



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 14.11.1970 (P. 144429)

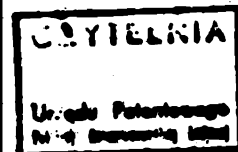
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C07d 77/00

Int.Cl.<sup>2</sup> C07D 341/00



Twórcy wynalazku: H. P. Schelling, Fred Kuhnen

Uprawniony z patentu: Sandoz AG, Bazylea (Szwajcaria)

### Sposób wytwarzania nowych związków 1,2,3-tritianu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków 1,2,3-tritianu o wzorze ogólnym 1, w którym  $R_1$  i  $R_2$ , jednakowe lub różne, oznaczają rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub razem z atomem azotu oznaczają pierścień piroolidynowy, piperidynowy lub morfolinowy, a  $R_3$  oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, oraz ich soli. Związki te wykazują właściwości owadobójcze, roztoczobójcze, nicieniobójcze i grzybobójcze.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze ogólnym 1 można wytwarzać przez reakcję związku o wzorze ogólnym 2, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają znaczenie wyżej podane, z siarczkiem o wzorze 5, w którym M oznacza atom chloru. Proces ten prowadzi się w następujący sposób.

Związek o wzorze ogólnym 2 rozpuszcza się w rozpuszczalniku obojętnym w warunkach reakcji, np. w benzenie, toluenie, chlorobenzenie, w beztlenowej atmosferze, np. w atmosferze azotu i traktuje w temperaturze 0—50°C odczynnikami zasadowym, takim, jak np. etylan sodu w alkoholu, węglan sodu, węglan potasu. Następnie wkrapla się w temperaturze 0—50°C dwuchlorek siarki i mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 10—20 godzin w temperaturze 18—22°C. Przeróbkę końcową prowadzi się w znany sposób.

Można również poddawać reakcji pochodną związku o wzorze 2, przedstawioną wzorem ogólnym 4, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane

2

znaczenie, a Y oznacza grupę wymieniającą na grupę siarczkową, np. grupę benzenosulfonylową, toluenosulfonylową, metanosulfonylową lub siarczynową, z siarczkiem o wzorze 5, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, przy czym można stosować związki o wzorze 5 w postaci bezwodnej lub postaci wodnianów.

Reakcję tę można prowadzić w sposób następujący.

Do związku o wzorze ogólnym 4 w odpowiednim rozpuszczalniku np. metanolu, dodaje się, mieszając, siarczek o wzorze 5 w odpowiednim rozpuszczalniku np. metanolu, przy czym dodawania nie prowadzi się zbyt szybko, między innymi w celu uniknięcia niepożądanego ogrzewania się mieszaniny reakcyjnej. Miesza się jeszcze w ciągu około 1 godziny, korzystnie w temperaturze pokojowej i następnie przerabia się w znany sposób.

Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się w postaci olejów lub w postaci substancji krystalicznych, które rozpuszczają się w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Wykazują one charakterystyczne maksimum absorpcji w ultrafiolecie przy 260—265 mμ.

Sole związków o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się przez dodanie odpowiedniego kwasu do związków o wzorze 1. Można je charakteryzować np. za pomocą ich temperatury topnienia.

Związki o wzorze 2, stosowane jako substancje wyjściowe, można otrzymać w znany sposób przez

redukcyjne odbenzylowanie związków o wzorze ogólnym 3, na przykład za pomocą litu w amoniaku lub sodu w butanolu.

Związki o wzorze 4 stosowane jako substancje wyjściowe można wytworzyć np. przez reakcję związku o wzorze ogólnym 6, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru, ze związkiem o wzorze ogólnym 7, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, a Me oznacza kation metalu lub amonu, korzystnie kation sodowy, w odpowiednim rozpuszczalniku takim, jak np. etanol.

Związki o wzorze ogólnym 6 można otrzymać w znany sposób. Związki o wzorze ogólnym 1 oraz ich sole, np.: etany, benzenesany, szczawiany, chlorowodorki, wodorosiarczyny, wykazują silne właściwości owadobójcze, roztoczobójcze, nicienibójcze i grzybobójcze. Działają one skutecznie zarówno przeciw owadom o narzędziu gębowym gryzącym, jak i ssącym oraz działają doskonale przeciw przędziorkowatym i mają dobre działanie grzybobójcze.

Stwierdzono, że związki działają też systematycznie przeciwko patogennym grzybom. Pod względem działania szkodnikobójczego przewyższają znane związki o podobnej budowie chemicznej.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku przy doskonałym działaniu przeciwko owadom, roztozom, nicieniom i patogennym grzybom wykazują jednocześnie tylko nieznaczny toksyczność dla stałocieplnych. Zwalczanie szkodników prowadzi się według znanych sposobów np. przez traktowanie chronionego organizmu substancjami czynnymi. Substancje czynne mogą zawierać w koncentratkach lub cieczach do opryskiwania domieszki innych, znanych substancji czynnych.

Koncentraty zawierają na ogół 2—90% wagowych substancji czynnej, korzystnie 5—50% substancji czynnej. Ciecze do bezpośredniego stosowania zawierają na ogół 0,02—90% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,1—20% wagowych.

Niżej podane przykłady objaśniają sposób wytwarzania związków o wzorze 1, nie ograniczając zakresu wynalazku. Temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

#### Przykład I. 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian

Rozpuszcza się 14,1 g 1,3-bis/benzylotio/-2-dwumetyloaminopropanu w 280 ml eteru i 420 ml ciekłego amoniaku. Do tego roztworu dodaje się porcjami, mieszając w temperaturze — 65° 4,3 g litu. Po upływie 30 minut do ciemnoniebieskiego roztworu wkrapla się 43 ml etanolu, odstawia się chłodzenie i odparowuje rozpuszczalnik za pomocą strumienia azotu. Pozostałość w postaci brei rozpuszcza się w 280 ml wody i ekstrahuje się eterem w atmosferze azotu. Fazę wodną doprowadza się do wartości pH = 7,5 za pomocą 18% kwasu solnego, nasycza solą kuchenną i ekstrahuje eterem w atmosferze azotu. Wyciągi eterowe osusza się chlorkiem wapnia i odparowuje się, przy czym wytrąca się 1,3-dwumerkapto-2-dwumetyloaminopropan w postaci żółtego oleju. Wodoroszczawian topi się w temperaturze 108—114°.

Rozpuszcza się 4,1 g 1,3-dwumerkapto-2-dwumetyloaminopropanu w 1500 ml bezwodnego toluenu

pod azotem i w temperaturze 10° traktuje się roztworem 4,5 g etylanu sodu w 30 ml etanolu. Po upływie 15 minut wkrapla się 3,4 g dwuchlorku siarki, przy czym temperatura nie przekracza 15°.

5 Mętny roztwór miesza się w ciągu 20 godzin w temperaturze 18—22°, następnie ekstrahuje się dwukrotnie porcjami po 200 ml nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu, przemywa się nasyconym roztworem soli kuchennej, osusza bezwodnym węglanem potasu i odparowuje. Pozostałość chromatografuje się na 300 g żelu krzemionkowego za pomocą mieszaniny benzen/metanol 95:5, przy czym otrzymuje się czysty 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian w postaci jasno-żółtego oleju.

15 Analiza: Wzór sumaryczny  $C_5H_{11}NS_3$ ; ciężar cząsteczkowy 181,3.

Obliczono: 33,1% C, 6,0% H, 7,7% N, 53,0% S; otrzymano: 33,2% C, 6,2% H, 7,6% N, 52,9% S.

Przykład II. Wodoroszczawian 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu

20 Przez wklepienie roztworu eterowego nasyconego bezwodnym kwasem szczawiowym do 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu otrzymuje się wodoroszczawian tego związku o temperaturze topnienia 125—145°.

Analiza. Wzór sumaryczny  $C_7H_{13}NO_4S_3$ ; ciężar cząsteczkowy: 271,4. Obliczono: 31,0% C, 4,8% H, 5,2% N, 35,4% S; otrzymano: 30,7% C, 5,0% H, 4,7% N, 34,8% S.

30 Przykład III. 5-dwumetyloamino-5-metylo-1,2,3-tritian

Do 44,5 g (0,1 mola) 1,3-bis/benzenosulfonylotio/-2-dwumetyloamino-2-metylopropanu w 1000 ml alkoholu metylowego wkrapla się w ciągu 45 minut roztwór 24,5 g (0,1 mola) dziewięciowodnego siarczku sodu w 600 ml metanolu. Miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej, usuwa metanol w niskiej temperaturze pod zmniejszonym ciśnieniem, wytworzonym pompką wodną i pozostałość rozdziela się na fazę eterową i wodną. Fazę eterową oddziela się, przemywa dwukrotnie wodą i osusza nad siarczanem sodu.

Po usunięciu eteru otrzymuje się żółty olej. Na drodze chromatografii na żelu krzemionkowym za pomocą eteru otrzymuje się czysty 5-dwumetyloamino-5-metylo-1,2,3-tritian.

Analiza. Wzór sumaryczny  $C_8H_{15}NS_3$ ; ciężar cząsteczkowy: 195,3. Obliczono: 36,9% C, 6,6% H, 7,1% N, 49,2% S; otrzymano: 37,2% C, 6,7% H, 7,1% N, 48,9% S.

Przykład IV. Wodoroszczawian 5-dwumetyloamino-5-metylo-1,2,3-tritianu

Przez wklepienie eterowego roztworu nasyconego bezwodnym kwasem szczawiowym do 5-dwumetyloamino-5-metylo-1,2,3-tritianu otrzymuje się wodoroszczawian o temperaturze topnienia 114—116°.

Analiza. Wzór sumaryczny  $C_8H_{15}NO_4S_3$ ; ciężar cząsteczkowy: 285,4. Obliczono: 33,7% C, 5,3% H, 4,9% N, 33,7% S; otrzymano: 33,4% C, 5,2% H, 4,2% N, 33,1% S.

W sposób analogiczny do podanego w przykładach I—IV, otrzymuje się niżej podane związki o wzorze 1:

5-piperydino-1,2,3-tritian

65 Analiza. Wzór sumaryczny:  $C_8H_{15}NS_3$ ; ciężar czą-

steczkowy: 221,4. Obliczono: 43,4% C, 6,8% H, 6,3% N, 43,4% S; otrzymano: 43,6% C, 6,8% H, 6,2% N, 43,6% S. Temperatura topnienia 52–54°.

Wodoroszczawian 5-piperydy-no-1,2,3-tritianu

Analiza: wzór sumaryczny  $C_{10}H_{17}NO_4S_3$ ; ciężar cząsteczkowy: 311, temperatura topnienia 160–170°.

5-morfolino-1,2,3-tritian

Analiza. Wzór sumaryczny:  $C_7H_{13}NOS_3$ ; temperatura topnienia 94–96°; ciężar cząsteczkowy: 223,3.

Obliczono: 37,6% C, 5,9% H, 6,3% N, 43,1% S; otrzymano: 38,0% C, 6,2% H, 6,3% N, 43,4% S.

Wodoroszczawian 5-morfolino-1,2,3-tritianu

Analiza. Wzór sumaryczny:  $C_8H_{15}NO_4S_3$ ; ciężar cząsteczkowy: 313,3; temperatura topnienia 165–166°.

Przykład V. 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian

35,1 g (0,1 moli) soli monosodowej (w postaci dwuwodzianu) 2-dwumetyloamino-propa-no-1,3-S-tiosiarczanu („Bunte-Salz”) rozpuszcza się w 60 ml roztworu formaldehydu i 600 ml roztworu buforowego o wartości pH 8 (0,5 molarnej), wytworzonego z 94,5 części 0,5 molarnego roztworu wodorofosforanu dwusodowego i 5,5 części 0,5 molarnego roztworu dwuwodorofosforanu potasowego i nasycza się mieszaniną 270 g soli kuchennej. Następnie dodaje się 500 ml chlorku metylenu, po czym energicznie mieszając wkrapla się roztwór 24 g (0,2 moli)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  w 200 ml wody w ciągu 10 minut, przy czym wartość pH wynosząca początkowo 7 wzrasta wkrótce po pierwszym wdropleniu do 8 i wartość pH = 8 utrzymywana jest przez dodawanie 6n kwasu solnego. Miesza się jeszcze w ciągu 10 minut, po czym oddziela fazę wodną, warstwę chlorku metylenu przemycza jeszcze dwukrotnie wodą i suszy siarczanem sodowym. Po ostrożnym odparowaniu chlorku metylenu otrzymuje się jasnożółty tritian, który praktycznie nie zawiera zanieczyszczeń. Wyszuszony roztwór w chlorku metylenu można bezpośrednio stosować do przeprowadzania w szczawian.

Analiza:  $C_7H_{13}NS_3$ , ciężar cząsteczkowy 181,3 obliczono: C 33,1% H 6,0% N 7,7% S 53,0% znaleziono: 33,2% 6,2% 7,6% 52,9%

Przykład VI. Wodoroszczawian 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu

Do roztworu 0,1 mola dwumetyloamino-1,2,3-tritianu w chlorku metylenu wprowadza się szybko roztwór 10 g bezwodnego kwasu szczawowego w 100 ml alkoholu. Po upływie krótkiego czasu wytrąca się wodoroszczawian w postaci bezbarwnego krystalicznego proszku, który po upływie 30 minut mieszanina odsadza się i przemycza alkoholem.

Analiza:  $C_7H_{13}NO_4S_3$ , ciężar cząsteczkowy 271,4 obliczono: C 31,0% H 4,8% N 5,2% S 35,4% znaleziono: 30,7% 5,0% 4,7% 34,8%

Przykład VII. 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian (bez wydzielania soli monosodowej 2-dwumetyloaminopropano-1,3-5-tiosiarczanu — „Bunte-Salz”)

19,2 g (0,1 moli) chlorowodoru 2-dwumetyloamino-1,3-dwuchloropropanu i 50 g (0,2 moli)  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  miesza się w ciągu 2 godzin w 100 ml 50% metanolu w temperaturze 60°. Metanol usuwa się pod obniżonym ciśnieniem w niższej temperaturze, a wodny roztwór zadaje się 60 ml formaldehydu i 600 ml buforu (0,5 molarnego) o wartości pH = 8. Wytrąca się dwukrotnie z 100 ml

chloroformu. Po oddzieleniu chloroformu dodaje się 270 g soli kuchennej i zadaje się 500 ml eteru. W ciągu 15 minut wkrapla się roztwór 24 g  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (0,1 moli) w 200 ml wody, utrzymując wartość pH = 8 przez równoczesne dodawanie 6 n kwasu solnego. Po upływie dalszych 5 minut oddziela się fazę wodną, a roztwór eterowy przemycza dwukrotnie wodą. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian o czystości około 80%.

Związki wyjściowe o ogólnym wzorze 4 można otrzymać na przykład w sposób następujący:

Sól monosodowa 2-dwumetyloaminopropano-1,3-S-tiosiarczanu („Bunte-Salz”) o wzorze 9

219 g (1,14 moli) chlorowodoru 2-dwumetyloamino-1,3-dwuchloropropanu i 565 g pięciowodzianu tiosiarczanu sodu miesza się w 1200 ml 50% wodnego roztworu metanolu w ciągu 3 godzin w temperaturze 60°C. Roztwór odparowuje się do sucha, a pozostałość ogrzewa się do wrzenia z 2,5 litra 80% alkoholu i sączy na gorąco. Po ochłodzeniu wykryszalizowuje sól w ilości 274,3 g (73,5%) o temperaturze topnienia 142–143° (rozkład).

W sposób opisany w przykładach I–VII można otrzymać również następujące związki o ogólnym wzorze 1:

5-pirolidyno-1,2,3-tritian o wzorze 10, Rf = 0,55 (chromatografia cienkowarstwowa na płytkach z żelu krzemionkowego, środek rozwijający — eter).

Analiza:  $C_7H_{13}NS_3$ , ciężar cząsteczkowy 207 obliczono: C 40,5% H 6,2% N 6,7% S 46,4% znaleziono: 40,1% 6,5% 6,7% 46,0%

Wodoroszczawian 5-pirolidyno-1,2,3-tritianu, temperatura topnienia 172° (rozkład).

Analiza:  $C_8H_{15}NO_4S_3$ , ciężar cząsteczkowy 297 obliczono: C 36,4% H 5,0% N 4,7% O 21,5% S 32,3% znaleziono: 36,4% 5,2% 4,6% 22,0% 31,9%

5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian o wzorze 11 — żółty olej.

Analiza:  $C_7H_{13}NS_3$ , ciężar cząsteczkowy 209 obliczono: C 40,2% H 7,1% N 6,7% S 45,9% znaleziono: 40,3% 7,2% 6,6% 45,8%

Wodoroszczawian 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu, biały, krystaliczny proszek o temperaturze topnienia 125–126° (rozkład).

Analiza:  $C_8H_{17}NO_4S_3$ , ciężar cząsteczkowy 299 obliczono: C 36,4% H 5,4% N 4,7% S 32,1% znaleziono: 36,4% 5,4% 4,6% 31,9%

Tritian wytwarza się z „Bunte-Salz” według przykładu V.

Sól monosodowa 2-dwumetyloaminopropano-1,3-S-tiosiarczanu („Bunte-Salz”) o wzorze 12, temperatura topnienia 137–138° (rozkład).

Analiza:  $C_7H_{13}NNaO_4S_4$ , ciężar cząsteczkowy 361 obliczono: C 23,9% H 4,4% N 3,9% znaleziono: 23,0% 4,6% 3,7%

Sól monosodowa 2-pirolidyno-propa-no-1,3-S-tiosiarczanu („Bunte-Salz”), temperatura topnienia 51–53°,  $C_7H_{13}NaS_4O_6$ .

Przykład VIII. Chlorowodorek 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu

Do eterowego roztworu 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu wprowadza się suchy chlorowódor, przy czym wytrąca się ilościowo sól o temperaturze topnienia 176–177° (rozkład).

Analiza:  $C_5H_{12}ClNS_3$ , ciężar cząsteczkowy 218  
obliczono: C 27,5% H 5,5% Cl 16,3% N 6,4% S 44,0%  
znaleziono: 27,6% 5,5% 16,6% 6,6% 43,9%

Przykład IX. p-Toluenosulfonian 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu

Do eterowego roztworu 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu wprowadza się kwas p-toluenosulfonowy, przy czym wytrąca się sól o temperaturze topnienia 192—193°.

Analiza:  $C_{12}H_{19}NO_3S_4$ , ciężar cząsteczkowy 353  
obliczono: C 40,8% H 5,3% N 3,9% O 13,6% S 36,3%  
znaleziono: 40,9% 5,4% 4,0% 13,3% 35,9%

Przykład X. p-Toluenosulfonian soli 5-trójmetyloamoniowej 1,2,3-tritianu

5-dwumetyloamino-1,2,3-tritian rozpuszcza się w nitrometanie i dodaje niewielki nadmiar estru metylowego kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszaninę pozostawia się, przy czym wykrystalizowuje czwartorzędowa sól amoniowa o temperaturze topnienia 200° (rozkład).

Przykład XI. Metanosulfonian 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu

Do roztworu 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu w czterowodorofuranie wprowadza się roztwór kwasu metanosulfonowego w czterowodorofuranie. Wydziela się oleisty produkt, którego po dekantowaniu, przemywaniu czterowodorofuranem i suszeniu w wysokiej próżni nie można doprowadzić do krystalizacji.

Analogicznie do przykładu XI wytwarza się wodorosiarczian 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu oraz dwuwodorofosforan 5-dwumetyloamino-1,2,3-tritianu. Produktów tych również nie udało się doprowadzić do krystalizacji.

W celu wytworzenia związków wyjściowych o wzorze ogólnym 4 można postępować według niżej podanego przykładu.

1,3-bis(benzenosulfonylotio)-2-piperydino-propan o wzorze 8.

Rozpuszcza się 116 g (0,5 mola) chlorowodoru 1-piperydino-2,3-dwuchloropropanu w 800 ml i traktuje się roztworem 11,5 g (0,5 mola) sodu w 400 ml alkoholu. Po dodaniu 200 g (1 mol) benzenotiosulfonianu sodu mieszaninę miesza się w temperaturze 50° w ciągu 4 godzin. Wytrąconą sól ku-

chenną odsącza się i przesącz odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszcza się w metanolu i poddaje się krystalizacji. Temperatura topnienia 104—106°.

5 Analiza. Wzór sumaryczny:  $C_{20}H_{23}NO_4S_4$ ; ciężar cząsteczkowy: 471,6.

Obliczono: 50,9% C, 5,3% H, 3,0% N, 27,2% S, otrzymano: 50,7% C, 5,4% H, 3,0% N, 27,0% S.

Analogicznie otrzymuje się niżej podane związki o wzorze 4:

1,3-bis(benzenosulfonylotio)-2-morfolino-propan

Analiza. Wzór sumaryczny:  $C_{19}H_{23}NO_4S_4$ ; ciężar cząsteczkowy: 473,6. Otrzymano: 48,2% C, 4,8% H, 2,9% N, 27,1% S, obliczono: 48,0% C, 4,8% H, 2,9% N, 27,3% S. Temperatura topnienia 109—110°.

15 1,3-bis-(benzenosulfonylotio)-2-dwumetyloamino-2-metylopropan.

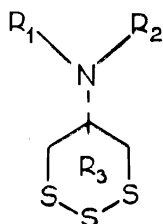
Analiza. Wzór sumaryczny:  $C_{19}H_{23}NO_4S_4$ ; ciężar cząsteczkowy: 445,6.

20 Obliczono: 48,5% C, 5,2% H, 3,1% N, 28,7% S, otrzymano: 48,0% C, 5,3% H, 2,9% N, 28,5% S.

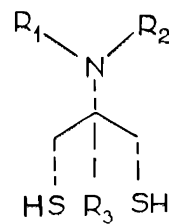
Temperatura topnienia 75—76°.

#### Zastrzeżenie patentowe

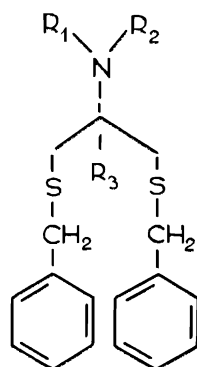
25 Sposób wytwarzania nowych związków 1,2,3-tritianu o wzorze ogólnym 1, w którym  $R_1$  i  $R_2$  są jednakowe lub różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub razem z atomem azotu oznaczają pierścień pirolidynowy, piperidynowy lub morfolinowy, a  $R_3$  oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, znamieny tym, że związek o wzorze ogólnym 2, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z siarczkiem o wzorze 5, w którym M oznacza atom chloru, względnie ze związkiem o wzorze 5, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, poddaje się reakcji pochodną związku o wzorze 2 przedstawioną wzorem ogólnym 4, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie, a Y oznacza grupę wymieniającą na grupę siarczkową, np. grupę benzenosulfonylową, toluenosulfonylową, metanosulfonylową lub siarczynową, i otrzymane związki o wzorze ogólnym 1 ewentualnie poddaje reakcji z kwasami tworząc sole.



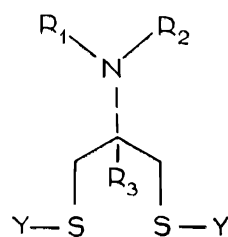
WZÓR 1



WZÓR 2



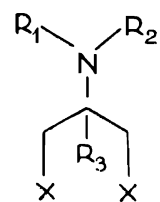
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5

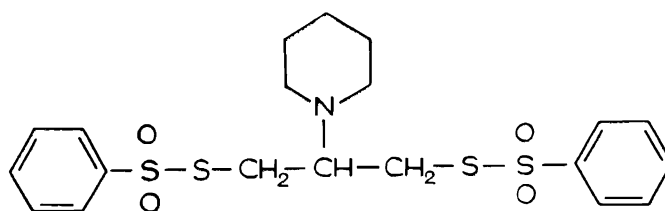


WZÓR 6

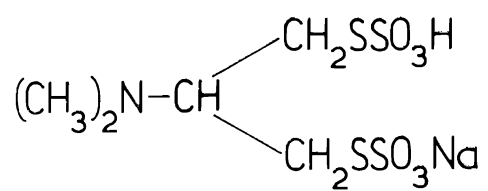
81168

MeSY

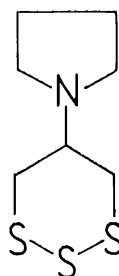
WZÓR 7



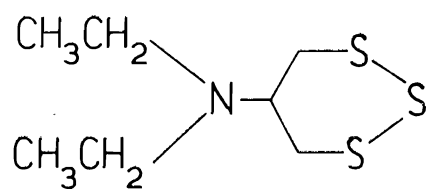
WZÓR 8



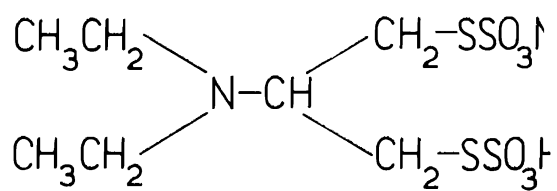
WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12