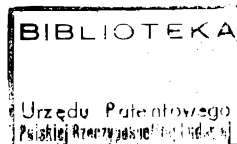


Warszawa, 15 stycznia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

Cofc 93/14



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 19125.

Kl. 12 q, 32/10.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

### Sposób otrzymywania zasadowo podstawionych eterów względnie tioeterów.

Zgłoszono 13 października 1931 r.

Udzielono 2 października 1933 r.

W patentach niemieckich Nr Nr 499826, 512406, 514747, 541474 opisane są sposoby otrzymywania związków oksy-aminowych oraz wielo-aminowych szeregu aromatycznego, podstawionych w grupie aminowej resztami zasadowymi, względnie pochodnych tych związków. Związki, opisane w wymienionych patentach, stanowią cenne środki lecznicze, ponieważ ułatwiają oddychanie i wpływają korzystnie na ciśnienie krwi, jak również działają skutecznie przeciwko pasorzytom krwi.

Podczas dalszego opracowywania tego szeregu związków wykryto, że zapomocą metod opisanych we wspomnianych patentach, otrzymuje się związki aminowe podstawione resztami zasadowymi w grupie aminowej, znajdujące się w pierścieniu

(t. j. w grupie aminowej, wzgl. iminowej stojącej w pierścieniu lub związanej z pierścieniem), które zawierają reszty: bądź aromatyczną, bądź alicyklową lub heterocyklową, związane między sobą eterowo lub tioeterowo jedno lub wielokrotnie. Otrzymane związki nadają się jako środki znieczulające i substancje lecznicze przy amebowej dyzenterji.

Otrzymane cyklowe etery, podstawione resztami zasadowymi w grupie aminowej, zawartej w pierścieniu, wytwarza się w ten sposób, że do związków aminowych, zawierających między cyklowymi resztami wiązanie eterowe lub tioeterowe, wprowadza się resztę zasadową do grupy aminowej, zawartej w pierścieniu. Można więc na związki aminowe, wymienionego typu działać

estrami amino- lub *N*-podstawionych amino-alkoholi lub amino-fenoli, np. estrami kwasów chlorowco-wodorowych lub aromatycznych sulfokwasów względnie ich soli. Zamiast wspomnianych środków alkylujących można stosować ich pochodne, naprzykład pochodne acylowe lub chlorowco-alkylo-ftalimidy, a otrzymywane przytem produkty pośrednie można następnie rozkładać na odpowiednie związki aminowe. Można również postępować w znany sposób, polegający na tem, że reszty zasadowe wprowadza się do grupy aminowej w kilku okresach roboczych, naprzykład działając najpierw dwu-chlorowcopochodną alkylenu lub tlenkiem etylenu albo chlorowcowanym alkoholem na cyklowy amino-eter, poczem powstające oksy- wzgl. chlorowco-alkylo-aminowe pochodne, po ewentualnem zestyryfikowaniu grupy wodorotlenowej, naprzykład zapomocą kwasu chlorowco-wodorowego, przekształca się na odpowiednie cykliczne amino-etry podstawione zasadowo w grupie aminowej.

Zamiast wychodzić ze związków aminowych, w których reszty cyklowe połączone są z sobą wiązaniem eterowym albo tio-eterowym, można również stosować, jako materiały wyjściowe, takie związki, zawierające eterowo lub tio-eterowo połączone pierścienie, które zamiast grupy aminowej zawierają wymienne podstawniki związane z pierścieniem. W tego rodzaju związkach zdolne do reakcji podstawniki, jak naprzykład chlorowce albo reszta tolueno-sulfonowa, można wymieniać na pierwszo- lub drugo-rzędowe aminy podstawione resztą zasadową. Wymienne podstawniki mogą być jeszcze aktywowane przez inne podstawniki.

Z drugiej strony związki cyklowe, zawierające oprócz jednej lub kilku grup aminowych, podstawionych resztą zasadową, również grupę wodorotlenową albo sulfohydriolową, t. j. ugrupowanie  $R-SH$  (patrz patent niemiecki Nr 499826), można działa-

niem związków cyklowych, posiadających zdolne do reakcji podstawniki, a więc np. działaniem estrów kwasów chlorowco-wodorowych lub estrów kwasu tolueno-sulfonowego cyklowych połączeń wodorotlenowych albo działaniem cyklowych związków dwu-azowych przekształcać na cyklowe etery wzgl. tio-etry o jednej lub kilku grupach aminowych, podstawionych resztą zasadową. Taki sam wynik otrzymuje się jeśli naodwrot na związki cyklowe, zawierające oprócz zasadowo podstawionych grup aminowych także podstawniki wymienne, np. chlorowce lub grupy dwu-azowe, działać związkami cyklowymi podstawionymi grupami wodorotlenowymi albo sulfohydriolowymi. Tego rodzaju eterowe albo tio-eterowe połączenia można również osiągnąć między układami pierścieni, które już są związane ze sobą wiązaniem węglowym albo eterowym.

Wreszcie związki o charakterze tio-eterów można otrzymywać, działając chlorkami siarki na aromatyczne albo heterocyklowe związki, zawierające grupy aminowe podstawione resztą zasadową, albo też wprowadzając w reakcję z siarczkami metali związki cyklowe, podstawione w pierścieniu grupami, zdolnymi do reakcji, i zawierające związane z pierścieniem zasadowo podstawione grupy aminowe.

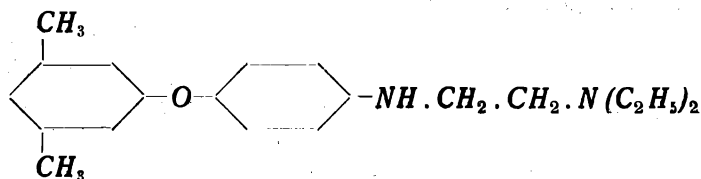
Reszta zasadowa, będąca podstawnikiem grupy aminowej, znajdującej się w pierścieniu, może zawierać jeden albo kilka atomów azotu i może być podstawiona dalszemi podstawnikami, np. grupami wodorotlenowymi, może ona zawierać wiązania eterowe lub tio-eterowe i być utworzona ze składników alifatycznych, izocyklowych i heterocyklowych.

Związki otrzymane według wynalazku mogą zawierać jedno- lub wielokrotnie atomy tlenu wzgl. siarki, łączące eterowo reszty cyklowe; reszty cyklowe mogą być jednakowe lub różne i mogą być również kilkakrotnie z sobą połączone eterowo, jak

np. w dwutlenku dwu-fenyleny. Dalej oprócz wiązań eterowych mogą one jeszcze zawierać bezpośrednio wiązania węglowe, jak np. w tlenku dwu-fenyleny.

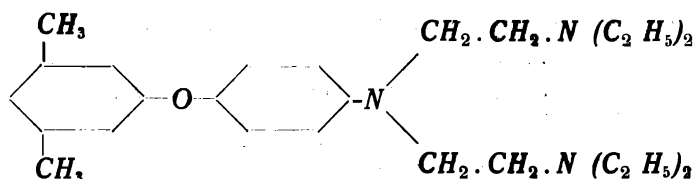
Przykład I. Do wrzącego roztworu 18,5 g eteru 4-amino-dwufenyłowego w 30 cm<sup>3</sup> benzenu wkrapla się powoli roztwór 14 g chlorku dwu-etyło-amino-etyłowego w 20 cm<sup>3</sup> benzenu. Mieszaninę utrzymuje się przez kilka godzin w stanie wrzenia. Po ostudzeniu oddziela się warstwę benzenową od ciągliwego produktu reakcji, który rozpuszcza się w wodzie i alkalizuje. Wytworzony eter 4-dwuetyloamino-etyloamino-dwufenyłowy wyciąga się eterem. Pod ci-

śnieniem jednego milimetra destyluje się on jako jasno żółty olej o temperaturze wrzenia 175°C. Jego chlorowodorek jest bezbarwny i nadzwyczaj higroskopijny. W analogiczny sposób otrzymuje się w postaci prawie bezbarwnych olejów: eter 2-dwuetyloamino-etyloamino-dwufenyłowy o punkcie wrzenia 158°C (1 mm), eter 3-dwuetyloamino-etyloamino-dwufenyłowy o punkcie wrzenia 176°C (1,5 mm), oraz eter 4-dwuetylo-amino-etyloamino-3'-metylo-dwufenyłowy o punkcie wrzenia 205°C (1 mm), zaś eter 4-dwuetyloaminoetyloamino-3',5'-dwumetylo-dwufenyłowy o wzorze:



przedstawia jasny olej o punkcie wrzenia 191°C (0,5 mm) i eter 4-(bis-dwuetylo-

aminoetylo-amino)-3',5'-dwumetylodwufenyłowy o wzorze:



przedstawia jasny olej o punkcie wrzenia 212°C (0,5 mm).

Przykład II. 37 g eteru 4-amino-dwufenyłowego, 32 g bromowodoru α-dwuetyloamino-δ-bromopentanu i 25 cm<sup>3</sup> wody stapia się w ciągu 8 godzin w temperaturze 120 do 130°C. Produkt reakcji wyciąga się rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie wydziela zapomocą alkaliów i wyciąga eterem. Po wysuszeniu i odparowaniu eteru oddziela się produkt reakcji zapomocą frakcjonowania od nadmiaru eteru 4-amino-dwufenyłowego. Eter 4(α-dwuetyloamino-δ-pentyloamino)-dwufenyłowy destyluje się pod ciśnieniem 1 milimetra w 196°C, jako jasnożółty olej. Daje on bezbarwny

mocno higroskopijny chlorowodorek.

W analogiczny sposób otrzymuje się, jako jasne oleje eter 2-(α-dwuetyloamino-δ-pentylo-amino)-dwufenyłowy o temperaturze wrzenia 173°C (1 mm), eter 3-(dwuetyloamino-δ-pentylo-amino)-dwufenyłowy o temperaturze wrzenia 187°C (0,5 mm), eter 4-(α-dwuetyloamino-δ-pentylo-amino)-2'-metoksy-dwufenyłowy o temperaturze wrzenia 231°C (1 mm), eter 4-(α-dwuetyloamino-δ-pentyloamino)-3'-metoksy-dwufenyłowy o temperaturze wrzenia 223°C (2 mm), eter 4(α-dwuetyloamino-δ-pentylo-amino)-4'-metoksy-dwufenyłowy o temperaturze wrzenia 223°C (1 mm).

Przykład III. 46 g eteru 2,4-dwuamino-

2'-metoksy-dwufenylowego) o temperaturze topnienia 106°C, otrzymanego z soli sodowej gwaszaku i 2,4-dwunitro-chlorobenzenu przez redukcję powstałego związku dwunitrowego), 32 g bromowodoru  $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -bromo-pentanu i 25 cm<sup>3</sup> wody stapia się w ciągu 8 godzin w temperaturze od 120° do 130°C. Dalsza przeróbka, jak w przykładzie II. Otrzymany eter 2,4-bis-( $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -pentyloamino)-2'-metoksy-dwufenylowy destyluje się pod ciśnieniem 1 mm jako żółty olej o temperaturze wrzenia 233°C. Jego bezbarwny chlorowodorek jest higroskopijny.

Odpowiednie połączenie 3'-metoksylo-we wrze pod ciśnieniem 1,5 mm w temperaturze 250°C.

Przykład IV. 41 g eteru 2,4-dwuaminofenilo - cykloheksyloвого (temperatura wrzenia 181°C, 1 mm), otrzymanego z cykloheksanolanu potasowego i 2,4-dwunitrochlorobenzenu przez redukcję powstałego związku dwunitrowego), 32 g bromowodoru  $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -bromopentanu i 25 cm<sup>3</sup> wody stapia się w ciągu 8 godzin w temperaturze 120° — 130°C. Dalsza przeróbka jak w przykładzie II. Otrzymany eter 2,4 - bis-( $\alpha$ -dwuetylo-amino- $\delta$ -pentylo-amino)-fenilo - cyklo - heksylovy destyluje się pod ciśnieniem 1 mm jako żółty olej w temperaturze 240°C. Jego słabo żółto zabarwiony chlorowodorek jest higroskopijny.

Przykład V. 37 g 5-amino-2-fenoksy-pirydyny (temp. topnienia 71°C, otrzymanej przez reakcję fenolanu sodowego z 2-chloro-5-nitro-pirydyną i przez następującą redukcję związku nitrowego o temp. topnienia 93°C), 32 g bromowodoru  $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -bromopentanu i 25 cm<sup>3</sup> wody stapia się przez 8 godzin w temp. od 120° do 130°C. Po ostygnięciu wyciąga się produkt reakcji rozcieńczonym kwasem solnym w celu usunięcia nadmiaru amino-eteru, zakwasza się przez dodatek octanu sodowego i wyciąga eterem. Z octowego roztworu wydziela się wytworzona 5-( $\alpha$ -dwuetylo-ami-

no -  $\delta$  - pentylo-amino)-2-fenoksy-pirydynę przy pomocy alkaliów i wyciąga eterem. Związek ten jest jasno zielonym fluoryzującym, łatwo dającym się utleniać olejem o temp. wrzenia 213°C (1 mm). Otrzymana w analogiczny sposób 5-dwuetyloamino-etyloamino-2-fenoksypirydyna wrze pod ciśnieniem 1 mm, jako żółty olej w temperaturze 202°C.

Przykład VI. 16,1 g o-nitrofenolanu sodowego i 15,9 g 2-chloro-5-nitropirydyny ogrzewa się w 150 cm<sup>3</sup> alkoholu absolutnego w ciągu 4 dni pod chłodnicą, zwrotną. Wytrącone kryształy odsąca się, przemycia kilkakrotnie wodą i przekrystalizowuje z alkoholu. Związek dwunitrowy jest bezbarwny i topnieje w 135°C. Przez redukcję otrzymuje się żółty związek dwuaminowy w postaci jasno-żółtego ciagliwego oleju o temp. wrzenia 211°C (1 mm). Związek ten przez reakcję z chlorkiem dwuetyloamino-etylowym, jak opisano w przykładzie I, przeprowadza się w 3-dwuetyloaminoetyloamino-6-(2'-dwuetyloaminoetyloaminofenoksy)-pirydynę. Destyluje się ona, jako żółty ciagliwy olej o temperaturze wrzenia 249°C pod ciśnieniem 1 mm.

Przykład VII. 70 g p-fenoksy-o-nitroaniliny (o temperaturze topnienia 103°C, otrzymanej przez nitrowanie p-fenoksy-acetanilidu i odacetylowanie powstałego związku nitrowego), 43 g kwasu arsenowego i 120 cm<sup>3</sup> gliceryny ogrzewa się do 130—140°C i szybko dodaje się 40 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę utrzymuje się jeszcze w ciągu 8 godzin, stale mieszając w temp. 140°C. Po rozcieńczeniu wodą produkt reakcji alkaliczuje się i odsąca. Otrzymany produkt surowy przekrystalizowuje się najpierw z acetonu z węglem kostnym, a następnie z alkoholu metylowego. Czysta 6-fenoksy-8-nitrochinolina topnieje w 142°C. Zapomocą redukcji zwykłymi metodami otrzymuje się 6-fenoksy-8-amino-chinolinę o temperaturze wrzenia 206°C (2 mm) i o temp. topnienia 56°C.

23,6 g 6-fenoksy-8-aminochinoliny stapia się z 13,5 g chlorku dwuetyloaminoetylowego w ciągu 8 godzin w temperaturze 130°—140°C. Po rozpuszczeniu stopu w rozcieńczonym kwasie solnym alkalizuje się i otrzymaną 8-dwuetyloamino-etyloamino-6-fenoksychinolinę wyciąga się eterem. Destyluje się ona pod ciśnieniem 2 mm, jako jasno-żółty olej o temperaturze wrzenia 235°C. Jej chlorowodorek jest zabarwiony jasno-żółto i jest higroskopijny.

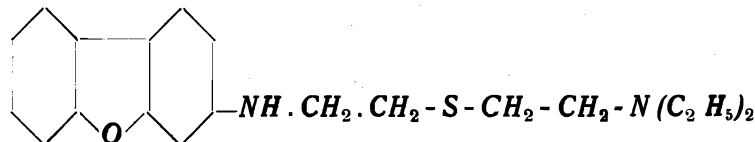
Przykład VIII. 18,5 g eteru *p*-amino-dwufenylenowego, 5 g eteru *p*-nitro-dwufenylenowego, 7,5 g kwasu arsenowego i 43 cm<sup>3</sup> gliceryny ogrzewa się do 130°—140°C, następnie dolewa się 14,2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego i mieszaninę utrzymuje się w ciągu 8 godzin w temp. 140°C. Po dodaniu równej objętości wody wygotowuje się z węglem kostnym i przesącza. Przesącz z adaje się octanem sodowym i wydzieloną 6-fenoksy-chinolinę wyciąga się eterem. Destyluje się ona pod ciśnieniem 1,5 mm, jako jasny olej w 170°C. Przez redukcję sodem w alkoholu otrzymuje się z powyższego związku 1,2,3,4-czterohydro-6-fenoksychinolinę, jako jasno-żółty olej o temperaturze wrzenia 197°C pod ciśnieniem 1,5 mm. Alkylowanie chlorkiem dwuetylo-amino-etylowym odbywa się analogicznie do przykładu I. Otrzymana 1-dwuetylo-amino - etylo-1,2,3,4 - czterohydro - 6-fenoksy-chinolina pod ciśnieniem 1 mm wrze w temperaturze 222°C, jako jasno-żółty, łatwo dający się utleniać olej. Jej

jasno-żółto zabarwiony chlorowodorek jest higroskopijny.

Przykład IX. 18,3 g tlenku 2-amino-dwufenylenowego (porówn. B. 56, [1923] 2498) ogrzewa się do wrzenia z 14 g chlorku dwuetyloamino-etylowego w 40 cm<sup>3</sup> benzenu w ciągu 6 godzin. Po zlanu warstwy benzenowej pozostałość rozpuszcza się w wodzie, alkalizuje i wyciąga zasadę eterem.

Tlenek 2-dwuetyloamino - etyloamino-dwufenylenowy jest prawie bezbarwnym, silnie załamującym światło olejem o niebieskiej fluorescencji. Pod ciśnieniem 1,5 mm wrze w temperaturze 206°C i krzepnie na bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 35°C. Jego bezbarwny chlorowodorek jest słabo higroskopijny. 28 g tej zasady stapia się przez 14 godz. w temperaturze 120° do 130°C z 28 g chlorku dwuetyloamino-etylowego, następnie stop rozpuszcza się w wodzie i po zadaniu roztworu alkalijskiego wyciąga się eterem tlenek 2-bis-(dwuetylo-amino-etylo) - amino-dwufenylenowy. Otrzymany związek wrze pod ciśnieniem 1 mm jako jasno-żółty olej w temperaturze 225°C.

W analogiczny sposób otrzymuje się, jako jasne oleje, tlenek 2-(dwuetyloamino-etoksy-etyloamino)-dwufenylenowy o temperaturze wrzenia (1 mm) 235°C; tlenek 2-[bis-(dwuetyloamino-etoksy-etylo) - amino-]-dwufenylenowy o temperaturze wrzenia 260 — 262°C (1 mm); tio-eter-(dwufenyleno-tlenek-2 - amino - etylo) - dwuetyloaminoetylowy o wzorze:



o temperaturze wrzenia 226°C (1 mm), tlenek 2,7-bis-(dwuetyloamino - etyloamino)-dwufenylenowy o temperaturze wrzenia 255°—260°C (1 mm), tlenek 2-[bis-(*N*-piperydylo-etylo)-amino]-dwufenylenowy o

temperaturze wrzenia 250—260°C (1 mm). Tlenek 2-(*N*-piperydylo-etylo-amino)-dwufenylenowy tworzy bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 87°C zaś tlenek 2-(*γ*-*N*-piperydylo - *β* - oksy - propyloamino)-

dwufenylenowy tworzy kryształy o temperaturze topnienia 159°C.

Przykład X. 50 g tlenku 3-bromo-dwu-fenylenowego wprowadza się w temperaturze od 0 do 10°C do 125 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (o c. wł. 1,52). Po krótkotrwałym stanie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą. Wytrącone kryształy po wysuszeniu przekrystalizowuje się z chlorobenzenu. Otrzymuje się bezbarwne igły o temperaturze topnienia 183°C. Przez redukcję żelazem w rozcieńczonym kwasie octowym otrzymuje się tlenek 2-amino-6-bromo-dwu-fenylenowy o temperaturze topnienia 178°C. 13,1 g tego związku aminowego, 8 g bromowodoru  $\alpha$ -dwuetylo-amino- $\delta$ -bromo-pentanu i 8 cm<sup>3</sup> wody stapia się w ciągu 8 godz. w temperaturze 110°C. Zwykła przeróbka produktu reakcji prowadzi do otrzymania tlenku 2-( $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -pentyloamino)-6-bromodwu-fenylenowego, stanowiącego żółty ciągliwy olej, wrzący pod ciśnieniem 1 mm w temp. 255°C. Jego chlorowodorek jest bezbarwny i higroskopijny.

Przykład XI. 19,8 g dwutlenku 1,3-dwu-amino - dwufenylenowego (Amer. Chem. Journ. 26. [1901] str. 361) ogrzewa się do wrzenia z 28 g chlorku dwuetylo-amino-etylowego w 60 cm<sup>3</sup> benzenu przez 6 godz. Zapomocą przeróbki analogicznej do przykładu 1-go otrzymuje się dwutlenek 1-3-bis - [dwuetyloamino - etyloamino] - dwufenylenowy, stanowiący jasno-żółty olej o temperaturze wrzenia 255° (1 mm).

Przykład XII. 20 g siarczku 2-amino-dwu-fenylenowego, 16 g bromowodoru  $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -bromopentanu i 13 cm<sup>3</sup> wody stapia się w ciągu 8 godzin w 110°C. Stop traktuje się rozcieńczonym kwasem solnym i odsacza od wydzielonego krystalicznego bromowodoru użytego w nadmiarze siarczku 2-amino-dwu-fenylenowego. Przesącz alkalizuje się, a wytworzony siarczek 2-( $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -pentyloamino)-dwufenylenowy wyciąga się eterem. Otrzymany związek przedstawia jasny olej i posiada

punkt wrzenia w 200°C pod ciśnieniem 1 mm. Jego chlorowodorek jest nadzwyczajnie higroskopijny.

W analogiczny sposób otrzymuje się w postaci prawie bezbarwnych olejów siarczki 4-( $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -pentyloamino)-dwufenylenowy, wrzący w 218°C (1 mm); siarczek 4-( $\alpha$ -dwuetyloamino- $\delta$ -pentyloamino)-4'-metoksy-dwu-fenylenowy o temperaturze wrzenia 236°C (1 mm); siarczek 4-dwuetyloamino-etyloamino-dwu-fenylenowy, wrzący w 205°C (1 mm); siarczek 4-(bis-dwuetyloamino-etyloamino)-dwufenylenowy o temperaturze wrzenia 227°C (1 mm); siarczek 4-dwuetyloamino-etyloamino - 2' - metoksy-dwu-fenylenowy, wrzący w 220°C (1 mm); siarczek 4 - dwuetyloamino-etyloamino-2-metoksy - dwufenylenowy o temperaturze wrzenia 223°C (1 mm); siarczek 4-dwuetyloamino - etyloamino - 4' - metylo - dwufenylenowy, wrzący w 212°C (1 mm); siarczek 2-dwuetyloamino-etyloamino - dwufenylenowy o temperaturze wrzenia 175°C (1 mm); siarczek 2-dwuetyloamino-etyloamino - 4' - metylo - dwufenylenowy, wrzący w 194°C (1 mm); siarczek 2-dwuetyloamino-etyloamino-4-metoksy-4'-metylo - dwufenylenowy o temperaturze wrzenia 212°C (1 mm); siarczek 2-dwuetyloamino-etyloamino-4,5-dwumetoksy-4' - metylo - dwufenylenowy, wrzący w 207°C (1 mm); siarczek 2-(bis-dwuetyloamino-etyloamino) - 4,5-dwumetoksy-4'-metylo-dwu-fenylenowy o temperaturze wrzenia 220°C (1 mm); siarczek 4-(*N*-piperydylo - etyloamino) - dwufenylenowy, wrzący w 230°C (1 mm) i topniejący w 74°C; siarczek 2-metoksy-4-dwuetyloamino-etyloamino 4'-metylo-dwu-fenylenowy o temperaturze wrzenia 237°C (1 mm).

Przykład XIII. Do roztworu jednego mola tio-fenolanu sodowego w 500 cm<sup>3</sup> wrzącego alkoholu dodaje się 4 g brązu miedzanego, a następnie porcjami 1 mol 2-chloro-5-nitropirydyny. Po ustaniu początkowo energicznej reakcji ogrzewa się mieszaninę do wrzenia jeszcze około 1

godz. Zapomocą destylacji z parą wodną usuwa się niewielką ilość 2-chloro-5-nitropirydyny, która nie weszła w reakcję. Z pozostałości odsącza się produkt reakcji i przekrystalizowuje z alkoholu. Otrzymuje się bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 121°C. Związek nitrowy redukuje się chlorkiem cynawym w stężonym kwasie solnym na odpowiedni związek aminowy o temperaturze topnienia 120°C. 20,2 g tego związku aminowego ogrzewa się do wrzenia z 14 g chlorku dwuetylo-amino-etylowego w 80 cm<sup>3</sup> benzenu w ciągu kilku godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się wodą i oddziela warstwę wodną od warstwy benzenowej. Warstwę wodną alkalizuje się. Po wyciągnięciu eterem otrzymuje się siarczek (5-dwuetylo-amino-etylo-amino-pirydylo - 2) - fenyłowy, jako żółty łatwo się utleniający olej o temperaturze wrzenia 203°C (1 mm). Z warstwy benzenowej oprócz niewielkiej ilości związku aminowego, który nie wszedł w reakcję, otrzymuje się siarczek 5-(bis-dwuetyloamino-etylo-amino) - pirydylo-2-fenyłowy, jako żółty olej, wrzący w 224°C (1 mm).

Przykład XIV. 20 g eteru 3,4-dwuamino-dwufenyloвого ogrzewa się w ciągu 20 godzin w temperaturze 170—180°C z 18,7 g  $\gamma$ -dwuetylo-amino-*n*-maślanu etyloвого. Alkohol i woda oddestylowują się. Pozostałość frakcjonuje się w wysokiej próżni. Otrzymany 2- $\gamma$ -dwuetylo-amino-propylo-5-fenoksy-benzo - imidoazol jest jasno-żółtym olejem, który wrze w temperaturze 249°C pod ciśnieniem (1 mm).

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania zasadowo podstawionych eterów lub tioeterów, znamienny tem, że do znajdującej się w pierścieniu grupy aminowej związków aminowych, zawierających bądź aromatyczną,

bądź alicyklową lub heterocyklową resztę, które to reszty są związane między sobą eterowo lub tioeterowo jedno- lub wielokrotnie, wprowadza się, metodami znanymi, reszty zasadowe.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zdolne do wymiany podstawniki eterów cyklowych, w których reszty aromatyczna, alicyklowa lub heterocyklowa są związane między sobą eterowo lub tioeterowo jedno- lub wielokrotnie, wymienia się na pierwszo- lub drugorzędowe aminy, które są podstawione resztą zasadową.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że na podstawione resztą zasadową w ich grupie aminowej aminy aromatyczne, alicyklowe lub heterocyklowe, które są podstawione znajdującą się w pierścieniu grupą hydroksylową lub sulfo-hydrylową, działa się w sposób znany związkami cyklowymi o wymienialnych i znajdujących się w pierścieniu podstawnikach.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że na podstawione resztą zasadową w ich grupie aminowej aminy aromatyczne, alicyklowe lub heterocyklowe, które są podstawione znajdującą się w pierścieniu, zdolną do reakcji grupą, działa się w sposób znany związkami cyklowymi, zawierającymi w pierścieniu grupę hydroksylową lub sulfohydrylową, lub siarczkami metali.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że podstawione resztami zasadowymi w ich grupie aminowej aminy szeregu aromatycznego lub heterocyklowego przeprowadza się w odpowiednie tioetery działaniem chlorków siarki.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: K. Czempirski,  
rzecznik patentowy.