

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 I.¹ N-(2-PYRIDYLTHIO)AMIDE

Friedrich Boberg^a; Andrea Paetz^a; Bernd Bruchmann^a; Alfons Garming^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,

To cite this Article Boberg, Friedrich , Paetz, Andrea , Bruchmann, Bernd and Garming, Alfons(1987) 'REAKTIONEN VON THIOXOHETEROCYCLLEN MIT N-CHLORAMIDEN I.¹ N-(2-PYRIDYLTHIO)AMIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 33: 3, 99 – 107

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074289

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074289>

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 I.¹ *N*-(2-PYRIDYLTHIO)AMIDE

FRIEDRICH BOBERG*, ANDREA PAETZ, BERND BRUCHMANN und
ALFONS GARMING

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

(Received August 6, 1986)

N-(2-Pyridylthio)amides **7** and salts of them have been prepared from 2-thiopyridone (**1**) with sodium-*N*-chloro- or *N,N*-dichlorobenzenesulfonamides (**3** or **4**), *N*-chloro- or *N,N*-dichloro-*o*-nitrobenzamide (**2e** or **4e**), *N*-chloro- or *N,N*-dichloroethylurethane (**2f** or **4f**). Reactions of different amides **7** and the ¹³C- and ¹⁵N-NMR-spectra of *N*-(2-pyridylthio)-*p*-toluenesulfonamide (**7b**) prove the constitutions.

N-(2-Pyridylthio)amide **7** und deren Salze werden dargestellt aus 2-Thiopyridon (**1**) mit Natrium-*N*-chlor- oder *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamiden (**3** oder **4**), *N*-Chlor- oder *N,N*-Dichlor-*o*-nitrobenzamid (**2e** oder **4e**), *N*-Chlor- oder *N,N*-Dichlorethylurethan (**2f** oder **4f**). Reaktionen verschiedener Amide **7** und die ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren des *N*-(2-Pyridylthio)-*p*-toluolsulfonamids (**7b**) beweisen die Konstitutionen.

In Weiterführung unserer Untersuchungen über Reaktionen von Thioxoheterocyclen mit *N*-Chloramiden¹ haben wir gefunden, daß 2-Thiopyridon (**1**) mit *N*-Chloramiden **2** oder **4** in Chloroform zu Salzen von *N*-(2-Pyridylthio)amiden **5** reagiert, die am Pyridinstickstoff zu den Basen **7** deprotoniert werden. Die *N*-(2-Pyridylthio)sulfonamide **7b**, **7c**, **7d** entstehen aus **1** mit den Natriumverbindungen der *N*-Chlorbenzosulfonamide **3b–3d** in Ethanol/Chloroform. Tabelle I bringt die dargestellten Verbindungen.

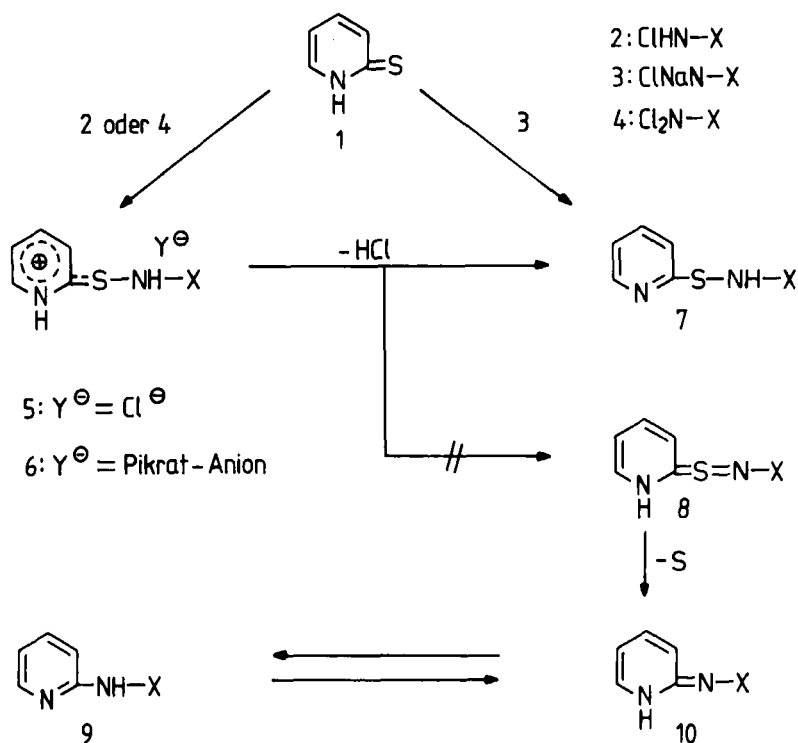
TABELLE I

Amidreste X; dargestellte *N*-(2-Pyridylthio)amide **7** und Salze von
N-(2-Pyridylthio)amiden **5**, **6**

2–10	X	5–7
a	SO ₂ C ₆ H ₅	5a aus 1 + 4a ; 6a , 7a *
b	SO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	5b aus 1 + 4b ; 7b aus 5b oder aus 1 + 3b
c	SO ₂ C ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>)	7c aus 1 + 3c
d	SO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>)	7d aus 1 + 3d
e	COC ₆ H ₄ NO ₂ (<i>o</i>)	5e aus 1 + 2e oder 4e ; 6e , 7e *
f	CO ₂ C ₂ H ₅	5f aus 1 + 2f oder 4f ; 6f , 7f

* Nicht analysenrein.

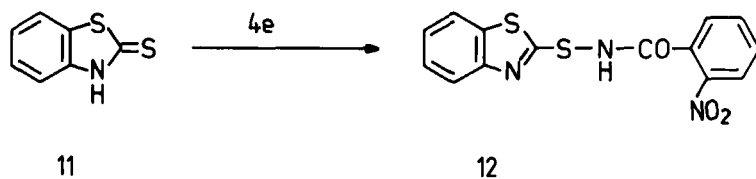
* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



Bei den Reaktionen des 2-Thiopyridons (1) mit den *N*-Chloramiden 2-4 fallen außer den in Tabelle I genannten Verbindungen 5 und 7 die zu 2-4 gehörigen Amide an. Bei den Reaktionen mit den *N*-Chlor-*o*-nitrobenzamid 2e und 4e entsteht außerdem auch *o*-Nitrobenzonitril.

Bei den Reaktionen mit *N,N*-Dichloramiden 4 zu Salzen 5 wird Wasserstoff auf den Amidstickstoff übertragen. 1 reagiert mit 4e zum Salz 5e in reinem Chloroform oder Methylenchlorid, aber nicht in Tetrachlorkohlenstoff. Danach sind Chloroform oder Methylenchlorid die Wasserstoffdonatoren.²

Die *N*-(2-Pyridylthio)amide 7 sind Vertreter einer Verbindungsklasse, für die wir die Bezeichnung *N*-(Heteroarylthio)amide vorschlagen. Nach mechanistischen Vorstellungen^{1c,2} sollten *N*-(Heteroarylthio)amide aus Thioxoheterocyclen, bei denen Wasserstoff an einem Heteroatom im Ring steht, und *N*-Chloramiden zugänglich sein. Eine Bestätigung dieses allgemeinen Synthesepinzips ist die Darstellung des *N*-(2-Benzothiazolythio)-*o*-nitrobenzamids (12) aus 3H-Benzothiazol-2-thion (11) und *N,N*-Dichlor-*o*-nitrobenzamid (4e) in Chloroform.



Reaktivität der N-(2-Pyridylthio)amide 7, Konstitutionsbeweise

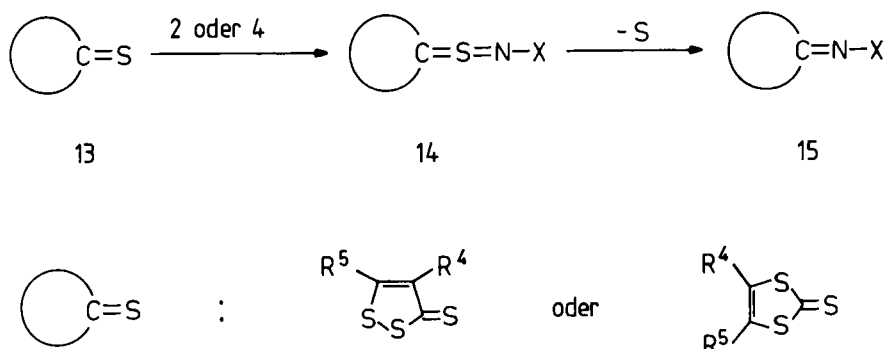
Beweise für die Konstitution der *N*-(2-Pyridylthio)amide **7** sind die folgenden Befunde mit verschiedenen Amiden **7** bzw. Hydrochloriden **5** und die ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren des *N*-(2-Pyridylthio)-*p*-toluolsulfonamids (**7b**).

Als Salze sind die Hydrochloride **5a**, **5b**, **5e**, **5f** in Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol sehr schwer, in Methanol, Ethanol, DMSO, DMF dagegen leicht löslich. Zum Umkristallisieren wurde kein Lösungsmittel gefunden, die Elementaranalysen gelten für die mit Chloroform gewaschenen Produkte. Die Hydrochloride **5** lassen sich mit methanolischem Kaliumhydroxid titrieren: **5f** mit dem Urethanrest verbraucht molare, **5a** und **5b** mit Sulfonamidresten verbrauchen doppelt molare Mengen Base. Das steht mit der größeren Acidität von Sulfonamiden gegenüber Urethanen in Übereinstimmung. Aus den Hydrochloriden **5a**, **5e**, **5f** werden mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung die Pikrate **6a**, **6e**, **6f** erhalten.

Die Schwefel-Stickstoff-Bindung der *N*-(2-Pyridylthio)amide **7** wird leicht gespalten; es treten graduelle Unterschiede auf. Die Sulfonamide **7b**, **7c** und **7d** lassen sich aus Chloroform oder Essigester umkristallisieren, aus der heißen Chloroformlösung von **7a** kristallisiert dagegen Benzolsulfonamid aus. Kochen der ethanolischen Lösung des Hydrochlorids des *N*-(2-Pyridylthio)-*o*-nitrobenzamids (**5e**) führt zu 2,2'-Dipyridyldisulfid und *o*-Nitrobenzamid, kochen des *N*-(2-Pyridylthio)-*p*-toluolsulfonamids (**7b**) mit Pikrinsäure in Ethanol zum Pikrat des 2,2'-Dipyridyldisulfids.

Auch die thermische Zersetzung des *N*-(2-Pyridylthio)-*o*-nitrobenzamids liefert 2,2'-Dipyridyldisulfid und *o*-Nitrobenzamid.

Nach unseren Untersuchungen^{1b,1c} über Reaktionen von 1,2- und 1,3-Dithiolthionen **13** mit *N*-Chloramiden **2** oder **4** zu *S*-Heteroylidensulfimiden (Thion-*S*-imiden¹⁶) **14** waren auch für die Reaktionsprodukte aus 2-Thiopyridon (**1**) und den *N*-Chloramiden **2–4** Ylidensulfimid-Konstitutionen **8** zu diskutieren.

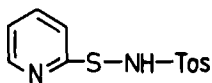
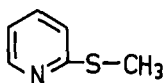
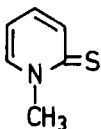
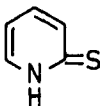


S-Ylidensulfimide **14** reagieren thermisch unter Schwefelabspaltung zu *N*-Ylidenamiden **15**.^{1b,1c} Die thermische Behandlung der Reaktionsprodukte aus 2-Thiopyridon (**1**) und den *N*-Chloramiden **2–4** lieferte in keinem Fall ein Ylidenamid **10**. Das spricht gegen Konstitution **8**.

Ein Vertreter der *N*-Ylidenamide **10** ist das von Fokin und Mitarbeitern³ beschriebene *N*-(2-Pyridyliden)benzolsulfonamid (**10a**), das sie aus 2-Pyridon und *N*-(2-Hexafluorpropyliden)benzolsulfonamid dargestellt haben; sie nennen das nicht bewiesene Gleichgewicht **9a** \rightleftharpoons **10a**. Nach dem Schmelzpunkt ist **9a** bzw. **10a** mit dem Reaktionsprodukt aus 2-Aminopyridin und Benzolsulfochlorid identisch, für das Schmid und Becker⁴ keine Konstitutionsangaben machten.

¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren des *N*-(2-Pyridylthio)-*p*-toluolsulfonamids (**7b**)

In Tabelle II sind die C-2- bis C-6-¹³C-NMR-Signale des *N*-(2-Pyridylthio)amids **7b** und der Vergleichssubstanzen **1**, **16**–**18** zusammengestellt.

**7b****16****17****18****1**

Die Bereiche der Signale für C-2 und C-3 sowie für C-5 und C-6 der Pyridine **16**, **17** einerseits und der Thiopyridone **18**, **1** andererseits unterscheiden sich eindeutig; für den Vergleich ist die Lösungsmittelabhängigkeit nicht entscheidend. In Übereinstimmung mit Konstitution **7b** liegen dessen Signale im Bereich der Pyridine.

TABELLE II

δ -¹³C-NMR-Werte für die Ringkohlenstoffatome von Pyridinen **7**, **16**, **17** und Thiopyridonen **1**, **18**

1, 7b, 16–18	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Lösungsmittel
7b	161.4	120.5	137.2	117.5	148.8	[D ₆]DMSO
16	159.4	121.2	136.3	119.4	149.3	[D ₆]DMSO
	160.4	121.8	136.5	119.7	150.0	[D ₆]Aceton ⁵
	159.9	121.4	135.7	119.0	149.3	CDCl ₃ ⁶
17	150.6	124.5	136.4	124.5	150.6	[D ₆]DMSO ⁶
1	176.5	133.6	136.9	114.1	138.0	CDCl ₃
	176.4	133.6	138.1	114.2	137.0	CDCl ₃ ⁶
	180.2	134.4	138.0	113.1	137.7	[D ₆]Aceton ⁵
18	179.0	134.2	134.5	112.9	142.4	[D ₆]DMSO
	181.1	134.6	135.7	113.3	142.5	[D ₆]Aceton ⁵
	180.2	134.1	135.8	113.4	141.0	CDCl ₃

TABELLE III
 δ - ^{15}N -NMR-Werte für den Ringstickstoff
 von Pyridinen **7b**, **16**, **17** und Thiopyrido-
 nen **1**, **18**, Standard Nitromethan

1, 7b, 16–18	δ	Lösungsmittel
7b	–83.9	[D ₆]DMSO
16	–78.9	[D ₆]DMSO
17	–63.1	CDCl ₃
1	–185.9	[D ₆]Aceton
	–182.5	CDCl ₃
18	–187.4	[D ₆]DMSO

^{15}N -NMR-Daten für den Ringstickstoff der oben genannten Verbindungen sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Auch hier wird für den Vergleich keine entscheidende Lösungsmittelabhängigkeit festgestellt. Das ^{15}N -NMR-Signal für den Ringstickstoff von **7b** liegt im Bereich der Signale der Pyridine **16** und **17**.

Für die Kopplung des Pyridinstickstoffs mit dem Proton an C-6 von **7b** wird die Kopplungskonstante $^2J(\text{N}, \text{H}) = 11 \text{ Hz}$ gefunden, sie liegt in dem Bereich, der für dieses Pyridinstrukturelement bekannt ist.⁷

Für den Sulfonamidstickstoff von **7b** wird ein Dublett mit $\delta = -292$ und $^1J(\text{N}, \text{H}) = 90 \text{ Hz}$ gefunden. Für *N*-Alkyl- und *N*-Arylsulfonamide nennt die Literatur δ -Werte⁷ von -210 bis -285 .

Dank

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

EXPERIMENTELLER TEIL

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Aceton werden durch Chromatographieren an basischem Al_2O_3 gereinigt. Ethanol und Essigester werden durch zweitägiges Stehenlassen über entwässertem Molekularsieb 3\AA getrocknet. Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad entfernt, zuletzt im Wasserstrahlvakuum. Schmelzpunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Säulenchromatographie: $2.0 \times 100 \text{ cm}$ Säule; Kieselgel 60, Korngröße $0.063\text{--}0.200 \text{ mm}$ und Aluminiumoxid 90, aktiv basisch, $0.063\text{--}0.200 \text{ mm}$ der Fa. Merck, Darmstadt; Methylenchlorid oder Ethylacetat als Laufmittel. 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, Methylenchlorid oder Ethylacetat als Laufmittel; UV-Lampe Min UVIS der Fa. Desaga, Heidelberg.-Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller, Göttingen. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Modell 157, KBr-Preßlinge mit $1\text{--}4 \text{ mg}$ Substanz pro $200\text{--}300 \text{ mg}$ KBr. Brechungsindex: Abbe-Refraktometer der Fa. Zeiss, Oberkochen. NMR-Spektren: δ -Werte, Kopplungskonstanten und Lösungsmittel stehen in den Tabellen II, III und bei den Verbindungen, experimentelle Daten in Tabelle IV.⁸

Kommerzielle Präparate: 2-Thiopyridon (**1**, Fa. Ega, Steinheim), 3H-Benzothiazol-2-thion (**11**, Fa. Ega, Steinheim), *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamid (**4a**, Fa. Schuchard, München), Natrium-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid (**3b**, Fa. Merck, Darmstadt).

N,N-Dichlorbenzolsulfonamide **4**. Für die Herstellung der Chlorierungslösung¹³ hat sich festes Calciumhypochlorit (Tabletten, Fa. Fluka, Buchs) bewährt: Man gibt zur gerührten, auf -5°C

TABELLE IV
Experimentelle Daten zur ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektrometrie

	^1H	^{13}C	^{15}N
Varian-Gerät	EM-360	XL-200	XL-200
Meßmethode	CW	PFT	PFT
Konzentration	0.2 mol/l ^a	0.2 mol/l ^b	0.7 mol/l ^c
Standard	TMS intern	TMS intern	Nitromethan extern
Temperatur	20°C	25°C	20°C
Meßfrequenz	60 MHz	50.3 MHz	20.3 MHz
Pulse flip angle		25°	45°
90° Puls		17 µs	45 µs
Filterbreite		6600 Hz	8250 Hz
Spektrale Breite		12000 Hz	15000 Hz
Aquisitionszeit		1.2 s	1.1 s
Puls Wiederholungszeit		7–8 s	40–60 s
Pulssequenz		1-Puls ^d APT ^f	1-Puls ^e
Anzahl der akkumulierten Messungen		2000	2000–3000
Detektion		QD	QD
Fourier-Zahl		32768	32768
exponentielle Wichtung		0.3 s	0.3 s

^a Gemessen im Rohr 5 mm Ø.

^b Gemessen im Rohr 10 mm Ø.

^c Gemessen im Rohr 16 mm Ø.

^d ^{13}C (^1H)-NMR-Experimente mit Breitbandentkopplung mit hoher Senderleistung.

^e ^{15}N (^1H)-NMR-Experimente mit gepulster Protonenentkopplung zur Unterdrückung des NO-Effektes.

^f J -moduliertes Doppel-Spin-Echo-Experiment mit Pulsabständen $\tau = 7$ bzw. $\tau + \Delta = 8$ ms.

gekühlten Suspension von 86 g (0.6 mol) pulverisiertem Calciumhypochlorit 0.2 mol Benzolsulfonamid, danach 100 ml Eisessig und rührt 1 h im Kältebad weiter. 4 scheidet sich ölig ab. Man extrahiert die Mischung 5 mal mit 100 ml Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit 50 ml einer Lösung, die durch Ansäuern der oben genannten Calciumhypochloritsuspension mit Eisessig erhalten wird, trocknet über Calciumchlorid, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus wenig Chloroform um.

N,N-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid (**4b**). Ausbeute 29.8 g (62%); Schmp. 81°C (Lit.¹⁰ 83°C).

N,N,p-Trichlorbenzolsulfonamid (**4c**). Ausbeute 45.3 g (87%); Schmp. 81°C (Lit.¹¹ 83°C).

N,N-Dichlor-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**4d**). Ausbeute 38.9 g (76%); Schmp. 74°C (Lit.¹² keine Daten). IR (KBr): 1320, 1160 cm^{-1} (SO_2); keine NH-Bande. Die Reaktion mit Natronlauge zu **3d** beweist die Konstitution.

Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide 3. Man löst 0.2 mol *N,N*-Dichlorbenzolsulfonamid **4** in 320 ml 10proz. Natronlauge unter Erwärmen und kühlt auf ca. 3° ab. Das auskristallisierte **3** wird nach 12 h abgesaugt, auf dem Filter schnell mit 30 ml Eiswasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum über Kieselgel getrocknet. Bestimmung des aktiven Chlors: Man gibt zur Lösung von 1 g Kaliumiodid in 60 ml destilliertem Wasser 2 Tropfen Eisessig, danach 200–300 mg Natriumsalz **3** und titriert mit 0.1 N wäbr. Natriumthiosulfat-Lösung und Stärke als Indikator.

Natrium-N,p-dichlorbenzolsulfonamid (3c). Ausbeute 41.2 g (83%); Schmp. 189°C (Zers.) (Lit.¹¹ 190°C); aktives Chlor 92.3%.

Natrium-N-chlor-p-methoxybenzolsulfonamid (3d). Ausbeute 26.8 g (55%); Schmp. 162–170°C (Zers.); aktives Chlor 91.0%.

Ethyl-N-chlorcarbammat (2f). Zur gerührten Lösung von 0.25 mol Ethylcarbammat und 40 g Natriumacetat in 80 ml Wasser und 5 ml Eisessig wird die Lösung von 0.25 mol Chlor in ca. 300 ml Tetrachlorkohlenstoff (iodometrische Bestimmung) gegeben. Man rührt danach weitere 0.5 h, trennt

die organische Phase ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Zur Entfernung des Restwassers wird der Rückstand in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausbeute 20 g (65%), n_D^{20} 1.4330, aktives Chlor¹⁴ 97.3%. Die Reaktion mit **1** zu **5f** beweist die Konstitution.

A) Hydrochloride 5 aus 2-Thiopyridon (1) und N-Chloramiden 2 oder N,N-Dichloramiden 4. Man tropft zur gerührten, auf -10°C gekühlten Lösung von 0.02 mol **1** in 100 ml Chloroform die Lösung von 0.03 mol *N*-Chloramid **2** oder *N,N*-Dichloramid **4** in 50 ml Chloroform, rührt anschließend noch 1 h bei -10°C und danach 16 h bei Raumtemperatur. Ausgefallenes **5** wird abgesaugt und 4 mal mit 25 ml Chloroform gewaschen. Für die Analyse wird **5** noch 2 mal mit 50 ml Chloroform verrührt, abfiltriert und getrocknet. Die Chloroformlösungen enthalten die zu den *N*-Chloramiden gehörigen Amide und bei den Umsetzungen mit den *N*-Chlor-o-nitrobenzamidinen **2e** und **4e** auch o-Nitrobenzonitril: Man schüttelt die vereinigten Chloroformlösungen mit 100 ml 8proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, saugt das ausgefallene Produkt **P** ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es. Die von der wäßrigen Phase abgetrennte Chloroformphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird abdestilliert, es hinterbleibt der Rückstand **R**. **P** und **R** werden an Kieselgel mit Methylchlorid chromatographiert. Man erhält die zu den *N*-Chloramiden gehörigen Amide aus **P** und **R**, o-Nitrobenzonitril aus **R**.

B) Pikrate 6 aus Hydrochloriden 5. Man gibt zu einer gesättigten ethanolischen Pikrinsäurelösung das gleiche Volumen einer ethanolischen Lösung des Hydrochlorids **5**, kocht kurz auf und läßt abkühlen. Das auskristallisierte Pikrat wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

C) N-(2-Pyridylthio)amide 7 aus Hydrochloriden 5. Die Suspension von 1 g Hydrochlorid **5** in 100 ml Chloroform wird mit 100 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt. Man trennt die Chloroformphase ab, extrahiert die wäßrige Phase 2 mal mit 50 ml Chloroform, trocknet die vereinigten Chloroformphasen mit Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Angaben zu den Destillationsrückständen stehen bei den Verbindungen.

D) Titration der N-(2-Pyridylthio)amide 7 oder Hydrochloride 5. Mit Methylrot als Indikator wird die Lösung von ca. 0.5 mmol **7** oder **5** in 50 ml Methanol + 50 ml destilliertem Wasser mit 0.05 N Natronlauge titriert.

E) N-(2-Pyridylthio)amide 7 aus 2-Thiopyridon (1) und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden 3. Man tropft zur gerührten, auf 0°C abgekühlten Suspension von 0.044 mol **3** in 100 ml Ethanol die Lösung von 0.040 mol **1** in 100 ml Chloroform, rührt nach beendeter Zugabe noch 2 h bei 0°C , saugt vom Feststoff (überwiegend NaCl) ab, destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel, gibt zum Destillationsrückstand 40 ml Ethanol und läßt die Lösung 2 Tage bei ca. 3°C (Kühlschrank) stehen. Ausgefallenes **7** wird abgesaugt und aus dem bei den Verbindungen genannten Lösungsmittel umkristallisiert.

N-(2-Pyridylthio)benzolsulfonamid (**7a**), Hydrochlorid **5a** und Pikrat **6a**

5a aus 1 und 4a nach A. Ausbeute 1.4 g (24%); Schmp. 128°C (Zers.). IR (KBr): 2900 (NH), 1160, 1360 cm^{-1} (SO_2). Titration nach D: 0.6 mmol **5a** verbrauchen 1.16 mmol NaOH. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (302.5): Ber.: C, 43.63; H, 3.63; N, 9.25; O, 10.57; S, 21.16. Gef.: C, 44.01; H, 3.58; N, 9.06; O, 10.25; S, 21.16.

6a aus 5a nach B. Schmp. 129°C (Zers.). $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_9\text{S}_3$ (495.4): Ber.: C, 41.12; H, 2.63; N, 14.13; O, 29.06. Gef.: C, 41.70; H, 2.68; N, 14.69; O, 28.52.

7a aus 5a nach C. Der feste Destillationsrückstand ließ sich nicht umkristallisieren, aus der heißen Chloroformlösung kristallisierte Benzolsulfonamid. Titration: 0.56 mmol Rückstand (Ber. als **7a**) verbrauchen 0.55 mmol NaOH.

N-(2-Pyridylthio)-*p*-toluolsulfonamid (**7b**), Hydrochlorid **5b**

5b aus 1 und 4b nach A. Ausbeute 2.2 g (53%); Schmp. 107°C (Zers.). IR (KBr): 2900 (NH), 1160, 1360 cm^{-1} (SO_2). Titration nach D: 0.47 mmol **5b** verbrauchen 0.93 mmol NaOH. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (316.8): Ber.: C, 45.49; H, 4.14; N, 8.84; O, 10.10; S, 20.24. Gef.: C, 45.46; H, 4.25; N, 8.84; O, 10.37; S, 20.26.

7b aus 5b nach C oder aus 1 und 3b. Man kristallisiert den Destillationsrückstand nach C oder **7b** nach E aus Ethylacetat um, dabei ist ein längeres Erhitzen zu vermeiden. Ausbeute nach E 2.2 g (20%);

Schmp. 156°C (Zers.). IR (KBr): 2900, 2600 (NH), 1320, 1160 cm^{-1} (SO_2). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 7.0–8.5 (m; 9H, Pyridin-, Benzol-CH und NH), 2.4 (s; 3H, CH_3). Titration nach D: 0.53 mmol **7b** verbrauchen 0.525 mmol NaOH. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (280.3): Ber.: C, 51.43; H, 4.31; N, 10.00; S, 22.87. Gef.: C, 51.46; H, 4.34; N, 10.12; S, 22.83.

N-(2-Pyridylthio)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (**7c**) aus **1** und **3c** nach E. Ausbeute 0.6 g (5%, aus Ethylacetat umkristallisiert); Schmp. 155°C (Zers.). IR (KBr): 3000, 2650 (NH), 1330, 1160 cm^{-1} (SO_2). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 7.0–8.5 (m; 9H, Pyridin-, Benzol-CH und NH). $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (300.8); Ber.: C, 43.93; H, 3.02; N, 9.31; S, 21.32; Cl, 11.79. Gef.: C, 43.92; H, 3.14; N, 9.34; S, 21.21; Cl, 11.67.

N-(2-Pyridylthio)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**7d**) aus **1** und **3d** nach E. Ausbeute 0.5 g (4%, aus Toluol/Ethylacetat umkristallisiert); Schmp. 149°C (Zers.). IR (KBr): 2950, 2600 (NH), 1320, 1150 cm^{-1} (SO_2). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 7.0–8.5 (m; 9H, Pyridin-, Benzol-CH und NH), 3.9 (s; 3H, OCH_3). $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (296.4): Ber.: C, 48.63; H, 4.08; N, 9.45; S, 21.64. Gef.: C, 48.55; H, 4.57; N, 9.50; S, 21.45.

N-(2-Pyridylthio)-*o*-nitrobenzamid (**7e**), Hydrochlorid **5e** und Pikrat **6e**

5e und *o*-Nitrobenzonitril aus **1** und **4e**^{1b} oder **2e**⁹ nach A.

5e: Ausbeuten: 4.6 g (74%) mit **4e**, 4.5 g (72%) mit **2e**; Schmp. 157°C (Zers.). IR (KBr): 3100 (NH), 1520, 1340 cm^{-1} (NO_2). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ (311.7): Ber.: C, 46.23; H, 3.23; N, 13.48; O, 15.40; S, 10.27. Gef.: C, 45.72; H, 3.22; N, 13.33; O, 15.31; S, 10.11. —*o*-Nitrobenzonitril: Ausbeuten 0.7 g (16%) mit **4e**, 0.2 g (5%) mit **2e**; Schmp. 108°C (Lit.¹⁵ 110°C).

Pikrat **6e** aus **5e** nach B. Schmp. 169°C (Zers.). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_7\text{O}_9\text{S}_2$ (540.8): Ber.: C, 52.36; H, 3.27; N, 15.27; O, 17.45; S, 11.63. Gef.: C, 52.45; H, 3.24; N, 15.25; O, 17.09; S, 11.82.

7e aus **5e** nach C. Der Rückstand kann bei kurzzeitigem Erhitzen aus Chloroform umkristallisiert werden. Schmp. 133°C (Zers.). IR (KBr): 3100 (NH), 1700 (CO), 1510, 1340 cm^{-1} (NO_2).

Thermolyse von **7e**. 1.0 g **7e** werden in einer Sublimationsapparatur im Ölpumpenvakuum im Ölbad auf 200°C erhitzt. Chromatographische Auftrennung an Kieselgel liefert 0.5 g *o*-Nitrobenzamid, 0.3 g 2,2'-Dipyridyldisulfid und Schwefel.

N-(2-Pyridylthio)ethylurethan (**7f**), Hydrochlorid **5f**, Pikrat **6f**

5f aus **1** und **4f**¹³ oder **2f** nach A. Ausbeuten 1.5 g (35%) mit **4f**, 3.7 g (79%) mit **2f**; Schmp. 109°C (Zers.). IR (KBr): 3000 (NH), 1720 cm^{-1} (CO). Titration nach D: 0.85 mmol **5f** verbrauchen 0.85 mmol NaOH. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (234.7): Ber.: C, 40.93; H, 4.72; N, 11.94; O, 13.64; S, 13.66. Gef.: C, 40.63; H, 4.81; N, 11.93; O, 14.18; S, 13.63.

Pikrat **6f** aus **5f** nach B. Schmp. 112°C (Zers.). $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_9\text{S}$ (427.3): Ber.: C, 39.34; H, 3.04. Gef.: C, 39.25; H, 2.92.

7f aus **5f** nach C. Der ölige Rückstand wird an Kieselgel mit Essigester als Elutionsmittel chromatographiert, danach in heißem Chloroform aufgenommen. Man filtriert heiß vom Ungelösten und destilliert das Lösungsmittel ab, zuletzt im Ölpumpenvakuum. **7f** bleibt als Öl zurück. IR (Film): 3000 (NH), 1710 cm^{-1} (CO). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (198.2): Ber.: C, 48.46; H, 5.08; N, 14.13; S, 16.16. Gef.: C, 48.33; H, 5.11; N, 13.84; S, 15.53.

N-(2-Benzothiazolylthio)-*o*-nitrobenzamid (**12**). 0.02 mol 3H-Benzothiazol-2-thion werden mit 0.03 mol **4d**^{1b} entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift nach A umgesetzt. Ausgefallenes **12** wird abgesaugt und durch Chromatographieren an Kieselgel mit Ethylacetat als Elutionsmittel gereinigt. Ausbeute 2.5 g (38%); Schmp. 157°C (Zers.). IR (KBr): 3200 (NH), 1690 (CO), 1530, 1330 cm^{-1} (NO_2). $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ (331.4): Ber.: C, 50.75; H, 2.73; N, 12.68; O, 14.50; S, 19.33. Gef.: C, 51.01; H, 2.89; N, 12.56; O, 14.22; S, 19.18.

LITERATUR

1. Arbeiten zum Thema sind in der Reihe "Dithiacyclopentene" erschienen: a) F. Boberg, G.-J. Wentrup und M. Koepke, *Synthesis* **1975**, 502; b) G.-J. Wentrup und F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 387; c) F. Boberg, U. Puttins und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 689.

2. Siehe dazu A. Paetz, Dissertation, TU Clausthal 1982.
3. A. V. Fokin, N. P. Chkanikov, V. L. Vershinin und A. F. Kolomiets, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 4, 1949.
4. L. Schmid und B. Becker, *Monatsh. Chem.* **46**, 674 (1925).
5. L. Stefaniak, *Org. Magn. Reson.* **12**, 379 (1979).
6. I. W. J. Still, N. Plavac, D. M. McKinnon und M. S. Chauhan, *Can. J. Chem.* **54**, 280 (1976).
7. G. J. Martin, M. L. Martin und H. P. Gouesnard, "¹⁵N-NMR-Spectroscopy" in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress* **18**, Springer Verlag, Berlin 1981; W. von Philipsborn und R. Müller, *Angew. Chem.* **98**, 381 (1986).
8. Siehe dazu *ASTM E 386*, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spektroskopie, Presentation of NMR-Data and Spectrometer Parameters.
9. T. Imamoto, Y. Tsuno und Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1639 (1971).
10. F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* **87**, 145 (1905).
11. R. R. Baxter und F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* **107**, 1814 (1915).
12. J. Kapovits, F. Ruff und A. Kucsman, *Tetrahedron* **28**, 4413 (1972).
13. F. Boberg und R. Wiedermann, *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 36 (1969), und zwar S. 40.
14. F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* **87**, 381 (1905).
15. A. Reissert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 1039 (1896).
16. T. Saito, A. Koide, Y. Kikuchi und S. Motoki, *Phosphorus and Sulfur* **17**, 153 (1983).