorbenzolsulfonamid	30 210	C ₁₇ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ S (389.8) ^g	Ber. Gef.	52.38 52.59	3.10 3.14	10.78 10.42	8.23 7.98
22d	<i>N</i> -[1-(<i>m</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>p</i> -methoxybenzolsulfonamid	40 171	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₅ S (385.4)	Ber. Gef.	56.10 56.12	3.92 3.91	10.90 10.82	8.32 8.32
22f	<i>N</i> -[1-(<i>m</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>m</i> -nitrobenzolsulfonamid	18 180	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₆ S (400.4)	Ber. Gef.	51.00 51.09	3.02 3.11	13.99 13.87	8.01 8.01
23a	<i>N</i> -[1-(<i>p</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]benzolsulfonamid	6 216	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (355.4)	Ber. Gef.	57.46 57.38	3.69 3.63	11.82 11.94	9.02 9.06
23b	<i>N</i> -[1-(<i>p</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>p</i> -toluolsulfonamid	16 236	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (369.4)	Ber. Gef.	58.53 58.67	4.09 4.15	11.37 11.26	8.68 8.54
23c	<i>N</i> -[1-(<i>p</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>p</i> -chlorbenzolsulfonamid	12 263	C ₁₇ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ S (389.8) ^h	Ber. Gef.	52.38 52.66	3.10 3.05	10.78 10.88	8.23 8.73
23d	<i>N</i> -[1-(<i>p</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>p</i> -methoxybenzolsulfonamid	45 204	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₅ S (385.4)	Ber. Gef.	56.10 56.16	3.92 4.04	10.90 10.78	8.32 8.32
23f	<i>N</i> -[1-(<i>p</i> -Nitrophenyl)-2-pyridyliden]- <i>m</i> -nitrobenzolsulfonamid	29 267 ^b	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₆ S (400.4)	Ber. Gef.	51.00 51.21	3.02 3.05	13.99 13.98	8.01 7.86
24a	<i>N</i> -(1-Methyl-4-pyridyliden)benzolsulfonamid	75 aus 11a 56 aus 18a 187 ^c	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (248.3)	Ber. Gef.	58.05 57.90	4.87 4.73	11.28 11.23	12.91 13.06
24b	<i>N</i> -(1-Methyl-4-pyridyliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	30 aus 11b 24 aus 18b 246 ^c	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (262.3)	Ber. Gef.	59.52 59.62	5.38 5.46	10.68 10.75	12.22 12.37
24c	<i>N</i> -(1-Methyl-4-pyridyliden)- <i>p</i> -chlorbenzolsulfonamid	49 aus 11c 43 aus 18c 231 ^c	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S (282.8) ⁱ	Ber. Gef.	50.98 51.33	3.92 4.00	9.91 9.78	11.34 11.08
24d	<i>N</i> -(1-Methyl-4-pyridyliden)- <i>p</i> -methoxybenzolsulfonamid	65 218 ^c	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S (278.3)	Ber. Gef.	56.10 56.22	5.07 5.23	10.06 10.10	11.52 11.38
25a	<i>N</i> -(1-Phenyl-4-pyridyliden)benzolsulfonamid	59 aus 12a 71 aus 19a 246 ^d	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (310.4)	Ber. Gef.	65.79 65.45	4.55 4.46	9.03 9.14	10.33 10.41
25b	<i>N</i> -(1-Phenyl-4-pyridyliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	46 234 ^a	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (324.4)	Ber. Gef.	66.65 66.30	4.97 4.93	8.64 8.82	9.88 10.28
25c	<i>N</i> -(1-Phenyl-4-pyridyliden)- <i>p</i> -chlorbenzolsulfonamid	76 aus 12c 38 aus 19c 216	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S (344.8) ^j	Ber. Gef.	59.22 59.45	3.80 3.78	8.12 8.21	9.30 9.38
25d	<i>N</i> -(1-Phenyl-4-pyridyliden)- <i>p</i> -methoxybenzolsulfonamid	29 aus 12d 60 aus 19d 183	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S (340.4)	Ber. Gef.	63.51 63.98	4.74 4.95	8.23 8.09	9.42 9.15

^c Ber.: Cl. 12.54. Gef.: Cl. 12.65. ^f Ber.: Cl. 10.28. Gef.: Cl. 10.35. ^g Ber.: Cl. 9.09. Gef.: Cl. 9.08. ^h Ber.: Cl. 9.09. Gef.: Cl. 9.21.
ⁱ Ber.: Cl. 12.54. Gef.: Cl. 12.27. ^j Ber.: Cl. 10.28. Gef.: Cl. 10.37.

werden aus den in Tabelle X genannten Lösungsmitteln umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Analysen- und Spektraldaten sind in den Tabellen X und XI zusammengestellt.

N-Pyridylidenbenzolsulfonamide 20-23 aus Thiopyridonen 2-5 und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden 1. Man tropft zur Lösung von 0.01 mol Thiopyridon 2-5 in 50 ml trockenem Chloroform die Suspension von 0.01 mol Natrium-N-chlorbenzolsulfonamid 1 in 50 ml trockenem

TABELLE XI
Spektroskopische Daten der *N*-Pyridylenbenzolsulfonamide 20–25

20–25	IR[cm ⁻¹] SO ₂	¹ H-NMR Lösungsmittel: CDCl ₃ , bei 23d [D ₅]Pyridin	
20a	1350, 1140	$\delta = 3.70$ (s; 3H, N—CH ₃), 6.33–8.10 (m; 9H, Benzol- und Pyridin-H).	
20b	1350, 1140	$\delta = 2.37$ (s; 3H, C—CH ₃), 3.70 (s; 3H, N—CH ₃), 6.34–8.02 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	
20c	1350, 1125	$\delta = 3.70$ (s; 3H, N—CH ₃), 6.40–8.30 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	
20d	1350, 1135	$\delta = 3.72$ (s; 3H, N—CH ₃), 3.84 (s; 3H, O—CH ₃), 6.33–8.13 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	
20e	1350, 1120	$\delta = 3.72$ (s; 3H, N—CH ₃), 6.70–8.40 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	
20f	1340, 1120	$\delta = 3.78$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.27–8.70 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	
20g	1355, 1110	$\delta = 3.70$ (s; 3H, N—CH ₃), 6.30–8.60 (m; 11H, Naphthalin- und Pyridin-H).	
21a	1350, 1140	—	
21b	1360, 1140	$\delta = 2.35$ (s; 3H, C—CH ₃), 6.35–7.95 (m; 13H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
21c	1360, 1130	—	
21d	1360, 1130	$\delta = 3.80$ (s; 3H, O—CH ₃), 6.43–7.78 (m; 13H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
21f	1340, 1140	—	
22a	1360, 1140	—	
22b	1355, 1140	$\delta = 2.38$ (s; 3H, C—CH ₃), 6.50–8.35 (m; 12H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
22c	1360, 1140	—	
22d	1345, 1130	$\delta = 3.87$ (s; 3H, O—CH ₃), 6.68–8.30 (m; 12H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
22e	1340, 1145	—	
23a	1340, 1140	—	
23b	1340, 1140	$\delta = 2.37$ (s; 3H, C—CH ₃), 6.50–8.48 (m; 12H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
23c	1350, 1145	—	
23d	1340, 1130	$\delta = 3.67$ (s; 3H, O—CH ₃), 6.34–8.67 (m; 12H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
23f	1340, 1150	—	
24a	1360, 1135	$\delta = 3.75$ (s; 3H, N—CH ₃), 6.95–8.15 (m; 9H, Benzol- und Pyridin-H).	
24b	1355, 1135	$\delta = 2.36$ (s; 3H, C—CH ₃), 3.74 (s; 3H, N—CH ₃), 7.08 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.22 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.34 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.86 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H).	
24c	1360, 1140	$\delta = 3.76$ (s; 3H, N—CH ₃), 7.10 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.35–7.46 (m; 4H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.93 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H).	
24d	1370, 1140	$\delta = 3.75$ (s; 3H, N—CH ₃), 3.82 (s; 3H, O—CH ₃), 6.89 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.06 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.35 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H), 7.90 (d, <i>J</i> = 8 Hz; 2H, Benzol- oder Pyridin-H).	
25a	1360, 1130	—	
25b	1350, 1125	$\delta = 2.40$ (s; 3H, C—CH ₃), 7.15–8.10 (m; 13H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	
25c	1355, 1135	—	
25d	1355, 1140	$\delta = 3.85$ (s; 3H, O—CH ₃), 6.85–8.15 (m; 13H, Benzol-, <i>N</i> -Phenyl- und Pyridin-H).	

Ethanol, röhrt noch 1 h bei Zimmertemperatur, filtriert, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und tempert den Rückstand im Ölpumpenvakuum ca. 15 min bei 180° C. Die Reaktionsmischung wird nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet.

¹³C-NMR-Daten von 20b. ([D₆]DMSO): $\delta = 20.8$ (C—CH₃), 41.0 (N—CH₃), 110.9 (Pyridin C-5), 116.0 (Pyridin C-3), 125.9 (Benzol C-2/C-6), 129.1 (Benzol C-3/C-5), 140.9 (Pyridin C-4), 141.0† (Benzol C-4), 141.2† (Benzol C-1), 141.5 (Pyridin C-6), 155.2† (Pyridin C-2).

DANK

Wir danken Herrn Dr. G. Münnighoff, Offenbach, für die Röntgenstrukturanalyse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

† Nach APT quartäres C.

LITERATUR

1. F. Boberg, A. Paetz, B. Bruchmann und A. Garming, *Phosphorus and Sulfur* **33**, 99 (1987).
2. B. Bruchmann, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1988.
3. S. Tamagaki und S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1159.
4. T. Saito, A. Koide, Y. Kikuchi und S. Motoki, *Phosphorus and Sulfur* **17**, 153 (1983).
5. Siehe Übersichtsartikel S. Motoki und T. Saito, *Sulfur Rep.* **4**, 33(1984), neuerdings auch S. Motoki, Y. Toba, T. Karakasa und T. Saito, *Chem. Lett.* **1988**, 2, 319.
6. M. M. Kremlev und R. P. Naumenko, *Khim. Tekhnol.* **23**, 31 (1971).
7. R. J. S. Beer, A. Hordvik, A. Naylor und D. Wright, *Acta Chem. Scand. A* **34**, 25 (1980).
8. A. V. Fokin, N. D. Chkanikov, V. L. Vershinin und A. F. Kolomiets, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 4, 949.
9. A. Schönberg und E. Singer, *Chem. Ber.* **101**, 3445 (1968).
10. F. Boberg und R. Wiedermann, *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 36 (1969).
11. M. M. Campbell und D. M. Evgenios, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2866 (1973).
12. F. Boberg, G.-J. Wentrup und M. Koepke, *Synthesis* **1975**, 502.
13. G.-J. Wentrup und F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 387.
14. F. Boberg, U. Puttins und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 689.
15. A. Schönberg und W. Urban, *J. Chem. Soc.* **1935**, 530.
16. B. K. Warren und E. E. Knaus, *J. Med. Chem.* **1981**, 24, 462.
17. B. K. Warren und E. E. Knaus, *J. Heterocycl. Chem.* **19**, 1259 (1982).
18. A. Koide, T. Saito, M. Kawasaki und S. Motoki, *Synthesis* **1981**, 486.
19. A. Tangermann und B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 259.
20. M. Haake in A. Senning, Topics in Sulfur Chemistry Vol. 1, S. 192, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
21. S. C. Abrahams, *Q. Rev., Chem. Soc.* **10**, 407 (1956); siehe auch A. Hordvik, *Q. Rep. Sulfur Chem.* **5**, 21 (1970); N. Trinajstić, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1529.
22. M. M. Olmstead und P. P. Power, *Inorg. Chem.* **25**, 4057 (1986).
23. T. G. Zabolotnaya und I. E. Boldeskul, *J. Org. Chem. USSR* **53**, 2431 (1983).
24. O. Glemser, A. Müller, D. Böhler und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 184 (1968).
25. A. Kálmán, B. Duffin und A. Kucsman, *Acta Cryst.* **B27**, 586 (1971).
26. G. Nink, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1987.
27. F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., S. 446, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
28. L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Second Edition, S. 180, Pergamon Press, Oxford 1969; siehe auch H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 197, Springer Verlag Berlin 1965.
29. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, S. H 75, Springer Verlag Berlin 1983.
30. F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* **87**, 145 (1905).
31. J. Petranek und M. Vecera, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24**, 718 (1959).
32. N. Ya. Derkach, T. V. Lyapina und N. A. Pasmurtseva, *Zh. Org. Khim.* **10**, 807 (1974).
33. R. R. Baxter und F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* **107**, 1814 (1915).
34. H. Pauls und F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **109**, 3653 (1976); siehe auch J. Renault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **20**, 1001 (1953).
35. J. Becher und E. G. Frandsen, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B **30**, 863 (1976).
36. V. Hahn und N. Pravdić-Sladović, *Croat. Chem. Acta* **29**, 127 (1957).
37. R. H. Sprague und L. G. S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2697 (1937).
38. C. H. Boehringer Sohn, Belg. 621, 644, Feb. 22, 1963; Ger. Appl. Aug. 25, 1961 [C.A. **60**, 1712 h (1964)].
39. Agfa AG (Erf. O. Riester und F. Bauer), Ger. 936, 071, Dec. 1, 1955 [C.A. **52**, 18042 c (1958)].
40. R. A. Jones und A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3610.
41. S. Hünig und G. Köbrich, *Liebigs Ann. Chem.* **617**, 181 (1958); siehe auch A. P. Smirnoff, *Helv. Chim. Acta* **4**, 599 (1921).