

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 IV.<sup>1</sup> N-PHENYLSULFONYL-S-PYRIDINIOSULFOXIMIDATE UND N-(PHENYLSULFONYL)PYRIDINIUM-SULFONAMIDATE

Friedrich Boberg<sup>a</sup>; Gunter Nink<sup>a</sup>; Bernd Bruchmann<sup>a</sup>; Alfons Garming<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal, Zellerfeld

**To cite this Article** Boberg, Friedrich , Nink, Gunter , Bruchmann, Bernd and Garming, Alfons(1991) 'REAKTIONEN VON THIOXOHETEROCYLEN MIT N-CHLORAMIDEN IV.<sup>1</sup> N-PHENYLSULFONYL-S-PYRIDINIOSULFOXIMIDATE UND N-(PHENYLSULFONYL)PYRIDINIUM-SULFONAMIDATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 57: 3, 235 — 247

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108038855

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038855>

## 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 IV.<sup>1</sup> N-PHENYLSULFONYL- S-PYRIDINIOSULFOXIMIDE UND N-(PHENYLSULFONYL)PYRIDINIUM- SULFONAMIDATE

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

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

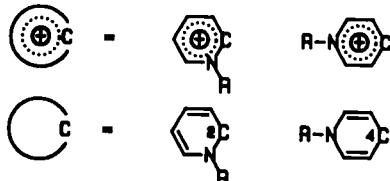
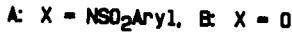
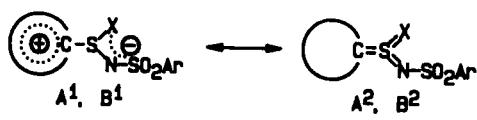
(Received July 31, 1990)

S-(2-Dihydropyridylidene)-N-(phenylsulfonyl)sulfimides **1** are oxidized forming N-phenylsulfonyl-S-(2-pyridinio)sulfoximides **2** and further N-phenylsulfonyl-2-pyridiniumsulfonamides **3**. The oxidation of S-(4-dihydropyridylidene)-N-(phenylsulfonyl)sulfimides **5** leads directly to N-phenylsulfonyl-4-pyridiniumsulfonamides **6**. The constitution of the new substance classes **2**, **3**, **6** is proved by thermal decomposition to give N-(dihydropyridylidene)benzenesulfonamides **4** and **7**, IR-, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR-data, x-ray-structure data of one S-(2-pyridinio)sulfoximide **2** and one 2-pyridiniumsulfonamide **3**.

S-(2-Dihydropyridylidene)-N-(phenylsulfonyl)sulfimide **1** werden zu N-Phenylsulfonyl-S-(2-pyridinio)sulfoximidaten **2** und weiter zu N-Phenylsulfonyl-2-pyridiniumsulfonamidaten **3** oxidiert. Die Oxidation von S-(4-Dihydropyridylidene)-N-(phenylsulfonyl)sulfimiden **5** führt direkt zu N-Phenylsulfonyl-4-pyridiniumsulfonamidaten **6**. Konstitutionsbeweise für die neuen Verbindungsklassen **2**, **3**, **6** sind die thermische Entschwefelung zu N-(Dihydropyridylidene)benzolsulfonamiden **4** und **7**, IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten, die Röntgenstrukturanalysen von einem S-(2-Pyridinio)sulfoximidat **2** und einem 2-Pyridiniumsulfonamidat **3**.

**Key words:** Pyridinethiones; N-chlorobenzenesulfonamides, N-phenylsulfonyl-S-(pyridinio)sulfoximides, N-(phenylsulfonyl)pyridiniumsulfonamides; polarity of sulfur bonds.

N,N'-Bis(phenylsulfonyl)-S-(pyridinio)sulfodiimide **A** sind mesomere Systeme, die vereinfacht mit polaren Konstitutionsformeln **A<sup>1</sup>** beschrieben werden.<sup>2</sup>

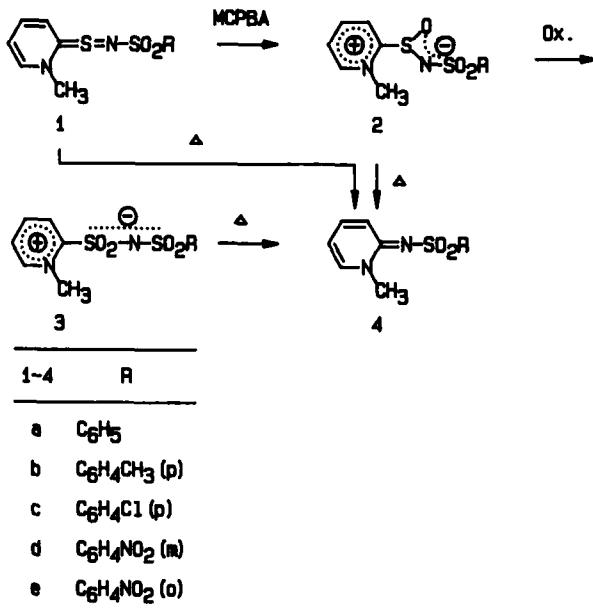


\*Korrespondenz bitte an diesen Autor schicken.

Wir haben uns die Frage gestellt, ob der Ersatz einer  $\text{NSO}_2\text{Ar}$ -Gruppe durch ein Sauerstoffatom die Bindungsverhältnisse entscheidend verändert, ob Sauerstoffverbindungen **B** wie Stickstoffverbindungen **A** vereinfacht mit polaren Konstitutionsformeln **B**<sup>1</sup> oder mit nichtpolaren Formeln **B**<sup>2</sup> beschrieben werden.

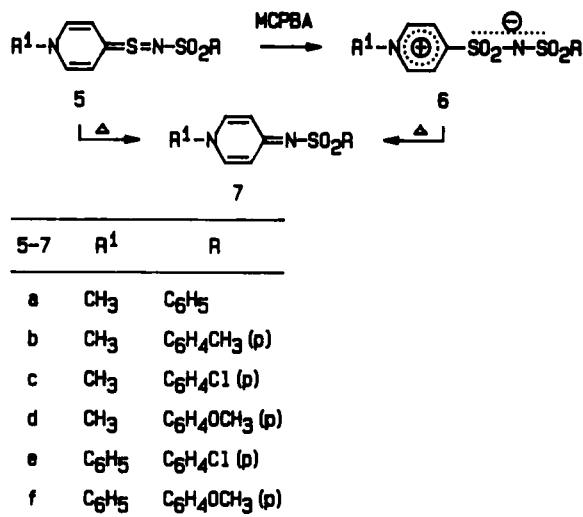
Zu Verbindungen vom Typ **B** liegt ein Hinweis von Johnson und Mitarbeitern<sup>3</sup> vor, die für die Reaktion von S-Chlor-S-methyl-N-(tosyl)sulfoximid mit Ketendiethylacetal im basischen Medium S-Methylen-N-(tosyl)sulfoximid als nichtbewiesenes Intermediat nennen.

Zur Darstellung von N-Phenylsulfonyl-S-(pyridinio)sulfoximidaten **B** haben wir die Oxidation von S-(2-Dihydropyridyliden)- und S-(4-Dihydropyridyliden)sulfimiden **1** und **5**, jeweils mit Phenylsulfonyl-Resten am Sulfoxid-Stickstoff, untersucht.



Die S-(2-Dihydropyridyliden)sulfimide **1a-1e** werden in Ethanol mit äquimolaren Mengen m-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) zu den S-(2-Pyridinio)sulfoximidaten **2a-2e** oxidiert. Mit dem gleichen Oxidationsmittel reagieren **2a-2d** weiter zu den 2-Pyridiniumsulfonamidaten **3a-3d**, die auch direkt aus den entsprechenden S-(2-Dihydropyridyliden)sulfimiden **1** mit einem MCPBA-Überschuß erhalten werden. Die Oxidation von **2e** zu **3e** gelingt mit Wasserstoffperoxid in siedendem Eisessig. **2b** entsteht auch aus **1b** in Ethanol durch Aufkochen und Stehenlassen der Lösung an der Luft. - **2b** wurde als Intermediat für die Thermolyse von S-Methoxy-S-(2-pyridyl)-N-(tosyl)sulfimid zu N-(2-Dihydropyridyliden)-p-toluolsulfonamid **4b** postuliert.<sup>1</sup>

Die S-(4-Dihydropyridyliden)sulfimide **5a-5f** liefern mit MCPBA keine **2** entsprechenden S-(4-Pyridinio)sulfoximidate, sondern direkt 4-Pyridiniumsulfonamide **6a-6f**. Mit einem MCPBA-Unterschuß fallen Gemische aus **5** und **6** an. Die Oxidation von S-(4-Dihydropyridyliden)sulfimiden **5** mit anderen Resten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}$  hat nur zu N-(4-Dihydropyridyliden)benzolsulfonamiden **7** geführt.<sup>4</sup>



Die S-(Pyridinio)sulfoximide **2** und Pyridiniumsulfonamidate **3**, **6** werden thermisch zu den N-(Dihydropyridyliiden)benzolsulfonamiden **4**, **7** entschwefelt. Über die Darstellung von **4**, **7** durch thermische Entschwefelung von S-(Dihydropyridyliiden)sulfimidinen **1** und **5** hatten wir schon berichtet.<sup>2</sup>

Die Stabilität der Systeme **1-3**, **5**, **6** hängt ab von R, der Stellung des Stickstoffs im Pyridinsystem und von den Substituenten am Pyridinstickstoff. Für die ther-

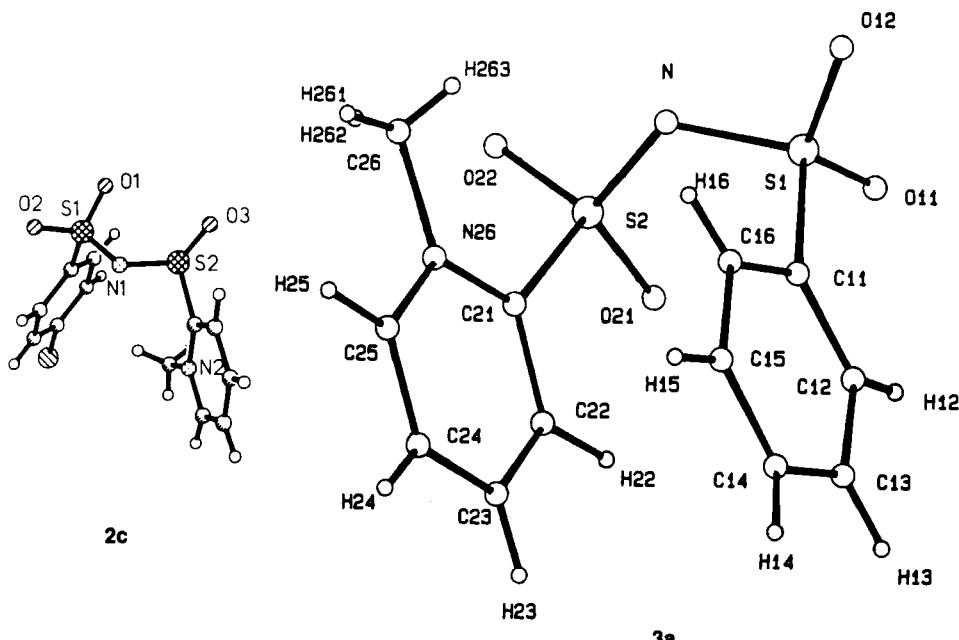


ABBILDUNG 1 Molekülstrukturen von S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N-(phenylsulfonyl)sulfoximidat (**2c**) und von N-Phenylsulfonyl-1-methyl-2-pyridiniumsulfonamidat (**3a**) im Kristall.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles **3a**:  $P_{2_1}/c$ ,  $a = 0.7501(8)$ ,  $b = 1.2251(4)$ ,  $c = 1.4568(8)$  nm,  $\beta = 102.73(6)^\circ$ ,  $R = 3.6\%$ .

mische Stabilität und Hydrolysebeständigkeit gelten die Reihenfolgen: **3 > 2 > 1; 6 > 5**. S-(Dihydropyridyliden)sulfimide **1** und **5** zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb von Tagen bis Wochen. Bei gleichen Bedingungen ließen sich bei Pyridiniumsulfonamidaten **3** und **6** nach Zeiträumen von über einem Jahr keine Zersetzungerscheinungen feststellen.

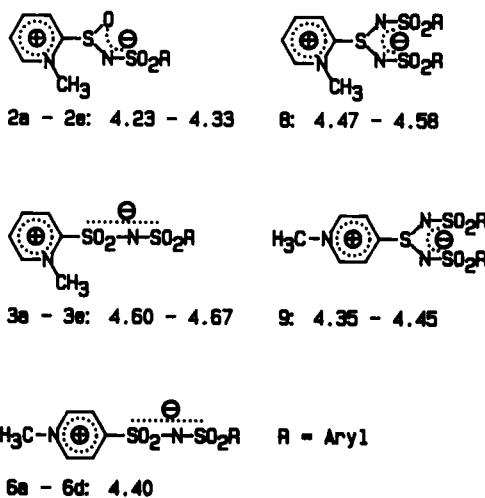
### Konstitutionsbeweise

Konstitutionsbeweise für die S-(2-Pyridinio)sulfoximidate **2** und die Pyridiniumsulfonamidate **3, 6** sind die Entschwefelungen zu N-(Dihydropyridyliden)benzolsulfonamiden **4, 7**, die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aller Verbindungen, die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2b** und **3b**, die Röntgenstrukturanalysen des S-(2-Pyridinio)sulfoximidates **2c** und des 2-Pyridiniumsulfonamidates **3a**.

Die räumliche Anordnung der Atome im Kristall von **2c** bringt Abbildung 1, über die ausführliche Darstellung der Daten und deren Interpretation wird H. Nöth an anderer Stelle berichten. Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** sowie spezielle NMR- und IR-Daten werden im folgenden diskutiert.

Abbildung 1 belegt mit der SONSO<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Brücke zwischen dem Benzol- und Pyridinium-System, daß die Peroxid-Oxidation der S-(2-Dihydropyridyliden)sulfimide **1** am Schwefel und nicht am Stickstoff stattfindet. IR-, NMR-Daten und die Röntgenstrukturanalyse von **6f** beweisen, daß die 4-Pyridinverbindungen **6** wie die 2-Pyridinverbindungen **3** Pyridiniumsulfonamidate sind; zur Röntgenstrukturanalyse von **6f** wird auf Lit.<sup>4</sup> verwiesen.

Als Beweise für die mesoionischen Systeme führen wir an <sup>1</sup>H-NMR-Befunde für alle N-Methylverbindungen **2, 3, 6** sowie Bindungsabstände und Bindungswinkel für das 2-Pyridiniumsulfonamat **3a**. Das Pyridinium-System der S-(2-Pyridinio)sulfoximidate **2**, 2-Pyridiniumsulfonamide **3**, 4-Pyridiniumsulfonamide **6** wird mit der Tieffeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals für die Methylgruppe der N-Methylverbindungen bewiesen, die für die vergleichbaren Pyridiniumsysteme **8** und **9** bekannt ist<sup>2</sup>:



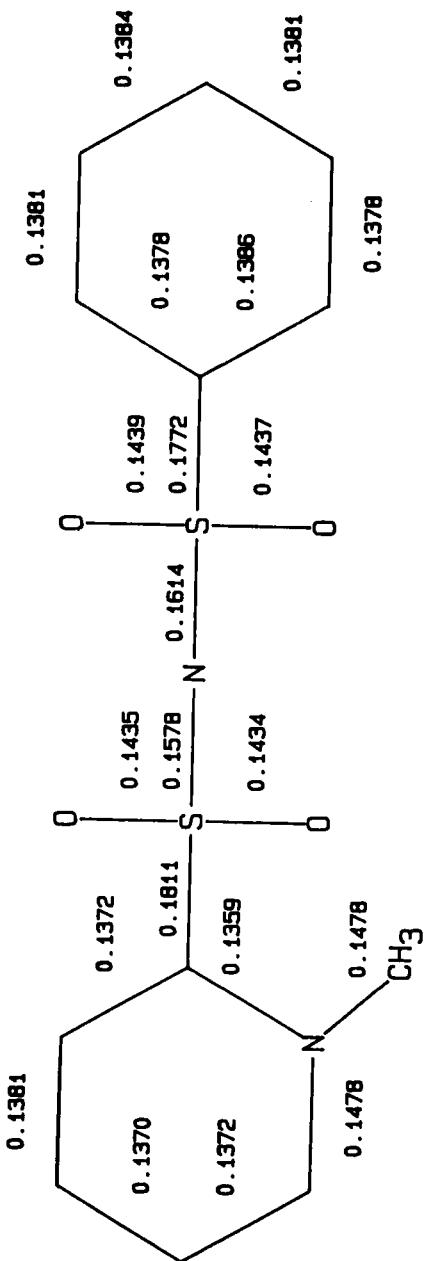


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von **3a**, Bindungslängen [nm].

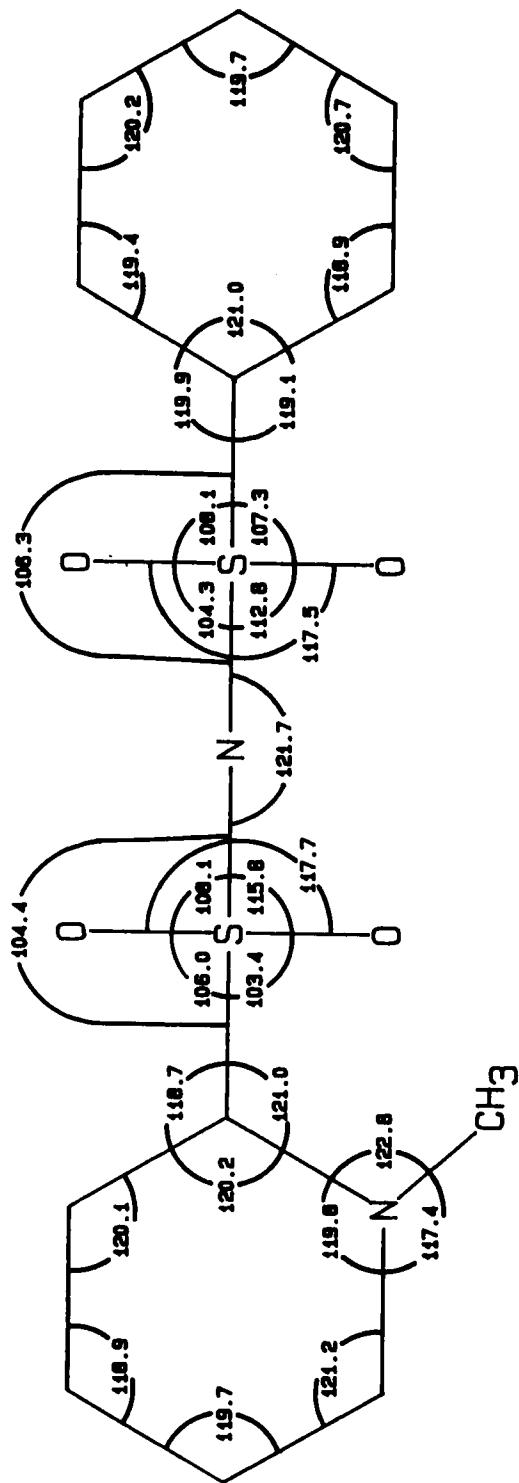


ABBILDUNG 3 Molekülstruktur von 3a, Bindungswinkel!

Das Pyridinium-System von **3a** wird mit Bindungsabständen (Abbildung 1, 2) bestätigt: Mit einem Bindungsabstand von 0.1811 nm ist die C21/S2-Bindung eine Einfachbindung,<sup>2,6</sup> weitgehend gleiche C-C-Bindungslängen im Heterocyclus sprechen für ein delokalisiertes  $\pi$ -System. Die S-N-Bindungsabstände des SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>-Systems liegen mit 0.1578 und 0.1614 nm zwischen den Werten für die S-N-Einfach- und S-N-Doppelbindung<sup>5,8,11</sup> und belegen damit die Delokalisierung der negativen Ladung.

Mit einem Bindungswinkel von 121.7° (Abbildung 3) ist der Stickstoff des SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>-Systems sp<sup>2</sup>-hybridisiert.<sup>8</sup> Bindungslängen und Bindungswinkel für die beiden Sulfonylgruppen stehen mit Literaturangaben<sup>2,8</sup> für eine tetraedrische Anordnung am Schwefel in Übereinstimmung. Danach werden beide Verbindungsklassen vereinfacht mit polaren Strukturen **3** und **6** beschrieben.

Charakteristische IR-Befunde für die Pyridiniumsulfonamide **3**, **6** einerseits und die S-(Dihydropyridyliden)sulfimide **1**, **5** sowie die S-(2-Pyridinio)sulfoximide **2** andererseits treten in den Bereichen 1110–1140 und 1245–1270 cm<sup>-1</sup> auf. **1**, **5** und **2** zeigen in beiden Bereichen jeweils die bekannte scharfe Bande für die Sulfonylgruppe.<sup>2</sup> Im Gegensatz dazu werden für **3** und **6** in beiden Bereichen keine charakteristischen Banden dieser Art gefunden; ein anderes Schwingungssystem erklärt den Befund.

Im Bereich 900–1000 cm<sup>-1</sup> zeigen die S-(Dihydropyridyliden)sulfimide **1**, **5** und die S-(2-Pyridinio)sulfoximide **2** eine starke breite Bande, die nach Literaturangaben<sup>2,7</sup> dem Strukturelement SN zuzuordnen ist. Diese Bande fehlt bei den Pyridiniumsulfonamiden **3**, **6**.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben zu den Lösungsmitteln, Schmelzpunkten, chromatographischen Trennungen, Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren siehe Lit.<sup>2</sup> S. 276.

*S-(Dihydropyridyliden)-N-(phenylsulfonyl)sulfimide 1, 5.* Darstellung nach Lit.<sup>2</sup>

*S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N-(phenylsulfonyl)sulfoximide 2.* In einem Erlenmeyer-Kolben mit Magnetrührer werden zu 40 ml gerührtem, 60°C warmem Ethanol 2.5 mmol **1** und 0.6 g MCPBA (Präparat der Fa. Aldrich, Steinheim) gegeben. Man lässt 15 min röhren, filtriert ausgefallenes **2** ab, wäscht mit Methanol und trocknet an der Luft. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Analysen- und Spektraldaten stehen in den Tabellen I, II.—Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **2c** wurden durch Umkristallisieren aus DMSO erhalten. **2b**, **2b** kann auch nach folgender Vorschrift dargestellt werden. 2.0 g **1b** werden in möglichst wenig siedendem Ethanol gelöst; die Lösung bleibt über Nacht im Kühlschrank bei 5°C stehen, ausgefallenes **2b** wird abgesaugt und solange mit Ethanol gewaschen, bis die Waschlösung farbos ist. Man trocknet an der Luft.

<sup>13</sup>C-NMR-Daten. **2b**: ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 20.8 (C—CH<sub>3</sub>), 44.5 (N—CH<sub>3</sub>), 122.7 (Pyridin C-5), 125.6 (Benzol C-2/C-6), 127.1 (Pyridin C-3), 128.7 (Benzol C-3/C-5), 140.3\* (Benzol C-4), 143.4\* (Benzol C-1), 145.9 (Pyridin C-4), 146.6 (Pyridin C-6), 165.8\* (Pyridin C-2).

*N-Phenylsulfonyl-2-pyridiniumsulfonamidate 3a–3e.*

**3a–3d.** In einem Erlenmeyer-Kolben werden 2.0 mmol Pyridiniosulfoximidat **2** in 40 ml Ethanol auf 60°C erhitzt. Man gibt in vier Portionen 1.0 g MCPBA zu, lässt noch 15 min bei 60°C röhren, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert. Der Filterrückstand wird mit Chloroform, danach mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Weitere Angaben stehen in Tabelle III.—Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **3a** wurden durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhalten.

<sup>13</sup>C-NMR-Daten. **3b**: ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 20.8 (C—CH<sub>3</sub>), 47.1 (N—CH<sub>3</sub>), 113.4 (Pyridin C-5), 126.9 (Benzol C-2/C-6), 128.6 (Pyridin C-3), 129.5 (Benzol C-3/C-5), 141.6\* (Benzol C-4), 142.0\* (Benzol C-1), 147.3 (Pyridin C-4), 149.3 (Pyridin C-6), 156.0\* (Pyridin C-2).

\* Nach APT quartäres C.

TABELLE I  
Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysendaten der N-Phenylsulfonyl-S-(2-pyridinio)-

2	Name	Ausbeute(%)	Bruttoformel	Ber. Gef.
		Zers.-P. [°C]	(Molmasse)	
2a	S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N-(phenylsulfonyl)sulfoximidat	43	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. Gef.
		158	(296.37)	
2b	S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N-(tosyl)sulfoximidat	53	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. Gef.
		140	(310.40)	
2c	N-(p-Chlorphenylsulfonyl)-S-(1-methyl-2-pyridinio)sulfoximidat	29	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. Gef.
		170	(330.82)*	
2d	S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N-(m-nitrophenylsulfonyl)sulfoximidat	60	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	Ber. Gef.
		164	(341.37)	
2e	S-(1-Methyl-2-pyridinio)-N-(o-nitrophenylsulfonyl)sulfoximidat	50	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	Ber. Gef.
		168	(341.37)	

\*Ber.: Cl 10.72. Gef.: 10.57.

TABELLE II  
Spektroskopische Daten der N-Phenylsulfonyl-S-(2-pyridinio)sulfoximide 2

2	SO <sub>2</sub>	SN	<sup>1</sup> H-NMR	
			Lösungsmittel: [D <sub>6</sub> ] DMSO	
2a	1270,1135	935	$\delta = 4.33$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.40-9.18 (m; 9H, Benzol- und Pyridin-H).	
2b	1275,1135	937	$\delta = 2.35$ (s; 3H, C-CH <sub>3</sub> ), 4.23 (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.28 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 7.64 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 8.07 (t, J = 8Hz; 1H, Pyridin-H), 8.37 (d, J = 8Hz; 1H, Pyridin-H), 8.68 (t, J = 8Hz; 1H, Pyridin-H), 8.93 (d, J = 8Hz; 1H, Pyridin-H).	
2c	1290,1135	940	$\delta = 4.32$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.60 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 7.88 (d, J = 8 Hz; 2H, Benzol-H), 8.00 - 9.18 (m; 4H, Pyridin-H).	
2d <sup>a</sup>	1275,1140	950	$\delta = 4.32$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.68 - 9.20 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	
2e <sup>b</sup>	1280,1140	975	$\delta = 4.33$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.70 - 9.17 (m; 8H, Benzol- und Pyridin-H).	

\* IR : 1530, 1360 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). <sup>b</sup> IR : 1540, 1360 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

3e. In einem Kolben mit Rückflußkühler werden zur siedenden Lösung von 0.3 g (0.9 mmol) 2e in 30 ml Eisessig 2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid gegeben. Man läßt noch 30 min sieden und gießt in 50 ml Eiswasser. Ausgefallenes 3e wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Wasser, danach mit 30 ml Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

*N-Phenylsulfonyl-4-pyridiniumsulfonamidate 6.* In einem Erlenmeyer-Kolben mit Magnetrührer werden zur gerührten gelben Suspension von 0.002 mol 5 in 50 ml ca. 60°C warmem Ethanol 1.7 g MCPBA gegeben. Dann wird ca. 10 s zum Sieden erhitzt, wobei Entfärbung eintritt. Der weiße Niederschlag wird heiß abgesaugt (Filterrückstand R1). Das Filtrat bleibt über Nacht bei ca. -30°C in der Kühltruhe stehen. Man saugt ab (Filterrückstand R2), kocht die vereinigten Rückstände R1 und R2 mit 50 ml Ethanol aus, filtriert und läßt an der Luft trocknen. Zur Analyse werden die Pyridiniumsulfonamide 6 in DMSO gelöst und unter Zugabe von Ethanol zur warmen Lösung umkristallisiert. Weitere Angaben stehen in den Tabellen III und IV.

*N-(Dihydropyridyliden)benzolsufonamide 4,7.* Die Darstellung von 4,7 aus S-Pyridiniosulfoximidaten 2 oder Pyridiniumsulfonamiden 3,6 erfolgt entsprechend der Vorschrift zur Thermolyse der S-(Dihydropyridyliden)sulfimide 1,5.<sup>2</sup>

TABELLE III  
Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysendaten der N-(Phenylsulfonyl)pyridiniums

3, 6	Name	Ausbeute (%)	Bruttoformel
		Zers.-P. [°C]	(Molmasse)
3a	N-Phenylsulfonyl-1-methyl-2-pyridiniumsulfonamidat*	64	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
		218	(312.37)
3b	N-Tosyl-1-methyl-2-pyridiniumsulfonamidat	60	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
		218	(326.40)
3c	N-(p-Chlorphenylsulfonyl)-1-methyl-2-pyridiniumsulfonamidat	62	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
		200	(346.82)*
3d	N-(m-Nitrophenylsulfonyl)-1-methyl-2-pyridiniumsulfonamidat	65	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
		222	(357.37)
3e	N-(o-Nitrophenylsulfonyl)-1-methyl-2-pyridiniumsulfonamidat	35	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
		227	(357.37)
6a	N-Phenylsulfonyl-1-methyl-4-pyridiniumsulfonamidat	54	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
		177	(312.37)
6b	N-Tosyl-1-methyl-4-pyridiniumsulfonamidat	58	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
		164	(326.40)

TABELLE III (*Fortsetzung*)

6c	N-(p-Chlorphenylsulfonyl)-1-methyl-4-pyridiniumsulfonamidat	87 172-176	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (346.82) <sup>b</sup>	B G
6d	N-(p-Methoxyphenylsulfonyl)-1-methyl-4-pyridiniumsulfonamidat	32 178	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (342.40)	B G
6e	N-(p-Chlorphenylsulfonyl)-1-phenyl-4-pyridiniumsulfonamidat	29 211	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (408.89) <sup>c</sup>	B G
6f	N-(p-Methoxyphenylsulfonyl)-1-phenyl-4-pyridiniumsulfonamidat	21 216	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (404.47)	B G

<sup>a</sup>Ber.: Cl 10.22. Gef.: Cl 10.14. <sup>b</sup>Ber.: Cl 10.22. Gef.: 10.17. <sup>c</sup>Ber.: C

TABELLE IV  
Spektroskopische Daten der N-(Phenylsulfonyl)pyridiniumsulfonamide 3, 6

	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR	
		SO <sub>2</sub>	Lösungsmittel: [D <sub>6</sub> ] DMSO
3a	1320, 1140	$\delta = 4.65$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.37 - 9.33 (m; 9H, 1300 Benzol- und Pyridinium-H).	
3b	1320, 1140	$\delta = 2.32$ (s; 3H, C-CH <sub>3</sub> ), 4.60 (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.25 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 7.61 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 8.10 - 8.90 (m; 3H, Pyridinium-H), 9.25 (d, 6Hz; 1H, C-6-Pyri- dinum-H).	
3c	1320, 1135	$\delta = 4.63$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.60 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 7.83 (d, J = 8Hz; 2H, Benzol-H), 8.10 - 8.90 (m; 3H, Pyridinium-H), 9.27 (d, J = 6Hz; 1H, C-6-Pyridinium-H).	
3d <sup>a</sup>	1350, 1170	$\delta = 4.67$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.63 - 9.10 (m; 7H, 1335 Benzol- und Pyridinium-H), 9.23 (d, J = 6Hz; 1H, C-6-Pyridinium-H).	
3e <sup>b</sup>	1325, 1140	$\delta = 4.62$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.63 - 8.90 (m; 7H, 1310 Benzol- und Pyridinium-H), 9.25 (d, 6Hz; 1H, C-6-Pyridinium-H).	
6a	1290, 1160	$\delta = 4.40$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.35 - 7.90 (m; 5H, 1275, 1140 Benzol-H), 8.32 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3- und C-5-Pyridinium-H), 9.15 (d, J = 7 Hz; 2H, C-2- und C-6-Pyridinium-H).	
6b	1280, 1135	$\delta = 2.35$ (s; 3H, C-CH <sub>3</sub> ), 4.40 (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 1135 7.28 (d, J = 7 Hz; 2H, Benzol-H), 7.68 (d, J = 7 Hz; 2H, Benzol-H), 8.33 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3- und C-5-Pyridinium-H), 9.15 (d, J = 7 Hz; 2H, C-2- und C-6-Pyridinium-H).	

TABELLE IV (*Fortsetzung*)

<b>6c</b>	1300, 1155	$\delta = 4.40$ (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.55 (d, J = 9 Hz; 2H, 1275, 1145 Benzol-H), 7.83 (d, J = 9 Hz; 2H, Benzol-H), 8.35 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3- und C-5-Pyridi- nium-H), 9.15 (d, J = 7 Hz; 2H, C-2- und C-6-Pyridinium-H).
<b>6d</b>	1295, 1145	$\delta = 3.83$ (s; 3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.40 (s; 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 1260 7.00 (d, J = 9 Hz; 2H, Benzol-H), 7.70 (d, J = 9 Hz; 2H, Benzol-H), 8.35 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3- und C-5-Pyridinium-H), 9.15 (d, J = 7 Hz; 2H, C-2- und C-6-Pyridinium-H).
<b>6e</b>	1310, 1170	$\delta = 7.50 - 8.20$ (m; 9H, Benzol- und N-Phenyl-H), 1300, 1145 8.50 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3- und C-5-Pyridi- nium-H), 9.55 (d, J = 7 Hz; 2H, C-2- und C-6-Pyridinium-H).
<b>6f</b>	1310, 1170	$\delta = 3.82$ (s; 3H, OCH <sub>3</sub> ), 7.02 (d, J = 9 Hz; 2H, 1300, 1145 Benzol-H), 7.55 - 8.20 (m; 7 H, Benzol- und N-Phenyl-H), 8.45 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3- und C-5-Pyridinium-H), 9.50 (d, J = 7 Hz; 2H, C-2- und C-6-Pyridinium-H).

\* IR : 1570, 1380 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). <sup>b</sup> IR : 1540, 1370 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

## DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth, München, für die Röntgenstrukturanalyse von 2c, Herrn Dr. R. Fröhlich, Solingen, für die Röntgenstrukturanalyse von 3a. Die Arbeiten wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt; dafür wird auch an dieser Stelle gedankt.

## LITERATUR

1. F. Boberg, B. Bruchmann, A. Garming, G. Nink, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **53**, 313 (1990).
2. F. Boberg, B. Bruchmann, G. Nink und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **44**, 267 (1989).
3. C. R. Johnson, E. U. Johnsson und C. C. Bacon, *J. Org. Chem.* **44**, 2055 (1979).
4. B. Bruchmann, Dissertation TU Clausthal 1988.
5. Siehe Lit.<sup>a</sup>, Tabelle V.
6. K. Seppelt, *Pure and Appl. Chem.* **59**, 1057 (1987).
7. J. Jalsolzky, A. Kuczman, F. Ruff, T. Koritsanszky, G. Aryay und A. Kalman, *J. Mol. Structure* **156**, 165 (1987).
8. A. Kalman, B. Duffin und A. Kuczman, *Acta Cryst.* **B27**, 586 (1971).
9. A. Kucsman, J. Kapovits und F. Ruff, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **54**, 153 (1967).
10. T. G. Zabolotnaya und I. E. Boldeskul, *Zh. Obshch. Khim.* **53**, 2697 (1983).
11. O. Glemser, A. Müller, D. Böhler und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 184 (1968).