

Franz Effenberger, Rolf Gleiter¹⁾, Lothar Heider²⁾ und Rolf Niess³⁾

Aminobenzole, III⁴⁾

Reaktion aktivierter Aromaten mit Isocyanaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 27. Juli 1967)

Die Reaktion von Phenoläthern, Aminobenzolen und nichtbenzoiden Aromaten mit Isocyanaten und Isothiocyanaten zu Carbonamiden bzw. Thioamiden wird beschrieben. — Ein Vergleich der Reaktivitäten zeigt, daß die Aktivierung durch drei zueinander *m*-ständige Alkoxygruppen im Benzol der Aktivierung durch eine Dialkylaminogruppe entspricht. — Durch den abgeschwächten aromatischen Charakter in kondensierten Systemen und nichtbenzoiden Aromaten ist ein elektrophiler Angriff bei diesen Verbindungen erleichtert.

Früher konnten wir zeigen, daß die Friedel-Crafts-Reaktion von Isocyanaten mit Benzolderivaten ein einfaches Verfahren zur Synthese *N*-substituierter Benzamide darstellt^{4b)}.

Isocyanate mit definiert abgestuftem elektrophilem Potential sind leicht zugänglich⁵⁾. Die in weiten Grenzen variierbare Reaktionsfähigkeit und der Umstand, daß in den Isocyanaten das elektrophile Zentrum durch einfache Verschiebung von π -Bindungen und nicht durch Sprengung von σ -Bindungen entsteht, läßt diese Verbindungsklasse deshalb als besonders geeignet für die Untersuchung von Substituenteneinflüssen bei elektrophilen Reaktionen erscheinen.

Unsere Versuche hatten gezeigt, daß monosubstituierte Benzole, deren Substituenten einen Hammettschen σ_p -Wert > -0.25 (Alkoxygruppe) aufweisen, mit aliphatischen und aromatischen Isocyanaten nur in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren reagieren^{4b)}. Selbst das extrem reaktive Chlorsulfonylisocyanat läßt sich, wie Graf zeigen konnte, nur unter Zusatz von $AlCl_3$ mit Benzol zum Benzamid umsetzen⁶⁾.

Im Rahmen von Untersuchungen über das Problem der Addition und Substitution an Kohlenstoffdoppelbindungen⁷⁾ interessierten wir uns für den Einfluß stark positiv elektromerer Substituenten auf das Reaktionsverhalten aromatischer Verbindungen

¹⁾ Teil der Dissertat. R. Gleiter, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

²⁾ Diplomarb. L. Heider, Techn. Hochschule Stuttgart 1965.

³⁾ Teil der Dissertat. R. Niess, Techn. Hochschule Stuttgart 1967.

⁴⁾ Als I. und II. Mitteil. in dieser Reihe sollen gelten: ^{4a)} F. Effenberger und R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 472, 480 (1964); ^{4b)} F. Effenberger und R. Gleiter, ebenda 97, 472 (1964).

⁵⁾ C. Naegeli, A. Tyabji und L. Conrad, Helv. chim. Acta 21, 1127 (1938).

⁶⁾ Farbwerke Hoechst AG (Erf. R. Graf), Dtsch. Bundes-Pat. 1010958, C. A. 1960, 2269 h.

⁷⁾ Habilitationsschrift F. Effenberger, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

im Vergleich zum Einfluß dieser Substituenten auf die Reaktionsweise olefinischer Doppelbindungen^{8,9)}. Neben Benzolderivaten, die wir hauptsächlich eingesetzt haben, wurden auch Verbindungen mit abgeschwächtem aromatischem Charakter (kondensierte Aromaten) und nichtbenzoide Aromaten (Azulene, Fulvene) in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Isocyanaten untersucht.

Seefelder hat in zwei Publikationen über ähnliche Versuche berichtet^{10,11)}. Mit Sulfonylisocyanaten gelang ihm die Carbonamidierung tert. aromatischer Amine in *p*-Stellung ohne die Anwendung von Katalysatoren¹⁰⁾, und mit *N*-Carbonyl-sulfamidsäurehalogeniden¹²⁾ konnte er verschiedene Phenoläther acylieren¹¹⁾.

Seefelder weist auch schon auf die interessante Analogie im chemischen Verhalten tert. aromatischer Amine einerseits und Vinyläther andererseits hin¹⁰⁾, die auch für unsere Untersuchungen von Bedeutung ist.

In der vorliegenden Arbeit werden die präparativen Aspekte und Möglichkeiten der Umsetzung aktivierter Aromaten mit Isocyanaten aufgezeigt.

A. Umsetzungen von Phenoläthern mit Sulfonylisocyanaten

Als Phenoläther mit abgestufter Reaktionsfähigkeit haben wir Anisol, Resorcindimethyläther und Phloroglucintrimethyläther (**1**) eingesetzt. Die aktivierende Wirkung der zueinander in *m*-Stellung stehenden Methoxygruppen ist in erster Näherung als additiv zu betrachten.

Alkyl-, Aryl- und Acyl-isocyanate reagieren selbst bei längerem Erhitzen mit **1** nicht. Erst *p*-Toluolsulfonylisocyanat liefert nach einstündigem Erwärmen auf 115° mit **1** das Substitutionsprodukt **2a**, während Anisol und Resorcindimethyläther unter diesen Bedingungen unverändert bleiben.

Mit Chlorsulfonylisocyanat (**3**) reagieren neben **1** auch die weniger aktivierten Phenoläther Anisol und Resorcindimethyläther, wobei mit letzterem das schon von *Seefelder* dargestellte¹¹⁾ Substitutionsprodukt **4a** entsteht. Mit Anisol wird dagegen keine Carbonamidierung beobachtet, nach 14stdg. Rückflußkochen in Benzol kann vielmehr Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfon (**5**) in schlechter Ausbeute isoliert werden.

Die Bildung von Diarylsulfonen haben wir schon früher bei der Umsetzung von *p*-Toluolsulfonylisocyanat mit Benzolderivaten in Gegenwart von AlCl₃ beobachtet^{4b)}. Bei den weniger reaktionsfähigen Aromaten ist das elektrophile Potential des Kohlenstoffs der Isocyanatgruppe zu klein, und es kommt deshalb zu einer Spaltung der relativ schwachen S–N-Bindung in den Sulfonylisocyanaten, wobei das Cyanat-Anion als Pseudohalogen austritt und ein Sulfon entsteht.

Schließlich haben wir auch noch die Reaktion von Hydrochinondiäthyläther, 9-Methoxy-anthracen und 9-Methoxy-phenanthren mit **3** untersucht. Erwartungsgemäß ist Hydrochinondiäthyläther in seiner Reaktivität gegenüber einem elektro-

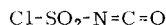
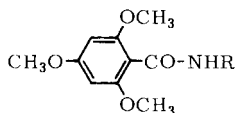
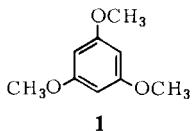
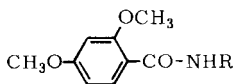
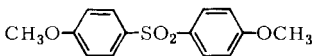
⁸⁾ F. Effenberger und R. Gleiter, Chem. Ber. **97**, 1576 (1964).

⁹⁾ F. Effenberger, R. Gleiter und G. Kiefer, Chem. Ber. **99**, 3892 (1966).

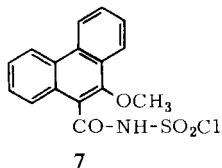
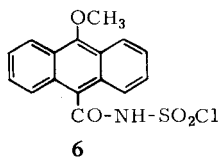
¹⁰⁾ M. Seefelder, Chem. Ber. **96**, 3243 (1963).

¹¹⁾ Badische Anilin & Soda-Fabrik (Erf. M. Seefelder), Dtsch. Bundes-Pat. 1210792, C. A. **65**, 15284 h (1966).

¹²⁾ R. Graf, Chem. Ber. **89**, 1071 (1956); **96**, 56 (1963).

**3****2a:** R = SO₂-C₆H₄-CH₃(*p*)**b:** R = SO₂Cl**c:** R = H**4a:** R = SO₂Cl**b:** R = H**5**

philen Angriff eher mit Anisol als mit Resorcindimethyläther zu vergleichen, da sich der positiv mesomere Effekt der *p*-ständigen Äthoxygruppen nicht addiert. Selbst bei 14stdg. Erhitzen des Hydrochinonäthers mit **3** in absol. Benzol erfolgt keine Carbonamidierung. Nach Hydrolyse isolierten wir zu 54% 2,5-Diäthoxy-benzolsulfonamid. Das evtl. auch zu erwartende Bis-[2,5-diäthoxy-phenyl]-sulfon war nicht nachzuweisen.



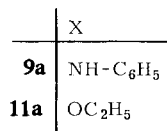
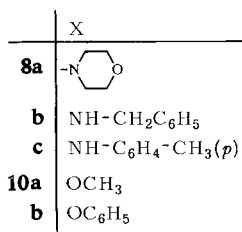
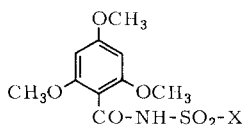
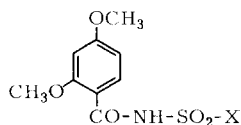
9-Methoxy-anthracen und 9-Methoxy-phenanthren reagieren dagegen schon bei Raumtemperatur mit **3** zu den *N*-Chlorsulfonyl-carbonamiden **6** bzw. **7**, wie aufgrund des abgeschwächten aromatischen Charakters und der damit verbundenen erhöhten Reaktivität der mittleren Ringe im Anthracen bzw. Phenanthren zu erwarten.

Umsetzungen mit den dargestellten *N*-Chlorsulfonyl-amiden

Durch Erhitzen der *N*-Chlorsulfonyl-amide **2b** und **4a** mit verdünnter Kalilauge entstehen praktisch quantitativ die Benzamide **2c** bzw. **4b**. **4b** wurde mit Thionylchlorid in 2,4-Dimethoxy-benzonitril übergeführt, das sich mit dem von *Karrer* und Mitarbb.¹³⁾ dargestellten Nitril als identisch erwies. Dadurch ist die Struktur des Umsetzungsproduktes aus Resorcindimethyläther und Chlorsulfonylisocyanat eindeutig als **4a** bewiesen und die von der Aktivierung her ebenfalls mögliche Substitution in 2-Stellung des Resorcindimethyläthers auszuschließen.

Mit Aminen bzw. Alkoholaten erfolgt nucleophiler Austausch des Halogens in den *N*-Chlorsulfonyl-amiden zu den Sulfonamiden **8** und **9** bzw. den Sulfonsäureestern **10** und **11**.

¹³⁾ *P. Karrer, A. Rebmann und E. Zeller, Helv. chim. Acta 3, 270 (1920).*

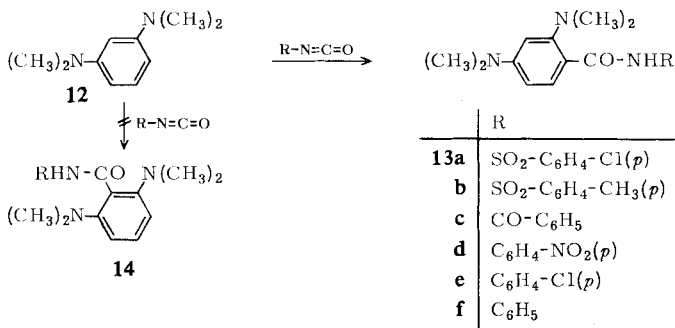


B. Umsetzungen des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*m*-phenyldiamins (**12**) mit Isocyanaten

Eine qualitative Betrachtung der bisherigen Ergebnisse bei der Umsetzung von Isocyanaten mit aktivierten Aromaten und aktivierten Olefinen zeigt, daß Vinyläther, Dialkylaniline und Phloroglucintrimethyläther mit Isocyanaten vergleichbar rasch reagieren, d. h., daß die olefinische Doppelbindung durch eine Alkoxygruppe etwa so stark aktiviert wird wie der Benzolring durch *drei* Alkoxy- bzw. eine Dialkylamino-Gruppe.

Ausgehend von diesen Befunden sollte **12**, ohne Berücksichtigung einer sterischen Hinderung, im Reaktionsverhalten gegenüber Isocyanaten mit Keten-acetalen zu vergleichen sein⁹⁾.

Führt man die Umsetzung von **12** mit verschiedenen Isocyanaten unter den beim Keten-diäthylacetal angewandten Reaktionsbedingungen durch⁹⁾, so entstehen im Vergleich zu den Ketenacetal-Umsetzungen in etwas schlechteren Ausbeuten die substituierten Benzamide **13**. Isomere Amide vom Typ **14** waren nicht nachzuweisen.



Cyclohexylisocyanat, das mit Keten-diäthylacetal noch in 50proz. Ausbeute reagiert⁹⁾, läßt sich mit **12** nicht mehr umsetzen. Als Grund für die verminderte Reaktionsfähigkeit von **12** muß man die sterische Hinderung durch die *o*-ständige Dimethylaminogruppe annehmen.

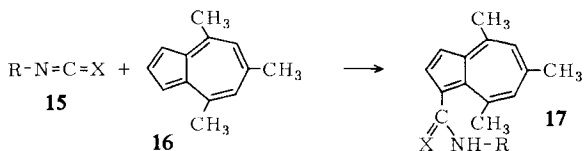
Diese Annahme wird auch durch die Feststellung *Seefelders* gestützt, daß *N,N*-Dialkyl-aniline mit blockierter *p*-Stellung nicht mit Sulfonylisocyanaten reagieren¹⁰⁾.

C. Umsetzungen nichtbenzoider Aromaten mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Fulvene und Azulene als nichtbenzoide, cyclisch konjugierte Systeme nehmen in ihrem Reaktionsverhalten eine Mittelstellung zwischen benzoiden und olefinischen Verbindungen ein^{14, 15}.

Da wir in der vorliegenden Arbeit die Reaktionsweise aktivierter Aromaten und in früheren Untersuchungen schon die Reaktionsweise aktivierter Olefine beschrieben haben^{8,9}), interessierten wir uns auch für das Reaktionsverhalten nichtbenzoider Aromaten gegenüber Isocyanaten (**15**, X = O) und Isothiocyanaten (**15**, X = S). Als nichtbenzoide Aromaten haben wir 4.6.8-Trimethyl-azulen (**16**) und 6-Dimethyl-amino-fulven (**18**) eingesetzt.

16 reagiert schon bei Raumtemperatur in Äther mit Sulfonylisocyanaten bzw. Sulfonylisothiocyanaten^{16a-c)} unter Substitution in 1-Stellung:



	X	R		X	R
17a	O	SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	17c	S	SO ₂ -C ₆ H ₅
b	O	SO ₂ -C ₆ H ₄ -Cl(p)	d	S	SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)
			e	S	SO ₂ -CH ₃

Die Säureamide bzw. -thioamide **17** fallen dabei als rote Kristalle praktisch analysenrein an. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung ist an der Farbänderung der Reaktionslösung von Tiefblau nach Rot gut zu verfolgen.

Das dem *N,N*-Dimethyl-anilin isomere **18** reagiert selbst mit den weniger reaktiven Arylisocyanaten.

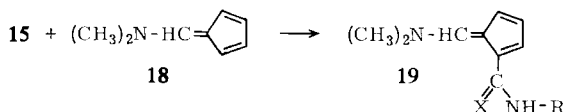
Im Vergleich zu Dimethylanilin, das nur mit Sulfonylisocyanaten zur Reaktion zu bringen ist¹⁰), begünstigt die stärkere Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Grundzustand, auf die *Hafner* und Mitarbb. besonders hingewiesen haben¹⁴), den elektrophilen Angriff der Verbindungen vom Typ **15** am 6-Dimethylamino-fulven (**18**).

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß durch die gezielte Einführung von Substituenten eine Annäherung im Reaktionsverhalten olefinischer und aromatischer Verbindungen erreicht werden kann. Die experimentellen Ergebnisse sollen, ergänzt durch kinetische Messungen, in einer späteren Veröffentlichung diskutiert werden.

¹⁴) Zusammenfassende Literatur über Fulvene vgl. *K. Hafner* und Mitarbb., *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 123 (1963). *J. H. Day*, *Chem. Reviews* **53**, 167 (1953); *E. D. Bergmann* in *J. W. Cook*, *Progress in Organic Chemistry*, Bd. 3, S. 81, Butterworth, London 1955.

¹⁵) Zusammenfassende Literatur über Azulene vgl. *K. Hafner*, *Angew. Chem.* **75**, 1041 (1963), dort weitere Literaturhinweise; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 165 (1964).

¹⁶) ^{16a)} *W. Hägele*, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1963, S. 18; ^{16b)} *H. Ulrich* und *A. A. R. Sayigh*, *Angew. Chem.* **76**, 781 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 639 (1964); ^{16c)} *K. Dickore* und *E. Kühle*, *Angew. Chem.* **75**, 1041 (1963).



	X	R		X	R
19a	O	SO ₂ -C ₆ H ₄ -Cl(p)	19d	S	SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)
b	O	CO-C ₆ H ₅	e	S	SO ₂ -C ₆ H ₅
c	O	C ₆ H ₄ -Cl(p)			

Herrn Professor Dr. H. Bredereck danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die großzügige Bereitstellung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

A) Umsetzungen von Phenoläthern mit Sulfonylisocyanaten

1. *2,4,6-Trimethoxy-N-p-toluolsulfonyl-benzamid (2a)*: 1.68 g *Phloroglucintrimethyläther (1)* und 1.97 g *p-Toluolsulfonylisocyanat*¹⁷⁾ werden 1 Stde. auf 115° erhitzt und das erhaltene rotbraune Öl in 30 ccm Benzol gelöst. Es scheiden sich 3.0 g (82%) blaßgelbe Kristalle ab. Schmp. 150–154°. Aus Methanol Schmp. 179°.

C₁₇H₁₉NO₆S (365.4) Ber. C 55.88 H 5.24 N 3.84 S 8.79
Gef. C 55.02 H 5.34 N 3.90 S 8.76

2. *2,4,6-Trimethoxy-N-chlorsulfonyl-benzamid (2b)*: Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1.68 g **1** in 10 ccm absol. Äther werden 1.42 g *Chlorsulfonylisocyanat*¹⁸⁾ (**3**) gegeben. **2b** fällt in gelblichen Kristallen analysenrein aus. Ausb. 2.9 g (93%), Schmp. 134° (Zers.).

C₁₀H₁₂ClNO₆S (309.7) Ber. C 38.79 H 3.90 N 4.52 Gef. C 39.03 H 3.95 N 4.89

3. *2,4-Dimethoxy-N-chlorsulfonyl-benzamid (4a)*: 1.38 g *Resorcindimethyläther* und 1.42 g **3** werden wie unter 2. umgesetzt. Rohausb. 2.4 g (86%), Schmp. 128–130°, aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 130–132°, Lit.¹¹⁾: Schmp. 131–133°.

C₉H₁₀ClNO₅S (279.7) Ber. C 38.64 H 3.60 N 5.01 Gef. C 39.24 H 3.97 N 5.15

4. *Umsetzung von Anisol mit 3*: 8.6 g *Anisol* und 11.2 g **3** in 20 ccm absol. Benzol werden 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf Eis gegossen und der Rückstand mit 10proz. Kalilauge behandelt. Rohausb. 1.5 g (13%) **5**. Schmp. 100–115°; aus Methanol Schmp. 120°, Lit.¹⁹⁾: Schmp. 129°.

Der Misch-Schmp. mit authent. Material zeigt keine Depression. Auch die IR-Spektren stimmen überein.

5. *Umsetzung von Hydrochinondiäthyläther mit 3*: 4.98 g *Hydrochinondiäthyläther* und 4.2 g **3** in 10 ccm absol. Benzol werden 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf Wasser gegeben und die ausgefallene gelbbraune Verbindung abfiltriert. Ausb. 5.0 g (54%) *2,5-Diäthoxybenzolsulfonamid*, Schmp. 153–154°, Lit.²⁰⁾: Schmp. 154–155°. Der Misch-Schmp. mit authent. Material ist ohne Depression.

¹⁷⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. H. Krzikalla), Dtsch. Bundes-Pat. 817 602, C. A. 47, 2206e (1953).

¹⁸⁾ Das Chlorsulfonylisocyanat wurde uns freundlicherweise von den *Farbwerken Hoechst AG* zur Verfügung gestellt.

¹⁹⁾ S. Smiles und R. Le Rossignol, J. chem. Soc. [London] 93, 755 (1908).

²⁰⁾ E. H. Huntress und F. H. Carten, J. Amer. chem. Soc. 62, 603 (1940).

6. *10-Methoxy-N-chlorsulfonyl-anthracen-carbonsäure-(9)-amid* (**6**): 2.08 g *9-Methoxy-anthracen*²¹) und 1.42 g **3** werden in 15 ccm absol. Benzol gelöst. Die sich erst gelbgrün färbende Lösung scheidet gelbe Kristalle ab. Rohausb. 3.4 g (97%), Schmp. 152° (Zers.); aus Benzol Schmp. 153° (Zers.).

$C_{16}H_{12}ClNO_4S$ (349.8) Ber. C 54.93 H 3.46 N 4.00 Gef. C 54.91 H 3.75 N 4.44

7. *10-Methoxy-N-chlorsulfonyl-phenanthren-carbonsäure-(9)-amid* (**7**): 2.08 g *9-Methoxy-phenanthren*²²) und 1.42 g **3** werden, wie unter 6. beschrieben, umgesetzt. Aus der hellroten Lösung scheiden sich rosafarbene Kristalle ab. Ausb. 2.7 g (77%), Schmp. 156–157° (Zers.).

$C_{16}H_{21}ClNO_4S$ (349.8) Ber. C 54.93 H 3.46 N 4.00 Gef. C 55.19 H 3.83 N 3.98

Umsetzungen der *N*-Chlorsulfonyl-amide **2b** und **4a** mit nucleophilen Agentien

1. *2.4.6-Trimethoxy-benzamid* (**2c**): 3.1 g **2b** werden in einer Lösung von 0.56 g *KOH* in 10 ccm *Wasser* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. **2c** scheidet sich beim Abkühlen kristallin ab. Rohausb. 1.95 g (98%), Schmp. 174–176°, aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 187 bis 188°.

$C_{10}H_{13}NO_4$ (211.2) Ber. C 56.86 H 6.20 N 6.63 Gef. C 56.99 H 6.28 N 6.65

2. *2.4-Dimethoxy-benzamid* (**4b**): 2.8 g **4a** werden in 10 ccm *Wasser* erhitzt und mit 20proz. *Kalilauge* neutralisiert. Das entstehende Öl erstarrt beim Abkühlen. Rohausb. 1.7 g (95%), Schmp. 128–131°, aus *Wasser* Kristalle, Schmp. 134–136°.

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. C 59.65 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.91 H 6.33 N 7.80

2.a) *2.4-Dimethoxy-benzonitril*: 2.5 g **4b** werden in 5 ccm *Thionylchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird das überschüss. Thionylchlorid abdestilliert und das verbleibende braune Öl mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Beim Abkühlen der Auszüge scheiden sich 1.4 g (63%) farblose Nadeln ab. Schmp. 85–87°, Lit.¹³⁾: Schmp. 89°. Der Misch-Schmp. mit der authent. Verbindung zeigt keine Depression.

3. Umsetzungen von **2b** und **4a** mit Aminen

Allgemeine Arbeitsweise: 10 mMol *N*-Chlorsulfonyl-amid werden in 40 ccm absol. Benzol aufgeschlämmt, erwärmt und mit 20 mMol *Amin* versetzt. Die Reaktionsmischung wird kurz aufgekocht, vom Amin-hydrochlorid abfiltriert und aus dem Filtrat gegebenenfalls durch Abdestillieren des Lösungsmittels das Umsetzungsprodukt isoliert.

a) *2.4-Dimethoxy-N-morpholin-sulfonyl-benzamid* (**8a**): Aus 2.8 g **4a** und 1.74 g *Morpholin*. Rohausb. 3.3 g (quantitat.), Schmp. 128–134°; aus Benzol Kristalle, Schmp. 145 bis 146°.

$C_{13}H_{18}N_2O_6S$ (330.4) Ber. C 47.26 H 5.94 N 8.48 Gef. C 47.76 H 5.53 N 8.78

b) *2.4-Dimethoxy-N-benzylaminosulfonyl-benzamid* (**8b**): Aus 2.8 g **4a** und 2.04 g *Benzylamin*. Rohausb. 3.3 g (94%), Schmp. 108–112°, aus Methanol/*Wasser* Kristalle, Schmp. 125–126°.

$C_{16}H_{18}N_2O_5S$ (350.4) Ber. C 54.84 H 5.18 N 8.00 Gef. C 54.95 H 5.36 N 8.18

c) *2.4-Dimethoxy-N-[p-toluidinosulfonyl]-benzamid* (**8c**): Aus 2.8 g **4a** und 2.14 g *p-Toluidin*. Ausb. 3.0 g (86%), Schmp. 172–173°.

$C_{16}H_{18}N_2O_5S$ (350.4) Ber. C 54.84 H 5.18 N 8.00 Gef. C 54.68 H 5.18 N 8.13

d) *2.4.6-Trimethoxy-N-anilinosulfonyl-benzamid* (**9a**): Aus 3.1 g **2b** und 1.86 g *Anilin*. Rohausb. 3.0 g (81%), Schmp. 158–160°, aus Methanol Kristalle, Schmp. 186–187°.

$C_{16}H_{18}N_2O_6S$ (366.4) Ber. C 52.44 H 4.96 N 7.64 Gef. C 52.67 H 5.16 N 7.32

²¹ E. de Barry Barnett, J. W. Cook und M. A. Mattens, J. chem. Soc. [London] **123**, 2003 (1923).

²² R. F. Schultz, E. D. Schultz und J. Cochran, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2902 (1940).

4. Umsetzungen von **2b** und **4a** mit Alkoholaten

Allgemeine Arbeitsweise: 10 mMol *N*-Chlorsulfonyl-amid werden in 5 ccm des Alkohols aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 10 mg-Atom Natrium in Alkohol versetzt und kurz aufgekocht.

Vom ausgefallenen Natriumchlorid wird abfiltriert und das Umsetzungsprodukt aus dem Filtrat, gegebenenfalls durch Einengen, isoliert.

a) *2,4-Dimethoxy-N-methoxysulfonyl-benzamid (10a)*: Aus 2.8 g **4a** in Methanol. Rohausb. 2.5 g (87%), Schmp. 85–86°; aus Methanol Kristalle, Schmp. 105–107°.

$C_{10}H_{13}NO_6S$ (275.3) Ber. C 43.62 H 4.76 N 5.09 Gef. C 43.53 H 4.81 N 5.13

b) *2,4,6-Trimethoxy-N-äthoxysulfonyl-benzamid (11a)*: Aus 3.1 g **2b** in Äthanol. Ausb. 2.8 g (87%), analysenreines Produkt, Schmp. 134–135°.

$C_{12}H_{17}NO_7S$ (319.3) Ber. C 45.14 H 5.37 N 4.39 Gef. C 45.45 H 5.53 N 4.49

5. *2,4-Dimethoxy-N-phenoxy-sulfonyl-benzamid (10b)*: 2.8 g **4a** werden in 20 ccm absol. Benzol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 0.94 g Phenol und 1.01 g Triäthylamin in 100 ccm absol. Benzol versetzt. Es wird 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, vom ausgefallenen Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert und aus dem Filtrat **10b** isoliert. Rohausb. 3.35 g (quantitat.), Schmp. 85–90°, aus Methanol Kristalle, Schmp. 111–113°.

$C_{15}H_{15}NO_6S$ (337.3) Ber. C 53.41 H 4.49 N 4.16 Gef. C 53.48 H 4.87 N 4.38

B) Umsetzungen des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*m*-phenyldiamins (**12**) mit Isocyanaten

Allgemeine Arbeitsweise: 4.1 g (25 mMol) frisch *dest.* **12**²³) in 10 ccm absol. Benzol werden mit einer Lösung von 25 mMol Isocyanat in 10 ccm absol. Benzol versetzt. Nach mehreren Std. destilliert man das Benzol ab und bringt die im Rückstand meist ölig anfallenden Amide **13** durch Anreiben zur Kristallisation. Die reaktionsfähigsten Isocyanate werden bei Raumtemperatur umgesetzt, während bei den reaktionsträgeren Arylisocyanaten ohne Lösungsmittel erhitzt wird.

1. *2,4-Dimethylamino-N-[p-chlor-benzolsulfonyl]-benzamid (13a)*: Mit 5.4 g *p*-Chlor-benzolsulfonylisocyanat⁸⁾ bei Raumtemperatur in Benzol. Rohausb. 9.5 g (quantitat.), Schmp. 146 bis 150°. Aus 100 ccm Äthanol kommen 8.5 g (90%), Schmp. 157–160°.

$C_{17}H_{20}ClN_3O_3S$ (381.9) Ber. C 53.46 H 5.28 N 11.00 Gef. C 53.62 H 5.61 N 10.80

2. *2,4-Dimethylamino-N-[p-toluolsulfonyl]-benzamid (13b)*: Mit 4.0 g *p*-Toluolsulfonylisocyanat bei Raumtemperatur in Benzol. Rohausb. 8.1 g (quantitat.), Schmp. 140–145°. Aus 20 ccm Äthanol 7.3 g (90%), Schmp. 152–154°.

$C_{18}H_{23}N_3O_3S$ (361.5) Ber. C 59.80 H 6.41 N 11.62 Gef. C 59.85 H 6.30 N 11.48

3. *2,4-Dimethylamino-N-benzoyl-benzamid (13c)*: Mit 3.55 g Benzoylisocyanat bei Raumtemperatur in Benzol. Rohausb. 7.65 g (quantitat.), Schmp. 83–90°. Aus Äthanol mit Äther 7.0 g (92%), farblose Kristalle, Schmp. 110°.

$C_{18}H_{21}N_3O_2$ (311.4) Ber. C 69.42 H 6.80 N 13.50 Gef. C 69.07 H 6.82 N 13.17

4. *2,4-Dimethylamino-N-[p-nitro-phenyl]-benzamid (13d)*: Mit 4.1 g *p*-Nitro-phenylisocyanat in Benzol, 5 Min. bei 80°. Rohausb. 8.1 g (quantitat.), Schmp. 170–175°. Aus 80 ccm Benzol 7.3 g (89%), gelbe Nadeln, Schmp. 186–187°.

$C_{17}H_{20}N_4O_3$ (328.4) Ber. C 62.18 H 6.15 N 17.06 Gef. C 62.09 H 6.09 N 16.95

²³) J. Pinnow und M. Wegner, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 3110 (1897).

5. *2,4-Dimethylamino-N-[p-chlor-phenyl]-benzamid (13e)*: Durch 5stdg. Erhitzen mit 3.1 g *p-Chlor-phenylisocyanat* (ohne Lösungsmittel) auf 80°. Ausb. 3.4 g (48%), farblose Kristalle, Schmp. 163–166°.

$C_{17}H_{20}ClN_3O$ (317.8) Ber. C 64.24 H 6.34 N 13.23 Gef. C 63.91 H 6.49 N 13.37

6. *2,4-Dimethylamino-N-phenyl-benzamid (13f)*: Durch 7stdg. Erhitzen mit 2.95 g *Phenylisocyanat* (ohne Lösungsmittel) auf 100°. Rohausb. 2.2 g (31%), Schmp. 97–100°. Aus 20 ccm Äthanol/Wasser (1:1) 2.0 g (28%) farblose Kristalle, Schmp. 112–113°.

$C_{17}H_{21}N_3O$ (283.4) Ber. C 72.05 H 7.47 N 14.83 Gef. C 72.16 H 7.68 N 14.90

C. Umsetzungen nichtbenzoider Aromaten mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

1. *4,6,8-Trimethyl-N-[p-toluolsulfonyl]-azulen-carbonsäure-(1)-amid (17a)*: Zur Lösung von 0.85 g *4,6,8-Trimethyl-azulen (16)*²⁴⁾ in 30 ccm absol. Äther gibt man 1.0 g *p-Toluolsulfonylisocyanat*. Nach kurzer Zeit scheiden sich 1.57 g (86%) rotviolette Kristalle ab. Schmp. 159–161° (Zers.). Aus Äthanol rote Nadeln, Schmp. 170–173° (Zers.).

$C_{21}H_{21}NO_3S$ (367.5) Ber. C 68.63 H 5.76 N 3.82 Gef. C 68.21 H 6.02 N 3.62

2. *4,6,8-Trimethyl-N-[p-chlor-benzolsulfonyl]-azulen-carbonsäure-(1)-amid (17b)*: 0.85 g **16** werden mit 1.08 g *p-Chlor-benzolsulfonylisocyanat* umgesetzt, wie vorstehend. Rohausb. 1.69 g (87%), Schmp. 144–146°. Aus Benzol Schmp. 155–157°.

$C_{20}H_{18}ClNO_3S$ (387.9) Ber. C 61.94 H 4.68 N 3.61 Gef. C 61.80 H 4.69 N 3.46

3. *4,6,8-Trimethyl-N-benzolsulfonyl-azulen-thiocarbonsäure-(1)-amid (17c)*: 0.85 g **16** in 40 ccm absol. Äther läßt man einer Lösung von 1 g *Benzolsulfonylisothiocyanat*^{16c)} in 10 ccm absol. Äther zutropfen. 12 Stdn. später wird der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand durch Anreiben mit Äther zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 1.8 g (97%), Schmp. 122–130°. Die tiefroten Kristalle lassen sich nur schlecht umkristallisieren.

$C_{20}H_{19}NO_2S_2$ (369.4) Ber. C 65.03 H 5.19 N 3.79 S 17.32
Gef. C 64.18 H 4.99 N 3.97 S 17.48

4. *4,6,8-Trimethyl-N-[p-toluolsulfonyl]-azulen-thiocarbonsäure-(1)-amid (17d)*: 0.85 g **16** und 1.06 g *p-Toluolsulfonylisothiocyanat*^{16c)} setzt man wie vorstehend um und fällt das Produkt mit 50 ccm Petroläther aus. Rohausb. 1.5 g (78%), Schmp. 124–129°. Die Verbindung läßt sich nur schlecht aus Äther/Petroläther bei –50° umkristallisieren.

$C_{21}H_{21}NO_2S_2$ (383.4) Ber. C 65.78 H 5.52 N 3.65 S 16.76
Gef. C 66.05 H 5.60 N 3.43 S 16.51

5. *4,6,8-Trimethyl-N-methansulfonyl-azulen-thiocarbonsäure-(1)-amid (17e)*: 1.46 g **16** und 1.19 g *Methansulfonylisothiocyanat*^{16c)} werden in 70 ccm absol. Äther zusammengegeben. Tags darauf werden die ausgefallenen rotbraunen Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen: 2.2 g (83%), analysenreines Produkt, Schmp. 163–172° (Zers.).

$C_{15}H_{17}NO_2S_2$ (307.3) Ber. C 58.63 H 5.58 N 4.56 S 20.82
Gef. C 58.34 H 5.43 N 4.57 S 21.10

6. *6-Dimethylamino-N-[p-chlor-benzolsulfonyl]-fulven-carbonsäure-(2)-amid (19a)*: Zu einer Lösung von 1.2 g *6-Dimethylamino-fulven (18)*²⁵⁾ in 25 ccm absol. Äther werden 2.17 g *p-Chlor-benzolsulfonylisocyanat*⁸⁾ in 10 ccm absol. Äther getropft. Ein gelbbrauner Niederschlag fällt aus. Ausb. 2.5 g (79%). Aus Methanol Kristalle, Schmp. 171° (Zers.).

$C_{16}H_{17}N_2O_3S$ (317.4) Ber. C 53.17 H 4.46 N 8.27 Gef. C 53.43 H 4.65 N 8.56

²⁴⁾ K. Hafner, Angew. Chem. **70**, 425 (1958).

²⁵⁾ K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).

7. *6-Dimethylamino-N-benzoyl-fulven-carbonsäure-(2)-amid (19b)*: 1.2 g **18** und 1.47 g *Benzoylisocyanat* werden wie vorstehend umgesetzt. Rohausb. 1.7 g (63%), Schmp. 195 bis 200°. Aus Methanol Kristalle, Schmp. 199–200° (Zers.).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.02 N 10.44 Gef. C 71.96 H 6.17 N 10.57

8. *6-Dimethylamino-N-[p-chlor-phenyl]-fulven-carbonsäure-(2)-amid (19c)*: 1.2 g **18** und 1.53 g *p-Chlor-phenylisocyanat* werden in 20 ccm absol. Benzol 50 Min. unter Rückfluß erhitzt. Es scheiden sich 1.6 g (59%) gelbe Kristalle ab, Schmp. 190–200° (Zers.); aus Methanol Kristalle, Schmp. 213° (Zers.).

$C_{15}H_{15}ClN_2O$ (274.7) Ber. C 65.58 H 5.51 N 10.19 Gef. C 65.22 H 5.62 N 10.08

9. *6-Dimethylamino-N-[p-toluolsulfonyl]-fulven-thiocarbonsäure-(2)-amid (19d)*: Zu einer Lösung von 1.2 g **18** in 80 ccm absol. Äther werden bei 20° 2.13 g *p-Toluolsulfonylisothiocyanat* in 25 ccm absol. Äther getropft. Ausb. 3.3 g (quantitat.), färbt sich bei 120° schwarz, sintert ab 127°, schmilzt jedoch nicht bis 360°.

$C_{16}H_{18}N_2O_2S_2$ (334.3) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38 S 19.15
Gef. C 57.42 H 5.54 N 8.38 S 19.26

10. *6-Dimethylamino-N-benzolsulfonyl-fulven-thiocarbonsäure-(2)-amid (19e)*: 1.2 g **18** und 2.0 g *Benzolsulfonylisothiocyanat* werden wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 3.15 g (98%), sintert und verfärbt sich > 35°, schmilzt nicht bis 350°.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S_2$ (320.3) Ber. C 56.25 H 5.04 N 8.75 S 20.00
Gef. C 56.57 H 4.85 N 8.51 S 20.10

[337/67]