

N-(Arylaminosulfonyl)benzamide

Kurze Mitteilung

**Michael Bodenteich, Hartmut Inselsbacher, Peter Kroiss
und Herfried Griengl***

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 7. August 1985. Angenommen 4. September 1985)

N-(Arylaminosulfonyl)benzamides (Short Communication)

N-(Arylaminosulfonyl)benzamide **3** were prepared by reaction of N-chlorosulfonylbenzamide or 4-chloro-N-chlorosulfonylbenzamide, resp., with isocyclic and heterocyclic amines.

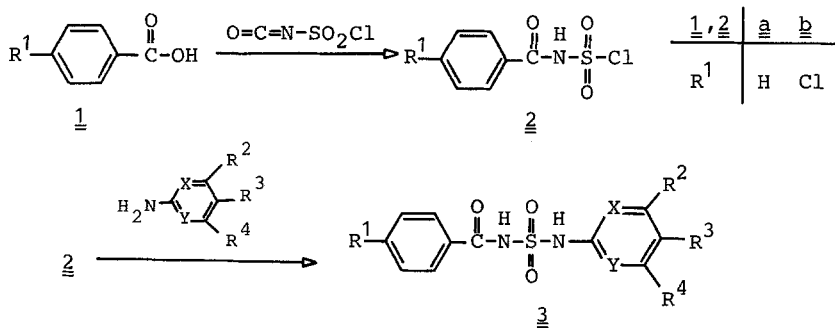
(*Keywords: Benzamides, N-arylaminosulfonyl-*)

N-(Arylaminosulfonyl)benzamide **3** sind Konstitutionsisomere der in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten und herbizid hochaktiven Sulfonylharnstoffe¹. Es ist jedoch nur eine einzige Untersuchung an den isomeren Verbindungen bekannt², in der isocyclische Vertreter dieses Strukturtyps beschrieben sind. Diese besitzen ebenfalls herbizide Wirkung. Im Rahmen von Arbeiten zur Synthese von Pyrimidinen mit potentieller herbizider Aktivität³ wurden daher hetero- und isocyclische N-(Arylaminosulfonyl)benzamide **3 a—3 j** dargestellt und biologisch untersucht.

Der synthetische Zugang erfolgt durch Umsetzung von aromatischen und heteroaromatischen Aminen mit den N-Chlorsulfonylbenzaminen **2**. Diese sind aus den Benzoesäuren **1** durch Umsetzung mit N-Chlorsulfonylisocyanat unter spontaner Decarboxylierung erhältlich^{4,5}. Der bei der Darstellung von **3** gebildete Chlorwasserstoff wird durch Einsatz eines molaren Überschusses an Amin gebunden. Die Verwendung von Hilfsbasen wie Kaliumkarbonat, Triethylamin u. a. führt zu weniger guten Ergebnissen. Die Reinigung erfolgt entweder durch Umkristallisation,

Umfällung (letzteres sehr verlustreich) oder durch Chromatographie an Sephadex LH-20 nach dem Verfahren von Henke^{6,7}.

Die Struktur der N-(Arylaminosulfonyl)benzamide **3 a—3 j** ist durch die spektralen Daten belegt. Die IR-Spektren zeigen die NH-Valenz-



<u>3</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>
X	N	N	N	N	N	N	CH	CH	N	N
Y	N	N	N	CH	CH	CH	CH	CH	N	N
R ¹	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	Cl
R ²	H	H	Cl	H	Me	H	H	Cl	H	H
R ³	H	Cl	H	H	H	Cl	Cl	H	H	Cl
R ⁴	H	H	Me	H	Me	H	H	Cl	H	H

schwingung zwischen 3 000 und 3 400 cm^{-1} und die C=O-Valenzschwingung in dem für Säureamide charakteristischen Bereich (1 645—1 690 cm^{-1}). Von der SO_2 -Gruppe ist nur die symmetrische Valenzschwingung deutlich zu beobachten (1 130—1 160 cm^{-1}). Im Massenspektrum überwiegt die α -Spaltung zur C=O- und SO_2 -Gruppe.

Die biologische Untersuchung erbrachte für **3 a—3 j** keine nennenswerte akarizide, fungizide oder insektizide Wirkung. Überraschenderweise war auch der Herbizidtest (Monokotyle, Dikotyle; Vorauf- und Nachaufverfahren) negativ. Offensichtlich ist die herbizide Wirkung der Sulfonylharnstoffe streng strukturspezifisch und die an N-(Arylaminosulfonyl)benzamidinen beobachtete biologische Aktivität² auf andere Strukturmerkmale der untersuchten Substrate zurückzuführen.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Jubiläumsfonds der Oesterreichischen Nationalbank gefördert (Projekt Nr. 2250) und die Aufnahme der Massenspektren durch das Projekt Nr. 4103 des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht. Der Chemie Linz AG danken wir für die Durchführung der biologischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmp.: *Tottoli*-Apparat, nicht korrigiert. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Hitachi Perkin Elmer R-24 B, 60 MHz, Solvens $\text{DMSO-}d_6$, TMS als interner Standard, chemische Verschiebungen (δ) in ppm. IR-Spektren: Beckman IR-33, KBr-Preßlinge. Massenspektren: Finnigan MAT 212, EI, 70 KeV. Chromatographie^{6,7}: Sephadex LH-20, Fließmittel Methanol, Säulendimension 25×1000 mm. Die Analysenwerte (C, H, N) waren in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Benzamide 3

Zu einer Suspension von 20 mmol der entsprechenden Aminoverbindung in 100 ml wasserfreiem Toluol tropft man eine Lösung von 10 mmol des N-Chlorsulfonylbenzamid in 40 ml wasserfreiem THF und rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum hinterbleibt ein farbloser bis schwach bräunlicher kristalliner Rückstand.

Allgemeine Aufarbeitungsmethoden:

1. Mehrmalige Umkristallisation aus Methanol.
 2. Mehrmalige Umkristallisation aus 2-Propanol.
 3. Chromatographie auf Sephadex LH-20.
 4. Mehrmaliges Umfällen aus verd. NaOH/verd. HCl.
- Nach der Aufarbeitung fallen die Produkte **3** als farblose Kristalle an.

N-(Pyrimidin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3a**)

Aufarbeitung: 1, Ausbeute 1.68 g (60%), Schmp.: 222—224 °C; $^1\text{H-NMR}$: 6.8 (t, $J = 7.5$ Hz, H-5), 7.0—7.6 (m, 3 H, arom.), 7.7—8.0 (m, 2 H, arom.), 8.3 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, H-4, H-6); MS: $m/e = 278 (M^+)$, 158, 105, 103, 95; $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (278.31).

N-(5-Chlorpyrimidin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3b**)

Aufarbeitung: 3, Ausbeute 1.06 g (34%), Schmp.: 260 °C; $^1\text{H-NMR}$: 7.4—7.7 (m, 3 H, arom.), 7.8—8.1 (m, 2 H, arom.), 8.7 (s, 2 H, H-4, H-6). $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$ (312.66).

N-(4-Chlor-6-methylpyrimidin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3c**)

Aufarbeitung: 3, Ausbeute 1.12 g (34%), Schmp.: 132—134 °C; $^1\text{H-NMR}$: 2.1 (s, 3 H, Me), 6.8 (s, 1 H, H-5), 7.0—7.3 (m, 3 H, arom.), 7.5—7.8 (m, 2 H, arom.). MS: $m/e = 326, 328 (M^+)$; 249, 251; 143, 145; 103; 105. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$ (328.67).

N-(Pyridin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3d**)

Aufarbeitung: 1, Ausbeute 1.16 g (42%), Schmp.: 188—190 °C; $^1\text{H-NMR}$: 6.8—8.1 (m, 9 H, arom.), 10.8 (s, breit, 2 H, NH). $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (277.21).

N-(4,6-Dimethylpyridin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3e**)

Aufarbeitung: 1, Mutterlauge 3; Ausbeute 1.53 g (50%), Schmp.: 137—140 °C; ¹H-NMR: 2.1 (s, 3 H, *Me*), 2.2 (s, 3 H, *Me*), 6.5 (s, 1 H, H-5), 7.3—7.5 (m, 3 H, arom.), 7.6—8.0 (m, 2 H, arom.). C₁₄H₁₅N₃O₃S (305.23).

N-(5-Chlorpyridin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3f**)

Aufarbeitung: 1, Ausbeute: 1.78 g (57%), Schmp.: 144—148 °C (Zers.); ¹H-NMR: 6.9—8.2 (m, 8 H, arom.), 11.5 (s, breit, 2 H, NH). MS: *m/e* = 311, 313 (*M*⁺); 191, 193; 128, 130; 105; 103. C₁₂H₁₀ClN₃O₃S (311.66).

N-(4-Chlorphenylaminosulfonyl)benzamid (**3g**)

Aufarbeitung: 2, Ausbeute: 1.43 g (46%), Schmp.: 178 °C (Zers.); ¹H-NMR: 7.1 (m, 4 H, arom.), 7.25—7.35 (m, 3 H, arom.), 7.45—7.70 (m, 2 H, arom.). C₁₃H₁₁ClN₂O₃S (310.66).

N-(3,5-Dichlorphenylaminosulfonyl)benzamid (**3h**)

Aufarbeitung: 2, Ausbeute: 1.52 g (44%), Schmp.: über 270 °C; ¹H-NMR: 7.0 (s, 3 H, arom.), 7.1—7.3 (m, 3 H, arom.), 7.3—7.5 (m, 2 H, arom.). MS: *m/e* = 344, 346, 348 (*M*⁺); 265, 267, 269; 161, 163, 165; 105. C₁₃H₁₀Cl₂N₂O₃S (345.11).

4-Chlor-*N*-(pyrimidin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3i**)

Aufarbeitung: 4.2; Ausbeute: 0.97 g (31%), Schmp.: 163—165 °C (Zers.); ¹H-NMR: 7.1 (t, *J* = 5.5 Hz, 1 H, H-5), 7.6 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 1,4-disubst. Aromat.), 7.9 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 1,4-disubst. Aromat.), 8.6 (d, *J* = 5.5 Hz, 2 H, H-4, H-6). MS: *m/e* = 218, 220; 158; 139, 141; 95. C₁₁H₉ClN₄O₃S (312.74).

4-Chlor-*N*-(5-chlorpyrimidin-2-ylaminosulfonyl)benzamid (**3j**)

Aufarbeitung: 4, anschl. 2, Ausbeute: 0.94 g (27%), Schmp.: 262—264 °C (Zers.); ¹H-NMR: 7.6 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 1,4-disubst. Aromat.), 7.9 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 1,4-disubst. Aromat.), 8.5 (s, 2 H, H-4, H-6). C₁₁H₈Cl₂N₄O₃S (347.18).

Literatur

- ¹ Levitt G., Sulfonyl Ureas: New High Potency Herbicides. In: Pesticide Chemistry, Proceedings of the 5th Internatl. Congress of Pesticide Chemistry, Kyoto, 29. Aug.—4. Sept. 1982 (Miyamoto J., Kearney P. C., Hrsg.), Vol. 1, S. 243. Oxford: Pergamon 1983.
- ² Rhone-Poulenc (Erf. Gough S. T. D., Heiba E. A., Lee G. H., Borrod G., Chene A.), Belg. Pat. 893 939, (26. 1. 1983); Chem. Abstr. **98**, 215335x (1983).
- ³ Eichberger G., Hayden W., Schwarz W., Griengl H., Monatsh. Chem., im Druck.
- ⁴ Farbwerke HOECHST AG. (Erf. Graf R.) D.B.P. 931 225 (4. 8. 1955); Chem. Abstr. **50**, 7861 a (1956).
- ⁵ Dørlars A., Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Stickstoff—Schwefel-Verbindungen. In: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XI/2, S. 700. Stuttgart: G. Thieme. 1958.
- ⁶ Henke H., Laborpraxis **1982**, 62.
- ⁷ Henke H., J. Chromatogr. **254**, 296 (1983).