

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1344

Krefeld-Uerdingen, den 12. Mai 1943

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

BAG Target

3414 30/417

Es ist bekannt, carbocyclische und heterocyclische Aldehyde bzw. Ketone mit Verbindungen, die eine aktive Methyl- oder Methylengruppe führen, zu Äthylenderivaten zu kondensieren. Als wirksamste Kondensationsmittel gelten für diese Umsetzung basische Mittel, wie z.B. Natriumäthylat und Piperidin sowie Säuren und deren Anhydride, so z.B. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Sulfondiamid (Diamid der Schwefelsäure) und am Stickstoff substituierte Sulfondiamide besonders wirksame Kondensationsmittel für diese Umsetzung sind. In Gegenwart von Sulfondiamid verläuft die Kondensation in der Regel bedeutend schneller als unter dem Einfluss der für diesen Zweck bekannten Kondensationsmittel. Die Wirksamkeit des Sulfondiamids ist so gross, dass es mit dessen Hilfe gelingt, auch nur sehr schwach aktivierte Methyl- oder Methylengruppen enthaltende Verbindungen, die mit den bisher gebräuchlichen Kondensationsmitteln nicht zur Umsetzung zu bringen sind, mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden zu kondensieren.

Die Kondensation wird zweckmässig in der Weise durchgeführt, dass man die Reaktionsteilnehmer in vorzugsweise äquimolaren Mengen in Gegenwart mindestens einer solchen Menge Sulfondiamid, die der bei der Kondensation sich bildenden Wassermenge äquivalent ist, erhitzt. Dabei können Verdünnungsmittel für die Reaktionsteilnehmer Verwendung finden.

Unter den als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren geeigneten aktive Methyl- oder Methylengruppen führende Verbindungen seien z.B. genannt: Nitromethan, Essigsäure, Acetonitril, Aceton, Malonsäure, Acetessigsäureester, Cyanoessigsäure, Crotonsäure, α -Cyanocrotonsäure, Sorbinsäure, α -Cyansorbinsäure, Acetondicarbonsäure, Sulfoessigsäure, Nitroessigsäure, Phenylessigsäure, o-, m- und p-Nitrophenylessigsäure, Benzylcyanid, o-, m- und p-Tolunitril, o-, m- und p-Nitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol, Cyclohexanon, Chinolin, Chinolidin, Lepidin, Methylphenyl-pyrazolon, 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin und 1-Methyl-2-

methylen-1,2-dihydrobenzthiazol.

Als Aldehyde eignen sich z.B.: Benzaldehyd, o-, m- und p-Chlorbenzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Resorcylaldehyd, α und β -Naphthaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, p-Aminobenzaldehyd, p-Diäthylaminobenzaldehyd, 2,2-Diphenylacrolein, 2,2-Dianisylacrolein, Furfurol, N-Phenyl-pyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-phenyl-indol-3-aldehyd und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin- ω -aldehyd, als Ketone kommen z.B. in Betracht: Cyclohexanon, Acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, p-Amino-acetophenon, Äthyl-phenylketon, 1-Methyl-2-phenyl-3-acetylundol und 1,3,3-Trimethyl-2-methylen- ω -acetylundolin.

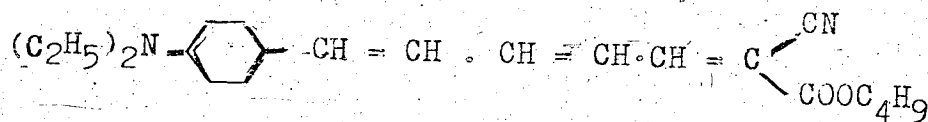
Unter den anstelle von Sulfondiamid als Kondensationsmittel geeigneten Substitutionsprodukten des Sulfondiamids seien z.B. genannt: N-Methyl-, N-Dimethyl-, N,N^o-Dimethyl-, N-Äthyl-, N-Äthyl-N-methyl-, N-Butyl-, N-Dibutyl-, N-Isohexyl-, N-Di-isoheptyl-, N-n-Dodecyl-, N-Cyclohexyl- und N-Dicyclohexylsulfondiamid, Pyrrolidyl-N-, Piperidyl-N- und Morpholyl-N-sulfamid, Phenyl-, N-(Chlorphenyl)- und N-(Oxyphenyl)-sulfondiamid.

Als Verdünnungsmittel können für die Umsetzung z.B. Dioxan, Formamid, Acetamid, Äthylacetamid, Urethylan, Urethan und Methylcarbamidsäuremethylester verwendet werden.

Beispiel 1. 10,6 Gewichtsteile Benzaldehyd werden mit 11 Gewichtsteilen Cyanessigsäureäthylester vermischt; in die auf 140° erhitzte Mischung gibt man unter gutem Rühren 20 Gewichtsteile Sulfondiamid, worauf noch etwa 1/2 Stunde auf 150° erhitzt wird. Bald nach Zugabe des Diamids macht sich die Wasserabspaltung durch Aufschäumen des Reaktionsgemisches bemerkbar. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit Methanol extrahiert und der gebildete Benzylidencyanessigester durch Abdampfen des Methanols isoliert. Die Ausbeute beträgt etwa 18 Gewichtsteile.

Beispiel 2. 14 Gewichtsteile α -Cyanocrotonsäure-butylester werden zusammen mit 25 Gewichtsteilen 2,2-Dianisylacrolein und 20 Gewichtsteilen Sulfondiamid 1/4 Stunde unter lebhaftem Rühren auf 150° erhitzt. Die Mischung färbt sich intensiv gelb. Das bei der Kondensation gebildete Wasser wird unter vermindertem Druck aus dem Gemisch abdestilliert. Nach dem Erkalten wird das gebildete 1,1-Dianisyl-6-cyan-6-carbäthoxy-hexatrien aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Äthanol gewonnen. Die Ausbeute beträgt 25 Gewichtsteile.

Beispiel 3. 20 Gewichtsteile α -Cyansorbinsäurebutylester und 17 Gewichtsteile Diäthylaminobenzaldehyd werden in 40 Gewichtsteilen Äthylacetamid gelöst. In die auf 130° erhitzte Lösung gibt man 30 Gewichtsteile Cyclohexyl-sulfondiamid und heizt die Mischung noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf $130-140^{\circ}$. Allmählich scheidet sich aus der Lösung eine wässrige Phase ab, wobei sich das Gemisch tief schwarzrot färbt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit dem gleichen Volumen Äthanol verdünnt, worauf sich nach einigem Stehen der gebildete Farbstoff der Formel:



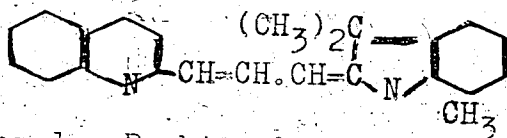
in Form stahlblau glänzender Kristallnadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Gewichtsteile.

Beispiel 4. Zu einer Lösung von 14 Gewichtsteilen m-Nitrotoluol und 17 Gewichtsteilen p-Diäthylaminobenzaldehyd in 40 Gewichtsteilen Äthylacetamid, die auf 150° erhitzt wird, gibt man 30 Gewichtsteile Sulfondiamid. Nach längerem Erhitzen beginnt das Reaktionsgemisch sich gelb zu färben, wobei das sich bildende Reaktionswasser zusammen mit Reaktionsprodukten aus der Lösung ausgeschieden wird. Nach 2-3stündigem Erhitzen lässt man das Gemisch erkalten. Man extrahiert dann mit verdünnter Salzsäure. Aus der salzsäuren Lösung lässt sich nach dem Ausfällen mit Natronlauge und Abtrennen des nicht umgesetzten Aldehyds das gebildete 3-Nitro-4'-diäthylaminostilben in einer Ausbeute von etwa 8 Gewichtsteilen gewinnen.

Beispiel 5. Wie in Beispiel 4 beschrieben kondensiert man 14 Gewichtsteile p-Nitrotoluol mit 14 Gewichtsteilen Anisaldehyd in Gegenwart von 20 Gewichtsteilen Sulfondiamid.

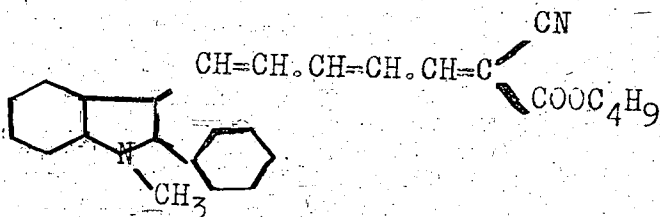
Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung von Nitrotoluol und Anisaldehyd unter vermindertem Druck destilliert. Aus dem Destillationsrückstand erhält man durch Extraktion mit Äthanol 9 Gewichtsteile 4-Nitro-4'-methoxystilben.

Beispiel 6. 14 Gewichtsteile Chinoldin werden zusammen mit 20 Gewichtsteilen 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin- ω -aldehyd in 50 Gewichtsteilen Äthylacetamid gelöst. Nach Zugabe von 30 Gewichtsteilen Sulfondiamid wird das Gemisch auf $150-160^{\circ}$ erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt es sich intensiv gelbbraun. Die Kondensation ist nach $\frac{1}{4}$ Stunde beendet. Das Gemisch wird durch Extraktion mit Äthanol:



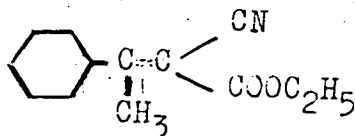
lässt sich aus dem Reaktionsgemisch nach Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit Benzol und Einengen der benzolischen Lösung in einer Ausbeute von 24 Gewichtsteilen gewinnen.

Beispiel 7. 20 Gewichtsteile α -Cyansorbinsäurebutylester und 20 Gewichtsteile 1-Methyl-2-phenylindol-3-aldehyd werden zusammen mit 25 Gewichtsteilen N-Dicyclohexylsulfondiamid 1/2 Stunde auf 140-150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich intensiv rotorange. Nach dem Erkalten wird es mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung kristallisiert nach Abdampfen der grössten Menge Lösungsmittel das Kondensationsprodukt der Konstitution:



in Form metallisch glänzender roter Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Gewichtsteile.

Beispiel 8. 11 Gewichtsteile Acetophenon werden mit 11 Gewichtsteilen Cyanessigsäureäthylester und 16 Gewichtsteilen Piperidyl-N-sulfonamid eine Stunde auf 160-170° erhitzt. Nach dem Erkalten lassen sich aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck 7 Gewichtsteile des Kondensationsproduktes der Konstitution:



gewinnen.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus carbocyclischen oder heterocyclischen Aldehyden bzw. Ketonen und Verbindungen, die eine aktive Methyl- oder Methylengruppe führen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Gegenwart von Sulfondiamid oder am Stickstoff substituierten Sulfondiamiden durchgeführt wird.