

001084

DEUTSCHES REICH



Dr. Rollett

 AUSGEGEBEN AM
 17. JUNI 1944

 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 746 074

KLASSE 12^o GRUPPE 20

I 63780 IV c/12 o

 Dr. Heinrich Medick in Wuppertal-Vohwinkel
 ist als Erfinder genannt worden

 I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
 Verfahren zur Darstellung von Äthylenabkömmlingen

Zusatz zum Patent 738 521

Patentiert im Deutschen Reich vom 12. Februar 1939 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 2. Juli 1938

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Dezember 1943

 Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
 daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Gemäß Patent 738 521 erhält man Produkte von guter östruserregender Wirkung, die die Wirkung des 1, 2-Di-(p-oxyphenyl)-1, 2-diäthyläthylens und seines Acetats übertreffen, wenn man das 1, 2-Di-(p-propionyl-oxyphenyl)-1, 2-diäthyläthylen darstellt. Inzwischen sind weitere Abkömmlinge des 1, 2-Di-(p-oxyphenyl)-1, 2-diäthyläthylens bekanntgeworden, ohne daß die Wirkung der vorerwähnten Dipropionylverbindung erreicht werden konnte.

Bei der weiteren Bearbeitung hat sich nun gezeigt, daß man zu Produkten von besonders guter Verträglichkeit, verlängerter Wirkungs-
 15 dauer und erhöhter Wirksamkeit, gemessen am trophischen Einfluß auf die von den Keimdrüsen-abhängigen Generationsorgane, gelangt, wenn man die gemischten Kohlen-
 20 säureester des 1, 2-Di-(p-oxyphenyl)-1, 2-diäthyläthylens darstellt. Diese Eigenschaften der genannten gemischten Kohlen-
 25 säureester sind insofern überraschend, als bekannt ist, daß die gemischten Kohlen-
 säureester von Phenolen besonders leicht hydrolysiert werden. Man hätte daher erwarten sollen, daß die gemischten Kohlen-
 säureester hinsichtlich ihrer

Wirkung den freien Phenolverbindungen am nächsten stehen. Tatsächlich kann man jedoch mit den Produkten gemäß vorliegender Erfindung eine längere Wirkungs-
 30 dauer als bei der bisher in dieser Beziehung bestwirksamen Dipropionylverbindung und auch eine stärkere Steigerung des Uteruswachstums erzielen.

Erfindungsgemäß erhält man die gemischten Kohlen-
 35 säureester dadurch, daß man das 1, 2-Di-(p-oxyphenyl)-1, 2-diäthyläthylen bzw. seine Salze mit Chlorkohlen-
 säureestern, gegebenenfalls in Gegenwart säurebindender Mittel, wie Alkalien, Erdalkalien oder organi-
 40 schen Basen, z. B. Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin, Triäthylamin usw., verestert, oder daß man die Bischlorocarbonate des 1, 2-Di-(p-oxyphenyl)-1, 2-diäthyläthylens mit Alko-
 45 holen bzw. Alkoholaten, gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln der vor-
 erwähnten Art, verestert.

Beispiele

1. 13.4g 1, 2-Di-(p-oxyphenyl)-1, 2-diäthyl-
 50 äthylen werden in 22 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst. Bei 70° läßt man anschließend 20 g Chlorkohlen-
 säureäthylester unter

Rühren zutropfen, so daß die Temperatur der Reaktionsmischung 70° nicht wesentlich überschreitet. Die Mischung wird weitere 2 Stunden auf 70 bis 75° erhitzt und dann in 300 ccm Eiswasser unter lebhaftem Rühren eingegossen. Nach dem Erstarren des ausgefallenen Produktes wird dieses abgesaugt und durch wiederholtes Waschen mit 2,5%iger Salzsäure vom Pyridin befreit. Die Säure wird durch Nachwaschen mit Wasser entfernt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umgelöst. Nach gegebenenfalls wiederholtem Umkristallisieren schmilzt der entstandene Bisäthylkohlenensäureester des 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyläthylens bei 118°.

In entsprechender Weise erhält man bei Verwendung von Chlorkohlenensäureisopropylester den Bisisopropylkohlenensäureester des vorerwähnten Phenols vom Schmelzpunkt 121° und den Bisprimisobutylkohlenensäureester vom Schmelzpunkt 124°.

Statt in Pyridin kann man auch in wäßriger Lösung arbeiten und vom Natriumsalz der Phenolverbindung ausgehen, oder man kann entsprechend der Zugabe des Chlorkohlenensäureesters Natronlauge allmählich zur Reaktionsmischung zufügen.

2, 2,68 g 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyl-
äthylens werden in 40 ccm Pyridin gelöst, die Lösung wird auf 0 bis -2° gekühlt und unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur tropfenweise mit 12 g Chlorkohlenensäuremethyl-ester unter lebhaftem Schütteln versetzt. Man hält unter zeitweisem Umschütteln noch 1 Stunde bei 0 bis 5° und läßt durch 15- bis 20stündiges Stehen bei Zimmertemperatur die Umsetzung zu Ende gehen. Unter vermindertem Druck wird die Mischung dann vollkommen vom Pyridin befreit, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen und fein verrieben. Nach dem Absaugen wird mit Wasser, 1/10 n-Natronlauge und schließlich noch mehrmals mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,7 g an nahezu schmelzpunktreinem Produkt. Der Schmelzpunkt des nochmals aus Alkohol umgelösten Produktes beträgt 142°.

Nach gleicher Arbeitsweise kann man auch den Biskohlenensäureäthylester erhalten.

2,68 g 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyl-
äthylens werden in 50 ccm Pyridin gelöst und bei 0 bis -2° allmählich mit 13 g Chlorkohlenensäureäthylester umgesetzt. Ohne Rücksichtnahme auf das bei der Umsetzung sich abscheidende Öl wird wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt 4,02 g. Aus Alkohol umgelöst schmilzt das Produkt bei 118°.

3, 3,9 g Dichlorcarbonat des 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyläthylens werden in 12 ccm Methanol unter Erwärmen gelöst. Nach kurzem Aufsieden setzt die Veresterung ein, wodurch die Lösung einige Zeit von selbst im Sieden bleibt. Sie verwandelt sich dann plötzlich in einen dicken Kristallbrei. Man verdünnt den Kristallbrei mit wenig Methanol, saugt die Kristalle nach dem Erkalten ab und wäscht sie gründlich mit Methanol nach. Es werden 2,5 bis 2,8 g an nahezu schmelzpunktreinem Biskohlenensäuremethyl-ester des 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyläthylens erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit einem Produkt anderer Darstellung zeigte keine Depression (141 bis 142°).

In entsprechender Weise wurde beim Arbeiten in Äthylalkohol der Biskohlenensäureäthylester des 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyläthylens vom Schmelzpunkt 118° erhalten.

Den Ausgangsstoff erhält man wie folgt:

In 30 ccm Benzol werden etwa 25 g Phosgen gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 20 ccm trockenem Äther auf 0° gekühlt. Unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und unter Rühren läßt man dazu die Lösung von 13,4 g 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyl-
äthylens in 35 ccm trockenem Äther und 12,1 g Dimethylanilin langsam zulaufen. Um ein gutes Durchrühren zu ermöglichen, wird während des Zulaufens mit insgesamt noch 45 ccm Äther versetzt. Nach 3tägigem Stehen im gut verschlossenen Kolben verdünnt man die Mischung mit 100 ccm Äther und bringt durch Schütteln mit Eiswasser das gebildete Dimethylanilinhydrochlorid in Lösung. Man trennt die ätherische Schicht ab, wäscht sie zweimal mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Dichlorcarbonat als fast weiße Kristallmasse und kann ohne weitere Reinigung zur Veresterung eingesetzt werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Äthylen-
abkömmlingen, dadurch gekennzeichnet,
daß man in Abänderung des Verfahrens
des Patents 738 521 das 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyläthylens bzw. seine
Salze mit Chlorkohlenensäureestern
verestert oder daß man die Bischlorcarbonate
des 1, 2-Di-(p-oxyphe-
nyl)-1, 2-diäthyl-
äthylens mit Alkoholen bzw. Alkoholaten
verestert.