

N-Arylsulfonyl-N'-pyrimidinylsubstituierte Chloralaminale

Rainer Pucher und Herfried Griengl*

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

(Eingegangen 18. April 1988. Angenommen 20. Mai 1988)

N-Arylsulfonyl-N'-pyrimidinyl Substituted Aminals of Chloral

N-Arylsulfonyl-N'-pyrimidinyl substituted aminals of chloral were prepared from N-(1-Hydroxy-2,2,2-trichloroethyl)arylsulfonamides with thionyl chloride and subsequent reaction with aminopyrimidines.

(*Keywords: Chloral-aminals, N-arylsulfonyl-N'-pyrimidinyl*)

Einleitung

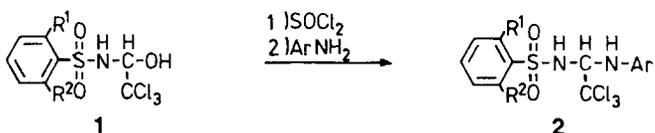
Unsymmetrisch N,N'-disubstituierte Aminale von Chloral zeigen biologische Aktivität gegenüber einer Reihe von Mikroorganismen und vor allem Pilzen [1]. Im Rahmen von Arbeiten zur Synthese neuer potentieller Wirkstoffe zur Anwendung in der Landwirtschaft, die als einen der Molekülbausteine ein Pyrimidinringsystem besitzen [2], wurden N-pyrimidinylsubstituierte Chloralaminale dargestellt, die als weiteres Strukturelement eine Arylsulfonylgruppe aufweisen. Dadurch besitzen diese Verbindungen eine Strukturverwandtschaft zu den biologisch hochaktiven Sulfonylharnstoffen [3].

Ergebnisse und Diskussion

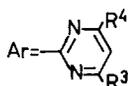
Synthesen

Die Darstellung der als Ausgangsprodukte dienenden Arylsulfonsäurechloride erfolgte nach einer Modifikation der *Sandmayerschen* Reaktion [4] durch Umsetzung der entsprechenden Aryldiazoniumchloride mit SO₂, gelöst in Eisessig, in Gegenwart von CuCl. Zufriedenstellende Ausbeuten von 60—85% wurden nur für Aniline mit elektronenziehenden Substituenten erhalten, während solche mit elektronendrückenden Substituenten nur Ausbeuten um 30% lieferten. Hierauf wurden die Halogenide durch Umsatz mit wässrigem Ammoniak bei 60 °C in die Arylsulfonsäureamide übergeführt [5].

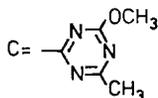
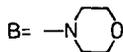
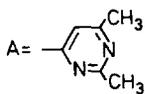
Aus diesen sind die Halbaminal 1 mit Chloral und katalytischen Mengen wäßriger konzentrierter Salzsäure in guten Ausbeuten zugänglich [6]. Daran anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid, gegebenenfalls unter Verwendung eines inerten organischen Lösungsmittels, lieferte die N-(1,2,2,2-Tetrachlorethyl)-arylsulfonsäureamide in quantitativer Aus-



| 1 | R ¹ | R ² |
|---|-----------------|----------------|
| a | Me | H |
| b | Cl | H |
| c | Cl | Cl |
| d | OMe | H |
| e | COOMe | H |
| f | NO ₂ | H |



| 2 | R ¹ | R ² | Ar |
|----|----------------|----------------|----|
| dd | Me | H | A |
| ee | Cl | H | A |
| ff | Cl | Cl | A |
| gg | MeO | H | A |
| hh | Cl | Cl | B |
| ii | Cl | H | B |
| jj | COOMe | H | B |
| kk | Cl | H | C |



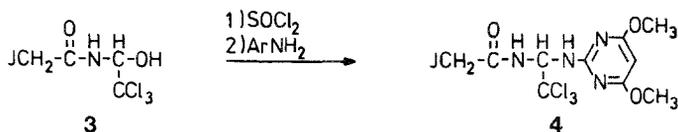
| 2 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|----|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| a | Me | H | Me | Me |
| b | Me | H | Me | H |
| c | Me | H | MeO | Me |
| d | Me | H | MeO | MeO |
| e | Me | H | MeO | H |
| f | Cl | H | Me | Me |
| g | Cl | H | Me | H |
| h | Cl | H | MeO | Me |
| i | Cl | H | MeO | MeO |
| j | Cl | H | MeO | H |
| k | Cl | Cl | Me | Me |
| l | Cl | Cl | Me | H |
| m | Cl | Cl | MeO | Me |
| n | Cl | Cl | MeO | MeO |
| o | Cl | Cl | MeO | H |
| p | MeO | H | Me | Me |
| q | MeO | H | Me | H |
| r | MeO | H | MeO | Me |
| s | MeO | H | MeO | MeO |
| t | MeO | H | MeO | H |
| u | COOMe | H | MeO | H |
| v | COOMe | H | MeO | MeO |
| w | COOMe | H | MeO | Me |
| x | NO ₂ | H | MeO | MeO |
| y | NO ₂ | H | MeO | Me |
| z | NO ₂ | H | MeO | H |
| aa | F | F | MeO | H |
| bb | F | F | MeO | MeO |
| cc | F | F | MeO | Me |

beute [7]. Es ist notwendig, Restmengen von Thionylchlorid und Chlorwasserstoff durch wiederholtes Einengen mit Toluol zu entfernen, da ansonsten die Weiterreaktion mit den Aminopyrimidinen zu den

Zielverbindungen **2** durch Inaktivierung der Aminkomponente aufgrund der Überführung in das Hydrochlorid nur unvollständig abläuft. Die so erhaltenen Chloramine wurden für nachfolgende Umsetzungen als Rohprodukte eingesetzt. Die Struktursicherung erfolgte an einem ausgewählten Beispiel massenspektrometrisch (siehe experimenteller Teil).

Zur Darstellung der Zielverbindungen **2** wurden die Chloramine mit der doppelt molaren Menge Aminopyrimidin in wasserfreiem Toluol bei Rückflußtemperatur umgesetzt. Es ist auch möglich, anstelle eines doppelt molaren Überschusses an Aminopyrimidin andere Basen wie Triethylamin als Säurefänger einzusetzen.

Auf ähnliche Weise erfolgt die Darstellung der zu Vergleichszwecken synthetisierten Morpholin- bzw. 1,3,5-Triazinderivate **2 hh**—**2 kk** und des Iodacetamids **4**.



Biologische Untersuchungen

Die Prüfung auf herbizide Aktivität brachte für die Amine **2 i**, **2 m**, **2 s** und **2 ff** Wirkansätze im Nachauflaufverfahren an Dikotylen und für **2 c**, **2 hh** und **2 jj** im Vorauflaufverfahren an Mono- und Dikotylen. Die Derivate **2 gg** bzw. **2 ii** zeigten gute herbizide Aktivität im Vorauflaufverfahren an Monokotylen bzw. im Nachauflaufverfahren an Dikotylen. Die Substrate **2 a**, **2 c**, **2 h**, **2 i**, **2 k**, **2 m**, **2 n**, **2 aa**, **2 bb**, **2 ee** und **2 ff** gaben gute fungizide Wirkung gegen die Pilze *Peronospora viticola* und *Phytophthora infestans*.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank gefördert (Proj.-Nr. 2250). Der Chemie Linz AG danken wir für die Durchführung der biologischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, nach Tottoli. ¹H-NMR-Spektren: Hitachi Perkin-Elmer R-24B, Bruker WH90, Varian XL200, Bruker WH300. Angaben der chemischen Verschiebung in δ -Werten (ppm) bezüglich Tetramethylsilan als internem Standard; Kopplungskonstanten *J* in Hz; Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), m (Multipllett). Massenspektren: Finnigan MAT 212 Massenspektrometer (70 KeV), Angabe in *m/e*-Einheiten. Die C,H,N-Analysen stimmten auf $\pm 0.3\%$ mit den berechneten Werten überein.

Ausgangsmaterialien: Soweit nicht käuflich erhältlich, wurden die eingesetzten Pyrimidine nach Literaturvorschriften dargestellt: 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin [8], 2-Amino-4-methoxypyrimidin [9] und 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin [10].

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)arylsulfonsäureamide (1)

0.1 mol Arylsulfonsäureamid werden in 100 ml wasserfreiem Chloral gelöst bzw. suspendiert, mit 50 μ l konzentrierter Salzsäure versetzt und 16 h auf Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur, filtert den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit je 30 ml H₂O, trocknet über P₂O₅ im Vakuum und erhält auf diese Weise die Sulfonamide **1** als farblose Kristalle.

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)toluol-2-sulfonsäureamid [6] (1 a)

Ausbeute: 25.16 g (79%), Schmp.: 146—148 °C (Lit. 146—148 °C), ¹H-NMR (DMSO-d₆, 60 MHz): 2.6 (s, 3 H, CH₃), 5.1 (d, J = 9 Hz, 1 H, NH—CH), 7.3 und 7.9 (m, 4 H, Aromat), 7.7 (s, breit, 1 H, OH), 9.0 (d, J = 9 Hz, 1 H, NH—CH).

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (1 b)

Ausbeute: 16.75 g, Schmp.: 132—134 °C, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 60 MHz): 5.2 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH), 7.5 und 8.0 (m, 4 H, Aromat), 8.1 (s, 1 H, OH), 9.1 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH).

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (1 c)

Ausbeute: 28.76 g (77%), Schmp.: 128—131 °C, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 60 MHz): 5.2 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH), 7.6 (s, 3 H, Aromat), 7.9 (s, breit, 1 H, OH), 9.2 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH).

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (1 d)

Ausbeute: 20.08 g (60%), Schmp.: 135—138 °C, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 60 MHz): 3.9 (s, 3 H, O—CH₃), 5.2 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH), 7.0—8.0 (m, 5 H, Aromat und OH), 8.1 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH).

2-[N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)aminosulfonyl]benzoesäuremethylester (1 e)

Ausbeute: 32.64 g (90%), Schmp.: 136—139 °C, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): 3.9 (s, 3 H, O—CH₃), 5.2 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH), 7.7 und 8.1 (m, 4 H, Aromat), 8.0 (s, breit, 1 H, OH), 8.6 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH).

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)-2-nitrobenzolsulfonsäureamid (1 f)

Ausbeute: 22.36 g (64%), Schmp.: 115—118 °C, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): 5.2 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH), 7.78—8.32 (m, 5 H, Aromat und CH—OH), 9.5 (d, 1 H, J = 9 Hz, NH—CH).

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)-2,6-difluorbenzolsulfonsäureamid (1 g)

Ausbeute: 21.79 g (64%), Schmp.: ab 104 °C Zersetzung, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): 5.3 (d, J = 9 Hz, 1 H, NH—CH), 7.3 und 7.7 (m, 3 H, Aromat), 8.1 (s, breit, 1 H, OH), 9.6 (d, J = 9 Hz, 1 H, NH—CH).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chloralaminale (2 a—2 j)

0.01 mol N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)arylsulfonsäureamid **1** wird mit 10 ml Thionylchlorid 2 h auf Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur ab

und zieht überschüssiges Thionylchlorid am Rotavapor ab. Der Rückstand wird zweimal in je 10 ml wasserfreiem Toluol aufgenommen und zur Trockene eingengt. Man suspendiert bzw. löst in 50 ml wasserfreiem Toluol und tropft bei Raumtemperatur in 60 min zu einer Suspension bzw. Lösung von 0.02 mol Aminopyrimidin (0.01 mol Aminopyrimidin und 0.01 mol Triethylamin zur Darstellung der Verbindungen **2 e**, **2 j**, **2 o**—**2 z**, **2 aa**—**2 cc** und **2 gg**—**2 jj**).

Reaktionsbedingungen:

A: Nach beendigter Zugabe wird 90 min auf Rückfluß erhitzt.

B: Nach beendigter Zugabe wird 18 h auf Rückfluß erhitzt (Verbindungen: **2 aa** und **2 bb**).

C: Nach beendigter Zugabe wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt (Verbindungen: **2 e**, **2 j**—**2 z**, **2 cc**—**2 gg**).

D: Nach beendigter Zugabe wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Verbindungen: **2 hh**—**2 jj**).

Aufarbeitung:

A: Nach beendigter Reaktion engt man im Vakuum auf die Hälfte des Volumens ein, saugt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit je 30 ml *EtOH* und trocknet die Produkte im Vakuum.

B: Nach beendigter Reaktion zieht man die Lösungsmittel im Vakuum ab. Der verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch an Merck Kieselgel 60 gereinigt (Eluens: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 15/1). Nach Einengen wird der sirupöse Rückstand mit Diethylether angerieben, die Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet (Verbindungen: **2 n** und **2 dd**—**2 gg**).

C: Nach beendigter Reaktion engt man im Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird in Cyclohexan/Essigester 46/54 aufgenommen, über Kieselgel filtriert und eingengt. Der sirupöse Rückstand wird mit *EtOH* angerieben, die ausgeschiedenen farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit *EtOH* gewaschen und im Vakuum getrocknet (Verbindungen: **2 v**—**2 y**, **2 bb** und **2 cc**).

N-(1,2,2,2-Tetrachlorethyl)-2-methoxybenzolsulfonsäureamid

Massenspektrum: EI, 70 eV, *m/e*: 351, 353, 355, 357, 359 M^+ , 315, 317, 319, 321 $M^+ - \text{HCl}$, 281, 283, 285 $M^+ - 2 \times \text{HCl}$, 187, 171 (100%).

N-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]toluol-2-sulfonsäureamid (2 a)

Ausbeute: 3.35 g (79%), Schmp.: 176—179 °C (Zers.), (*EtOH*), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): 2.1 (s, 6H, Pyr- CH_3), 2.6 (s, 3H, Aromat- CH_3), 6.2 (t, $J = 9$ Hz, 1H, $\text{CCl}_3\text{-CH}$), 6.4 (s, 1H, Pyr H-5), 6.8 (d, 1H, $J = 9$ Hz, Pyr-NH), 7.1 und 7.7 (m, 4H, Aromat), 8.4 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $\text{SO}_2\text{-NH}$).

N-[(4-Methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]toluol-2-sulfonsäureamid (2 b)

Ausbeute: 3.28 g (80%), Schmp.: 186—188 °C (Zers.), $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 60 MHz): 2.2 (s, 3H, Pyr- CH_3), 2.6 (s, 3H, Aromat- CH_3), 6.2 (t, $J = 9$ Hz, 1H, $\text{CCl}_3\text{-CH}$), 6.5 (d, 1H, $J = 5$ Hz, Pyr H-4), 7.0 (d, 1H, $J = 9$ Hz, Pyr-NH), 7.1 und 7.8 (m, 4H, Aromat), 8.0 (d, 1H, $J = 5$ Hz, Pyr H-5), 8.4 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $\text{SO}_2\text{-NH}$).

N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]toluol-2-sulfonsäureamid (**2c**)

Ausbeute: 3.61 g (82%), Schmp.: 170—171 °C, (EtOH), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): 2.1 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 2.6 (s, 3 H, Aromat-CH₃), 3.7 (s, 3 H, Pyr-O-CH₃), 5.9 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.1 (t, *J* = 9 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 6.9 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.1 und 7.8 (m, 4 H, Aromat), 8.4 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂-NH).

N-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]toluol-2-sulfonsäureamid (**2d**)

Ausbeute: 4.33 g (95%), Schmp.: 176—179 °C, (EtOH), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): 2.6 (s, 3 H, Aromat-CH₃), 3.8 (s, 6 H, Pyr-O-CH₃), 5.4 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.2 (t, *J* = 9 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 7.1 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.2 und 7.8 (m, 4 H, Aromat), 8.4 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂-NH).

N-[(4-Methoxy-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]toluol-2-sulfonsäureamid (**2e**)

Ausbeute: 3.10 g (73%), Schmp.: 200—201 °C (Zers.), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): 2.6 (s, 3 H, Aromat-CH₃), 3.8 (s, 3 H, Pyr-O-CH₃), 6.1 (m, 2 H, Pyr H-5 und CCl₃-CH), 7.1 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.2 und 7.8 (m, 4 H, Aromat), 7.9 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.5 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

N-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2f**)

Ausbeute: 2.31 g (52%), Schmp.: 167—168 °C (Zers.), (EtOH), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): 2.1 (s, 6 H, Pyr-CH₃), 6.3 (t, *J* = 9 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 6.4 (s, 1 H, Pyr H-5), 7.0 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.3—7.9 (m, 4 H, Aromat), 8.6 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂-NH).

N-[(4-Methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2g**)

Ausbeute: 2.15 g (50%), Schmp.: 174—175 °C, ¹H-NMR (CDCl₃/DMSO-*d*₆ = 1/1, 60 MHz): 2.3 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 6.4 (t, *J* = 9 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 6.5 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 7.0 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.3 und 7.9 (m, 4 H, Aromat), 8.1 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.5 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂-NH).

N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2h**)

Ausbeute: 3.22 g (70%), Schmp.: 184—186 °C (Zers.), (EtOH), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): 2.1 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.7 (s, 3 H, Pyr-O-CH₃), 5.9 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.3 (m, 1 H, CCl₃-CH), 7.0 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.3 und 7.9 (m, 4 H, Aromat), 8.6 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

N-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2i**)

Ausbeute: 3.24 g (68%), Schmp.: 163—166 °C, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): 3.8 (s, 6 H, Pyr-O-CH₃), 5.5 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.3 (m, 1 H, CCl₃-CH), 7.2 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.4 und 7.9 (m, 4 H, Aromat), 8.7 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂-NH).

N-[(4-Methoxy-2-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2j**)

Ausbeute: 3.44 g (77%), Schmp.: 197—198 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 60 MHz): 3.8 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 6.2 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 6.35 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.3 (m, 1 H, Pyr-NH), 7.4—7.7 (m, 4 H, Aromat), 8.0 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.8 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2k**)

Ausbeute: 3.16 g (66%), Schmp.: 194—195 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 200 MHz): 2.15 (s, 6 H, Pyr-CH₃), 6.38 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.42 (s, 1 H, Pyr H-5), 7.10 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.24—7.50 (m, 3 H, Aromat), 8.74 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4-Methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2l**)

Ausbeute: 3.30 g (71%), Schmp.: 181—182 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 200 MHz): 2.21 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 6.41 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.57 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 7.24 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.30—7.50 (m, 3 H, Aromat), 8.08 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.78 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2m**)

Ausbeute: 3.41 g (69%), Schmp.: 158—159 °C, ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 200 MHz): 2.08 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.74 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 5.96 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.32 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.11 (s, breit, Pyr-NH), 7.25—7.50 (m, 3 H, Aromat), 8.77 (s, breit, SO₂—NH).

N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2n**)

Ausbeute: 3.06 g (60%), Schmp.: 158—163 °C, (*EtOH*), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 200 MHz): 3.86 (s, 6 H, Pyr-O—CH₃), 5.50 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.34 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.09 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.15—7.60 (m, 3 H, Aromat), 8.79 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxy-2-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2o**)

Ausbeute: 2.88 g (60%), Schmp.: 174—175 °C, ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 90 MHz): 3.8 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 6.2 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 6.5 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.3 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.4—7.6 (m, 3 H, Aromat), 8.1 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.9 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (**2p**)

Ausbeute: 3.03 g (69%), Schmp.: 182—184 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 90 MHz): 2.14 (s, 6 H, Pyr-CH₃), 3.82 (s, 3 H, Aromat-O—CH₃), 6.10 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.32 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.74—7.82 (m, 5 H, Aromat, Pyr-NH), 8.00 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4-Methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (**2q**)

Ausbeute: 3.15 g (74%), Schmp.: 190—191 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 90 MHz): 2.18 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.83 (s, 3 H, Aromat-O—CH₃), 6.12 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.51 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 6.61—7.48 (m, 5 H, Aromat und Pyr-NH), 7.71 (d, *J* = 5 Hz, 1 H, Pyr H-6), 7.95 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, SO₂—NH).

MS: *M*⁺ 424/426 (0.86%/0.46%), 353/355 (16%/5.8%), 307 (100%), 253/255 (35%/34%), 171 (85%), 109 (71%), 94 (39%).

N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (**2r**)

Ausbeute: 3.74 g (82%), Schmp.: 178—179 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 90 MHz): 2.12 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.73 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 3.84 (s, 3 H, Aromat-O—CH₃), 5.90 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.12 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.75—7.85 (m, 5 H, Aromat, Pyr-NH), 7.95 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (**2s**)

Ausbeute: 2.69 g (57%), Schmp.: 188—190 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 300 MHz): 3.68 und 3.79 (s, 6 H, Pyr-O—CH₃), 3.88 (s, 3 H, Aromat-O—CH₃), 5.38 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.01 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, CCl₃—CH), 6.91, 7.38 und 7.76 (m, 4 H, Aromat), 7.06 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 8.05 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (**2t**)

Ausbeute: 2.96 g (67%), Schmp.: 201—204 °C, ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 300 MHz): 3.86 (s, 6 H, Pyr-O—CH₃, Aromat-O—CH₃), 6.06 (m, 2 H, CCl₃—CH, Pyr H-4), 6.88—7.37 (m, 4 H, Aromat), 7.76 (m, 2 H, Pyr-NH, Pyr H-5), 7.96 (m, 1 H, SO₂—NH).

2-{*N*-[(4-Methoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]aminosulfonyl}benzoesäuremethylester (**2u**)

Ausbeute: 3.10 g (66%), Schmp.: 193—194 °C (Zers.), (1,4-Dioxan), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 200 MHz): 3.78 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 3.90 (s, 3 H, COOCH₃), 6.11 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 6.52 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.44 (s, breit, 1 H, CCl₃—CH), 7.50—7.93 (m, 4 H, Aromat), 8.02 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.35 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

2-{*N*-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]aminosulfonyl}benzoesäuremethylester (**2v**)

Ausbeute: 3.15 g (63%), Schmp.: 172—174 °C, ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 200 MHz): 3.78 (s, 6 H, Pyr-O—CH₃), 3.90 (s, 3 H, COOCH₃), 5.35 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.37 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.45 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.52—7.92 (m, 4 H, Aromat), 8.33 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

2-{*N*-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]aminosulfonyl}benzoesäuremethylester (**2w**)

Ausbeute: 2.85 g (59%), Schmp.: 161—163 °C, (2-Propanol), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 200 MHz): 2.15 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.78 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 3.91 (s,

3 H, COOCH₃), 5.95 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.42 (s, breit, 1 H, CCl₃—CH), 7.42 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 7.48—7.92 (m, 4 H, Aromat), 8.32 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-nitrobenzolsulfonsäureamid (**2x**)

Ausbeute: 2.38 g (49%), Schmp.: 165—167 °C, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): 3.53 (s, 6 H, Pyr-CH₃), 5.00 (s, 1 H, Pyr H-5), 5.94 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.00—7.76 (m, 5 H, Aromat und Pyr-NH), 8.52 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-nitrobenzolsulfonsäureamid (**2y**)

Ausbeute: 2.21 g (47%), Schmp.: 136—139 °C (Zers.), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200 MHz): 2.08 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.77 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 5.97 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.40 (s, breit, 1 H, CCl₃—CH), 7.45—8.09 (m, 5 H, Aromat und Pyr-NH), 8.27 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-nitrobenzolsulfonsäureamid (**2z**)

Ausbeute: 2.65 g (58%), Schmp.: 183—184 °C (Zers.), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): 3.78 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 5.49 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 5.78 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.63—7.37 (m, 5 H, Aromat und Pyr-NH), 7.12 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 8.23 (s, breit, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-difluorbenzolsulfonsäureamid (**2aa**)

Ausbeute: 1.34 g (30%), Schmp.: 177—178 °C (Zers.), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): 3.80 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 6.06 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-5), 6.39 (s, breit, 1 H, CCl₃—CH), 6.78—7.78 (m, 4 H, Aromat und Pyr-NH), 7.93 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, Pyr H-4), 9.07 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-difluorbenzolsulfonsäureamid (**2bb**)

Ausbeute: 2.96 g (62%), Schmp.: 187—189 °C, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): 3.8 (s, 6 H, Pyr-O—CH₃), 5.4 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.4 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.9—8.0 (m, 4 H, Aromat und Pyr-NH), 8.9 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂—NH).

N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-difluorbenzolsulfonsäureamid (**2cc**)

Ausbeute: 2.63 g (57%), Schmp.: 158—160 °C (Zers.), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): 2.13 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.76 (s, 3 H, Pyr-O—CH₃), 5.91 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.33 (m, 1 H, CCl₃—CH), 6.78—8.09 (m, 4 H, Aromat und Pyr-NH), 8.91 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(2,6-Dimethylpyrimidin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]toluol-2-sulfonsäureamid (**2dd**)

Ausbeute: 3.18 g (75%), Schmp.: 174—175 °C, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): 2.10 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 2.25 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 2.58 (s, 3 H, Aromat-CH₃), 6.20 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.46 (s, breit, 1 H, CCl₃—CH), 7.07—7.97 (m, 5 H, Aromat und Pyr-NH), 9.13 (s, breit, 1 H, SO₂—NH).

N-[(2,6-Dimethylpyrimidin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2 ee**)

Ausbeute: 3.81 g (86%), Schmp.: 170—171 °C, ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 300 MHz): 2.12 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 2.20 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 6.30 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.52 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 7.30—7.94 (m, 4 H, Aromat), 8.00 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 9.23 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

N-[(2,6-Dimethylpyrimidin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2 ff**)

Ausbeute: 3.02 g (63%), Schmp.: 155—157 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 300 MHz): 2.12 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 2.25 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 6.28 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.56 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 7.23—7.40 (m, 3 H, Aromat), 7.91 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 9.32 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

N-[(2,6-Dimethylpyrimidin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-methoxybenzolsulfonsäureamid (**2 gg**)

Ausbeute: 2.11 g (48%), Schmp.: ab 154 °C Zersetzung, ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 90 MHz): 2.11 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 2.17 (s, 3 H, Pyr-CH₃), 3.84 (s, 3 H, Aromat-O-CH₃), 6.18 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.40 (s, breit, 1 H, CCl₃-CH), 6.86—7.71 (m, 5 H, Aromat und Pyr-NH), 8.22 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

N-[(1,4-Oxazin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2,6-dichlorbenzolsulfonsäureamid (**2 hh**)

Ausbeute: 2.79 g (61%), Schmp.: 144—145 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 60 MHz): 2.6 [m, 4 H, N(CH₂)₂], 3.3 [m, 4 H, O(CH₂)₂], 4.1 (d, *J* = 7 Hz, NH-Oxazin), 4.9 (d, *J* = 7 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 7.6 (s, 3 H, Aromat), 8.6 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

N-[(1,4-Oxazin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2 ii**)

Ausbeute: 2.41 g (57%), Schmp.: 146—148 °C (Zers.), (Toluol), ¹H-NMR (*DMSO*-*d*₆, 60 MHz): 2.6 [m, 4 H, N(CH₂)₂], 3.3 [m, 4 H, O(CH₂)₂], 4.1 (d, *J* = 7 Hz, 1 H, NH-Oxazin), 4.9 (d, *J* = 7 Hz, 1 H, CCl₃-CH), 7.2—8.2 (m, 4 H, Aromat), 8.6 (s, breit, 1 H, SO₂-NH).

2-{*N*-[(1,4-Oxazin-4-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-aminosulfonyl}benzoesäuremethylester (**2 ij**)

Ausbeute: 3.04 g (68%), Schmp.: 141—142 °C (Zers.), (Cyclohexan), ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.54 [m, 4 H, N(CH₂)₂], 3.25 [m, 4 H, O(CH₂)₂], 4.00 (s, 1 H, COOCH₃), 4.98 (m, 1 H, CCl₃-CH), 7.20 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, NH-Oxazin), 7.62—7.91 (m, 4 H, Aromat), 8.14 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, SO₂-NH).

N-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-2-chlorbenzolsulfonsäureamid (**2 kk**)

3.50 g (0.01 mol) *N*-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)-2-chlorbenzolsulfonsäureamid **1 b** werden mit 10 ml Thionylchlorid 2 h auf Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur und zieht überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum ab, nimmt zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Toluol auf und engt zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 35 ml wasserfreiem Chloroform suspendiert und auf 60 °C

erhitzt. Man versetzt mit 1.01 g (0.01 mol) Triethylamin und 2.40 g (0.01 mol) 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin, suspendiert in 50 ml Chloroform und erhitzt 3 h auf Rückfluß. Die Lösungsmittel werden am Rotavapor abgezogen, der Rückstand in Cyclohexan/Essigester 46/54 aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingengt, der Rückstand mit *EtOH* angerieben und der so erhaltene feinkristalline Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.40 g (52%), Schmp.: 203—205 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 60 MHz): 2.2 (s, 3 H, CH₃), 3.8 (s, 3 H, O—CH₃), 6.2 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.2—8.1 (m, 4 H, Aromat), 8.3 (m, 1 H, NH-Triazin), 8.8 (m, 1 H, SO₂—NH).

N-(2,2,2-Trichlor-1-hydroxyethyl)iodacetamid (3)

18.65 g (0.1 mol) Iodacetamid wird in 100 ml wasserfreiem Chloral gelöst, mit 50 µl konzentrierter HCl versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Chloral wird am Rotavapor bei Raumtemperatur abgezogen. Man nimmt den dunkelbraunen Rückstand in Wasser auf, versetzt mit 1 *N* Na₂S₂O₃-Lösung bis zur Entfärbung, filtriert den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit je 100 ml Wasser und trocknet im Vakuum über P₂O₅.

Ausbeute: 24.03 g (75%), Schmp.: 111—113 °C, ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 60 MHz): 3.8 (s, 2 H, I—CH₂), 5.7 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, NH—CH), 7.8 (s, breit, 1 H, OH), 9.0 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, NH—CH).

N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylamino)-2,2,2-trichlorethyl]-iodacetamid (4)

3.20 g (0.01 mol) **3** werden mit 10 ml Thionylchlorid 2 h auf Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und zieht überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Toluol aufgenommen und zur Trockene eingengt. Man suspendiert den Rückstand in 50 ml wasserfreiem Toluol und tropft bei Raumtemperatur zu einer Mischung von 1.01 g (0.01 mol) Triethylamin und 1.55 g (0.01 mol) 2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidin und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Eluens: Hexan/Essigester 4/1).

Ausbeute: 1.97 g (42%), Schmp.: 134—137 °C (Zers.), ¹H-NMR (*DMSO-d*₆, 60 MHz): 3.8 (s, 8 H, Pyr-O—CH₃ und I—CH₂), 5.5 (s, 1 H, Pyr H-5), 6.9 (m, 1 H, CCl₃—CH), 7.4 (d, 1 H, *J* = 9 Hz, Pyr-NH), 8.8 (s, breit, 1 H, CO—NH).

Literatur

- [1] Dadrowska A, Mochtak T, Barczynski D, Ejmocki Z, Eckstein Z (1974) *Przemysl Chemiczny* 53 (3) Chem Abstr 81: 13049v
- [2] Bodenteich M, Inselsbacher H, Kroiss P, Griengl H (1986) *Monatsh Chem* 117: 123; Bodenteich M, Chemelli E, Griengl H (1987) *Monatsh Chem* 118: 1395
- [3] Levitt G (1983) In: Miyamoto J, Kearney PC (Hrsg) *Pesticide Chemistry, Proceedings of the 5th Congress of Pesticide Chemistry*, vol 1. Pergamon, Oxford, S 243
- [4] Meerwein H, Dittmar G, Göllner R, Hafner K, Mensch F, Steinfurt O (1957) *Chem Ber* 90: 841
- [5] Bohlmann A (1877) *Ann Chem* 186: 325
- [6] Lichtenberger J, Fleury JP, Barette B (1955) *Bull Soc Chim France*: 669

1426 R. Pucher *et al.*: N-Arylsulfonyl-N'-pyrimidinylsubstituierte Chloralaminale

- [7] Chevron Research Co (Erf. *Singer MS*) US 3636062 (18.1.1972) Chem Abstr 76: 84968b
- [8] *Rose FL, Tuey GAP* (1946) J Chem Soc: 81
- [9] *Shirakawa K, Ban S, Yoneda M* (1953) J Pharm Soc Japan 73: 598
- [10] *Kitani K, Sodeoka H* (1953) J Pharm Soc Japan Pure Chem Sect 74: 624