



PATENTNI SPIS BR. 9702

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen, I. G. Werk, Nemačka.

Postupak za proizvodnju bazno supstituisanih etra odn. thioetra.

Prijava od 30 novembra 1931.

Važi od 1 juna 1932.

Nemačkim patentom 499826 i njegovim dodacima zaštićeni su postupci za spravljanje amino — oks i poli — amino jedinjenja aromatičnog reda odn. njihovih derivata, koji su u amino — grupi supstituisani bazisnim grupama (ostacima). Jedinjenja opisana u imenovanom patentnom spisu i njegovim dodatcima delom popravljaju disanje i pritisak krvi, delom dejstvuju na sasvim izričit način protiv parazita krvi.

Nađeno je, da se dolazi do jedinjenja sa izričitim anestetizirajućim i amebnim dejstvom, kad se po metodama naznačenim u imenovanim patentnim spisima sprave takvi amini, koji su u aminogrupi u prstenu (t. j. na ili u prstenu vezane amino- odn. iminogrupe) supstituisani bazisnim grupama; ovi supstituisani amini sadrže jednu aromatičnu, alicikličnu ili heterocikličnu grupu vezanu pomoću jedne ili više veza sa jednom od ovih cikličnih grupa u vidu etra ili thioetra.

Novi ciklični etri, koji su u amino-grupi u prstenu supstituisani bazisnim grupama mogu se dobiti na taj način, što se u takva amino-jedinjenja, koja među cikličnim grupama već sadrže etarsku ili tioetarsku vezu, uvodi bazisna grupa u amino-grupu u prstenu prema za to uobičajenim metodama. Tako se na amino-jedinjenja imenovane vrste dejstvuje estrima amino- ili N-supstituisanih amino-alkohola ili fenola, na pr. halogen-vodonične ili aromatične sulfonkiseline odn. njihove soli. Mesto imenovanih sredstava za alkiliranje može se dejstvovati derivatima ovih, na pr. acil-derivati ili halogen-alkil-ftalimidi, pa se

međuprodukti koji se prvobitno pri tome dobiju razlože naknadno u odgovarajuća amino-jedinjenja. Može se postupiti na poznat način još i tako, da se bazisne grupe unose u aminogrupe u više radnih stupnjeva, na primer tako, da se na ciklični amino-etar dejstvuje prvo jednim alkilendiha-logenidom ili jednim alkilenoksiom ili halogeniziranim alkoholom pa se tako dobijeni oks i odn. halogen-alkil-amino-derivat na uobičajeni način, u datom slučaju eterovanjem hidroksilgrupe na pr. pomoću jedne halogen-vodonične kiseline pretvore u odgovarajuće ciklične amino-etere, koji su u amino-grupi bazisno supstituisani.

U mesto da se pode od amino-jedinjenja, u kojima su ciklične grupe među sobom vezane etarski ili tioetarski, mogu se kao polazne materije upotrebiti i takva jedinjenja sa etarski ili tioetarski vezanim prstenovima, koja mesto amino-grupe nose na prstenu takve supstituente, koji se mogu zamenjivati. U takvim jedinjenjima mogu se supstituenti koji su sposobni za reakciju, na pr. estarske grupe kao halogen ili ostatak toluolsulfo-kiseline, po uobičajenim metodama da se zamene sa primarnim ili sekundarnim aminima, koji su supstituisani sa nekom bazisnom grupom. Supstituenti, koji su sposobni za zamenu, mogu sa svoje strane biti aktivirani drugim supstituentima.

S druge strane mogu se ciklična jedinjenja, koja sem jedne ili više amino-grupa, supstituisanih nekom bazisnom grupom, sadrže hidroksil- ili sulfhidril-grupe (vidi patentni spis 499826) pretvoriti na poznat način u ciklične etere odn. tio-etere sa jed-

nom amino-grupom ili više njih, supstituisanih nekom bazisnom grupom; ovo se pretvaranje postiže dejstvom cikličnih jedinjenja sa supstituentima za reakciju sposobni, kao na primer estri halogen-vodoničnih ili toluol-sulfonskih kiselina cikličnih hidrosil-jedinjenja ili cikličnih diazo-jedinjenja. Do istog se rezultata dolazi kada se obratno na ciklična jedinjenja, koja sem bazisno supstituisanih amino-grupa sadrže još druge supstituente sposobne za zamenu, na pr. halogen-atome, diazo-grupe i t. sl., dejstvuje cikličnim jedinjenjima, koja su supstituisana hidrosil- ili sulfhidril-grupama. Takvo etarsko ili tioetarsko vezivanje može se izvesti i kod takvih prstenastih sistema, koji su već po sebi vezani jednom ugljeničnom ili etarskom vezom.

Najzad se tioetarska jedinjenja mogu dobiti i po uobičajenim metodama, kad se na aromatična ili heterociklična jedinjenja, koja sadrže nekom bazisnom grupom supstituisane amino-grupe, dejstvuje sumpornim hloridima; ili kada se na ciklična jedinjenja, supstituisana u prstenu grupama sposobnim za reakciju, a koja sadrže u prstenu vezane bazisne supstituisane amino-grupe, dejstvuje metalnim sulfidima.

Bazisna grupa, koja supstituiše amino-grupu vezanu u prstenu, može sadržati jedan atom azota ili više njih i može biti supstituisana drugim supstituentima, na pr. hidrosilnim grupama, ona može sadržati etarske ili teoetarske veze i može se sastojati od alifatičnih, isocikličnih i heterocikličnih sastojaka.

Nova jedinjenja mogu kiseonične-odn. sumporne atome, koji etarski vezuju ciklične grupe sadržati jedan put ili više puta; ciklične grupe mogu među sobom biti etarski vezane jednako, različito ili višestruko, kao na pr. kod difenilendioksida. One dalje mogu biti vezane, sem etarskom vezom, još i direktnom ugljeničnom vezom, kao kod difenilen-oksida.

Primer 1.

U ključali rastvor od 18,5 gr 4-amino-difenil-etra u 30 cm³ benzola dodaje se polako, kap po kap, rastvor od 14 gr dietil-amino-etil-hlorida u 20 cm³ benzola. Smeša se održava nekoliko časova u ključanju. Posle hlađenja odvoji se sloj benzola od sirupastog reakcionog proizvoda, rastvori ovaj poslednji u vodi i alkališe. Nagrađeni 4-dietil-amino-etil-amino-difenil-etar rastvori se u etru. On destiliše pod 1 mm pritiska kao svetložuto ulje tačke ključanja 175°. Njegova so sa hlorovodoničnom kiselinom je bezbojna i veoma higroskopna. Analogo dobija se 2

—dietil—amino—etil—amino—difenil—etar u obliku gotovo bezbojnog ulja čija je tačka ključanja pod pritiskom 1 mm 158°, kao i 3—dietil—amino—difenil—etar sa tačkom ključanja kod 1,5 mm pritiska 176°. Od 4—dietil—amino—etil—amino—difenil—etra dobija se na isti način na pr. 2'—metil (t. ključanja pod 0,5 mm pritiska 185°), 3'—metil (t. ključanja pod 1 mm pritiska 205°), 4'—metil (t. ključanja pod 0,5 mm pritiska 186°), 3', 5'—dimetil (t. ključanja pod 0,5 mm pritiska 191°), 2'—metil—5'—izopropil— (t. ključanja pod 1 mm prit. 191°), 2'—izopropil—5'—metil— (t. ključanja pod 0,5 mm prit. 193°), 2'—metoksi—4'—alil— (t. ključanja pod 2 mm prit. 224°), 2—hlor—3', 5'—dimetil— (hidrohlorid sa tačkom topljenja 200°) — jedinjenje.

Do jedinjenja ove vrste, koja su dvostruko supstituisana sa grupom dietil—amino—etil dolazi se, kad se 1 mol odgovarajućeg amino—jedinjenja u 400 cm³ nitro—benzola zagreva sa 2 do 2,5 mola dietil—amino—etil—hlorida za vreme od 10 sati na 120 do 130°. Nitrobenzol se predestiliše sa vodenom parom, pri kiseljoj reakciji na kongu; jedinjenja, koja eventualno nisu stupila u reakciju otklone se iz rastvora, koji je prethodno zakišljen sirćetnom kiselinom, sa etrom; a reakcioni proizvod posle alkalizovanja rastvori se u etru. Samom frakcionom destilacijom ne može se uvek postići potpuno odvajanje od monosupstituirane baze, koja se uvek pojavljuje kao uzgredni proizvod. Sirovi proizvod, koji sadrži još i monosupstitucionij proizvod, zagreje se zatim — prema analitički utvrđenoj količini ovog — sa malo benzola i sa 20% više od sračunate količine anhidrida ftalne kiseline za vreme od 2 časa u ključalom vodenom kupatilu, mešajući neprestano. Po dodatku nešto više od sračunate količine razblaženog natrium-hidroksida, s obzirom na nagrađenu ftal—amin—kiseulinu, izmučka se etrom. Iz alkalnog rastvora može se ftal—amin—kiselina staložiti razblaženom sirćetnom kiselinom, a iz nje se saponifikacijom po uobičajenim metodama može dobiti čista, mono-supstituisana baza. U etru se nalazi disupstituisana baza sa malo anhidrida ftalne kiseline. Ona se dalje prečišćava mućkanjem sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom iz koje se posle alkalisanja opet rastvori u etru. Destilacijom etarskog ostatka dobija se analitički čista disupstituisana baza. Za ovo se odvajanje mogu primenjivati i sve ostale uobičajene metode za odvajanje sekundarnih i terciarnih amina, na pr. metoda sa hlor—sulfon—kiselinom.

Na taj se način dobija od 4—(bis— dietil

—amino—etil—amino)—difenil—etra u obliku gotovo bezbojnih ulja 4'—metil (tačka ključanja pod pritiskom 0,5 mm 203°), 3', 5'—dimetil (tačka ključanja pod pritiskom 0,5 mm 212°), 2'—metil—5'—izopropil— (tačka ključanja pod pritiskom 0,5 mm 213°), 2'—izopropil—5'—metil— (tačka ključanja pod pritiskom 0,5 mm 208°), 2'—hlor—3', 5'—dimetil— (tačka ključanja pod pritiskom 1 mm 217°), 2'—metoksi—4'—alkil— (tačka ključanja pod pritiskom 1 mm 224°) jedinjenje.

Primer 2.

37 gr 4—amino—difenil—etra, 32 gr α —dietil—amino— δ —brompentan—hidro—bromid i 25 cm³ vode tope se 8 časova kod 120—130°. Reakcioni proizvod preuzme se razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, oslobodi hidroksidom i preuzme etrom. Posle sušenja i isparavanja etra odvoji se frakcionisanjem od viška 4—amino—difenil—etra. 4—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—difenil—etar destiliše pod pritiskom od 1 mm kod 196° kao svetlo žuto ulje. On daje bezbojan, jako higroskopan hidrohlorid.

Analogo se dobijaju kao svetla ulja 2—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—difenil—etar sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 173°, 3—(dietil—amino— δ —pentil—amino)—difenil—etar sa tačkom ključanja pod pritiskom 0,5 mm 187°, 4—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—2'—metoksi—difenil—etar sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 231°, 4—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—3'—metoksi—difenil—etar sa tačkom ključanja pod pritiskom 2 mm 223°, (α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—4'—metoksi—difenil—etar sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 223°, 4—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—4'—dietil—amino—etoksi difenil—etar sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 235°.

Primer 3.

46 gr 2,4—diamino—2'—metoksi—difenil—etra (tačka ključanja 106°, dobijen iz guajakol—natriuma i 2,4—dinitro—hlor—benzola i redukcijom nagrađenog dinitro—jedinjenja), 32 gr α —dietil—amino— δ —brom—pentan—hidro—bromid i 25 cm³ vode tope se 8 časova kod 120—130°. Prerada se vrši kao kod primera 2. Novi 2,4—bis—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—2'—metoksi—difenil—etar destiliše pod pritiskom od 1 mm kao žuto ulje sa tačkom ključanja 233°. Njegov bezbojni hidrohlorid je higroskopan.

Odgovarajuće 3'—metoksi—jedinjenje ključa pod pritiskom 1,5 mm kod 250°.

Primer 4.

41 gr 2,4—diamino—fenil—ciklo—heksil—etar (tačka ključanja pod pritiskom 1 mm 181°, dobijen iz ciklo—heksanol—kaltuma i 2,4—dinitro—hlor—benzola i redukcijom nagrađenog dinitro—jedinjenja), 32 gr α —dietil—amino— δ —brom—pentan—hidro—bromida i 20 cm³ vode tope se 8 časova kod 120—130°. Prerada se vrši kao kod primera 2. Novi 2,4—bis—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—fenil—ciklo—heksil—etar destiliše pod pritiskom od 1 mm kao žuto ulje kod 240°. Njegov slabo žuto obojen hidrohlorid je higroskopan.

Primer 5.

37 gr 5—amino—2—fenoksi—piridin (tačka topljenja 71° dobijen reakcijom fenol—natriuma sa 2—hlor—5—nitro—piridinom i redukcijom nagrađenog nitro—jedinjenja čija je tačka topljenja 93°), 32 gr α —dietil—amino— δ —penta—hidro—bromid i 25 cm³ vode tope se 8 časova na 120—130°. Posle hlađenja preuzme se sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, doda natrium—acetat da bi se dobio sirćetno kiseli rastvor radi otklanjanja viška amino—etra i izmučka sa etrom. Iz rastvora sirćetne kiseline oslobodi se nagrađeni 5—(α —dietil—amino— δ —pentil—amino)—2—fenoksipiridin sa alkalijama i preuzme etrom. To je svetlo zeleno, fluorescirajuće i lako oksidišuće se ulje, čija je tačka ključanja pod pritiskom 1 mm 213°.

Analogo spravljeni 5—dietil—amino—etil—amino—2—fenoksi—piridin ključa pod pritiskom 1 mm kao žuto ulje kod 202°.

Primer 6.

16,1 gr o—nitro—fenol—natriuma i 15,9 gr 2—hlor—5—nitro—piridina zagrevaju se u 150 cm³ apsolutnog alkohola 4 dana sa povratnom hladilicom. Nagrađeni kristali odvoje se od tečnosti cedjenjem pomoću vakuma, više puta se peru vodom i alkoholom i prekristališu se. Dinitro—jedinjenje je bezbojno i topi se kod 135°. Redukcijom dobija se iz njega diamino—jedinjenja kao svetlo—žuto, sirupasto ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 211°. Ovo se reakcijom sa dietil—amino—etil—hloridom, kako je to opisano u primeru 1, pretvori u 3—dietil—amino—etil—amino—6—(2'—dietil—amino—etil—amino—fenoksi)—piridin, destiliše kao žuto, sirupasto ulje sa tačkom ključanja 249° pod pritiskom 1 mm.

Primer 7.

70 gr p—fenoksi—o—nitranilin (tačka topljenja 103°, dobijen nitriranjem p—fenoksi—acet—anilida i izlučivanjem acetil—grupe i nagrađenog nitro—jedinjenja), 43 gr arsenove kiseline i 120 cm³ glicerina za-

greju se na 130—140°, pa se tome brzo doda 40 cm³ koncentrisane sumporne kiseline. Smeša se, mešajući neprestano, održava još 8 časova na 140°. Posle razblaživanja sa vodom tečnost se alkališe i procedi na pumpi uz pripomoć vakuma. Sirovi proizvod prekrizališe se prvo iz acetona sa životinjskim ugljem, zatim iz metil—alkohola. Čisti 6—fenoksi—8—nitro—hinolin topi se kod 142°. Redukcijom po uobičajenim metodama dobija se 6—fenoksi—8—amino—hinolin sa tačkom ključanja pod pritiskom 2 mm 206°, tačka topljenja 56°. 23,6 gr 6—fenoksi—8—amino—hinolin tope se sa 13,5 gr dietil—amino—etil—hlorida 8 časova kod 130—140°. Posle rastvaranja istopine u razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini alkališe se, pa se nagrađeni 8—dietil—amino—etil—amino—6—fenoksi—hinolin rastvori u etru. On destiliše pod pritiskom 2 mm kao svetlo žuto ulje sa tačkom ključanja 235°. Njegova so sa hlorovodoničnom kiselinom je slabo žuto obojena i higroskopna.

Primer 8.

18,5 gr p—amino—difenil—etra, 5 gr nitro—difenil—etra, 7,5 gr arsenove kiseline i 43 cm³ glicerina zagreju se na 130 do 140°, zatim se dodadu 14,2 cm³ koncentrisane sumporne kiseline, pa se smeša 8 časova održava na 140°. Po dodavanju iste zapremine vode prokuva se sa životinjskim ugljem i filtrira. Filtratu se doda natrium—acetat, a izvođeni 6—fenoksi—hinolin preuzima sa etrom. On destiliše pod pritiskom 1,5 mm kao svetlo ulje kod 170°. Redukcijom sa natriumom u alkoholu dobija se iz njega 1, 2, 3, 4, tetra—hidro—6—fenoksi—hinolin kao svetlo žuto ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 1,5 mm 197°. Alkaliziranje sa dietil—amoni—etil—hloridom biva slično kao kod primera 1. Nagrađeni 1—dietil—amino—etil 1, 2, 3, 4, tetra—hidro—6—fenoksi—hinolin ključa pod pritiskom od 1 mm kao žuto, lako oksidišuće se ulje kod 222°. Njegov slabo žuto obojeni hidrohlorit je higroskopan.

Primer 9.

18,3 gr 2—amino—difenilen—oksida (sравни »Berichte« 56 (1923), str. 2498) zagrevaju se sa 14 gr dietil—amino—etil—hlorida u 40 cm³ benzola 6 časova do ključanja. Pošto se sloj benzola odlije, rastvori se ostatak u vodi, alkališe, pa se baza preuzme sa etrom.

2—dietil—amino—etil—amino—difenil—oksid je skoro bezbojno ulje, koje jako prelama svetlost. Ključa pod pritiskom 1,5 mm kod 206°, a steže se u bezbojne kristale tačke topljenja 35°. 28 gr baze tope se sa 28 gr dietil—amino—etil—hlorida 14 ča-

sova kod 120—130°. Zatim se istopina rastvori u vodi i posle dodavanja rastvoru alkalija preuzme se 2—bis—dietil—amino—etil—amino—difenilenoksid sa etrom. Ključa pod pritiskom 1 mm kao svetlo žuto ulje kod 225°.

Do istog jedinjenja dolazi se kad se analogo primeru 1 radi sa 2 mola dietil—amino—etil—hlorida u nitrobenzolu i sa anhidridom ftalne kiseline odvoji sekundarna baza, koja se stvara kao sporedni proizvod.

Na sličan način dobijaju se kao svetla ulja 2—(dietil—amino—etoksi—etil—amino) difenilenoksid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 235°, 2—(bis—(dietil—amino—etoksi—etil—amino)—difenilokaid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 260—262°, (difenilen—oksid—2—amino—etil)—dietil—amino—etil—tiotetar sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 226°, 2,7—bis—(dietil—amino—etil—amino)—difenilen—oksid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 255—260° 2—(bis—(N—piperidil—etil)—amino)—difenilenoksid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 250 do 260°. 2—(N—piperidil—etil—amino)—difenilen—oksid gradi bezbojne kristale tačke topljenja 87°, 2—(γ—N—piperidil—6—oksi—propil—amino)—difenilenoksid kristale sa tačkom topljenja 159°.

Primer 10.

0,1 mola brom—2—amino—difenilen—oksida zagreje se sa 40 cm³ nitrobenzola i 0,15 mola dietil—amino—etil—hlorida 10 časova na 120—130°. Posle prerade reakcionog proizvoda dobija se u iznosu preko 70% 2—dietil—amino—etil—amino—brom—difenilenoksid, koji iz alkohola kristališe u bezbojnim sjajnim kristalima sa tačkom topljenja 66°.

Brom—2—amino—difenilen—oksid—(tačka topljenja 133°) dobija se iz brom—2—acetil—amino—difenilen—oksida (tačke topljenja 192°)—dobijen sa svoje strane bromiranjem 2—acetil—amino—difenilen—oksida—ocelpljivanjem acetil—grupe na uobičajeni način.

Primer 11.

19,8 gr 1,3—diamino—difenilen—dioksida (amerikan. Hem. Journal 26, (1901, str. 362) zagreju se sa 28 gr dietil—amino—etil—hlorida u 60 cm³ benzola 6 časova do ključanja. Prerada analogno primeru 1 dovedi do 1,3—bis—(dietil—amino—etil—amino)—difenilen—dioksida, jednog svetlo žutog ulja sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 255°.

Primer 12.

20 gr 2—amino—difenil—sulfida, 16 gr α—dietil—amino—δ—brom—pentan—hidrid—bromid i 13 cm³ vode tope se 8 časo-

va kod 110°. Istopini se doda hlorovodonična kiselina, pa se filtriranjem odvoji od kristalinično izdvojenog hidro—bromida viška 2—amino—difenil—sulfida. Filtrat se alkališe i nagrađeni 2—(α—dietil—amino—δ—pentil—amino)—difenil—sulfid preuzme sa etrom. On ključa kao svetlo ulje pod pritiskom 1 mm kod 200°. Njegova so sa hlorovodoničnom kiselinom jako je higroskopska.

Na sličan način dobija se u obliku gotovo bezbojnih ulja 4—(α—dietil—amino—δ—pentil—amino)—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 218°, 4—(α—dietil—amino—δ—pentil—amino)—4'—metoksi—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 236°, 4—dietil—amino—2'—metoksi—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 205°, 4—(bis—dietil—amino—etil—amino)—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 227°, 4—dietil—amino—etil—amino—2'—metoksi—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 220°, 4—dietil—amino—etil—amino—2—metoksi—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 223°, 4—dietil—amino—etil—amino—4'—metil—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 212°, 2—dietil—amino—etil—amino—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 175°, 2—dietil—amino—etil—amino—4'—metil—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 194°, 2—dietil—amino—etil—amino—4—metoksi—4'—metil—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 212°, 2—dietil—amino—etil—amino—4,5—dimetoksi—4'—metil—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 207°, 2—(bis—dietil—amino—etil—amino)—4,5—dimetoksi—4'—metil—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 220°, 4—(N—piperidil 1—etil—amino)—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 230° i tačkom topljenja 74°, 2—metoksi—4—dietil—amino—etil—amino—4'—metil—difenil—sulfid sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 237°.

Primer 13.

Rastvoru od 1 mola tiofenol—natriuma u 500 cm³ ključalog alkohola dodati 4 gr bakarne bronzne, a zatim u porcijama 1 mol 2—hlor—5—hidro—piridina, pošto prvobitna burna reakcija prestane zagrevati još od prilike 1 sat do ključanja. Destilacijom sa vodenom parom otkloni se malo 2—hlor—5—nitro—piridina, koji nije stupio u reakciju. U ostatku odvoji se filtriranjem reakcionij proizvod i prekrsteliše is i iz alkohola. Dobijaju se bezbojni kristali sa

tačkom topljenja 121°. Nitro jedinjenja redukuju se sa stano—hloridom u koncentriranoj hlorovodoničnoj kiselini u odgovarajuće amino—jedinjenje, koje ima tačku topljenja 120°. 20,2 gr amino jedinjenja zagrevaju se sa 14 gr dietil—amino—etil—hlorida u 80 cm³ benzola nekoliko časova do ključanja. Zatim se doda voda, pa se vodeni sloj odvoji od sloja benzola. Vodeni se sloj alkalizuje. Posle ekstrakcije sa etrom dobija se (5—dietil—amino—etil—amino—pidiril—2)—fenil—sulfid kao žuto ulje koje se lako oksidiše i ima tačku ključanja pod pritiskom 1 mm 203°. Iz sloja benzola dobija se pored malo amino—jedinjenja, koje nije stupilo u reakciju, 5—(bis—dietil—amino—etil—amino)—pidiril—2—fenil—sulfid kao žuto ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 224°.

Primer 14.

20 gr 3,4—diamino—difenil—etra zagrevaju se sa 18,7 gr etil—estra—γ—dietil—amino—n—buterne kiseline 20 časova na 170—180°. Alkohol i voda predestilišu. Ostatak se frakcioniše u visokom vakuumu. Dobijeni 2—γ—dietil—amino—propil—5—fenoksi—benz—imidazol jeste svetlo ulje, koje ključa pod pritiskom 1 mm kod 249°.

Primer 15.

0,1 mol (5—amino—pidiril—2)—hinolil—2'—sulfid zagreva se sa 80 cm³ nitro—benzola i 14 gr dietil—amino—etil—klorida 10 čas. kod 120—130°. Pri preradi reakcione smeše dobija se pored mnogo kvarternarne soli (5—dietil—amino—etil—amino—pidiril—2)—hinolil—2'—sulfid kao sirupasto žuto ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 3 mm 275°.

(5—amino—pidiril—2)—hinolil—2'—sulfid (tačka topljenja 144°) dobija se redukcijom na uobičajeni način sa gvoždem u razblaženoj sirčetnoj kiselini (5—nitro—pidiril—2)—hinolil—2'—sulfida (tačka topljenja 127°), koji je sa svoje strane dobijen kondenzacij m 2—merkapt—hinolin—natriuma sa 2—hlor—5—nitro—pidirinom.

Primer 16.

21,6 gr 2—hlor—diciklo—heksil—etar zagrevaju se sa 21,5 gr bis—dietil—amino—etil—amin za vreme od 4 časa kod 120—140°. Posle hlađenja rastvori se u vodi i razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini, filtrira, doda natrium—hidroksid od alkalne reakcije i ekstrahuje etrom. Etarski rastvor suši se sa žarenim kalium—karbonatom, filtrira i etar predestiliše se na vodenom kupatilu. Ostatak se frakcioniše. 2—(bis—dietil—amino—etil—amino)—diciklo—heksil—etar je svetlo ulje, koje ključa pod pritiskom 1 mm kod 180—185°.

2—hlor—diciklo—heksil—etar dobija se kondenzacijom ciklo—heksanola sa 2—hlor—ciklo—heksanonom zagrevanjem na 130—140° u prisustvu kalium-karbonata, redukcijom nagrađenog 2—oksi—diciklo—heksil—etra (tačka ključanja pod pritiskom 3 mm 110—115°) sa natriumom i alkoholom i hloriranjem 2—oksi—diciklo—heksil—etra (tačka ključanja 120 do 130°) koji se pri tome nagradio u prisustvu dimetil-anilina pomoću tionil-hlorida u rastvoru benzola kao bezbojno ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 3 mm 108—112°.

Primer 17.

10 gr fenola, 12 gr fenol-natriuma i 23 gr 4—amino—3—nitro—difenil—etra zagrevaju se za vreme od 16 časova na 160—175°, pri čemu odilazi amonijak. Pošto je reakcija dovršena promeša se nekoliko puta sa razblaženim natrium-hidroksidom, reakcioni proizvod odvoji filtriranjem pomoću vakuma i nekoliko puta ispere vodom. Tako dobijeni sirovi proizvod unese se polako u ključalu smešu od 75 gr gvožđa u prahu, 500 cm³ vode i 5 cm³ ledenog sirćeta. Pošto je reakcija dovršena doda se natrium-karbonat do alkalne reakcije i filtrira na pumpi pomoću vakuma. Ostatak se ekstrahuje etrom. Etarski se rastvor ispari do suva, a ostatak topi za vreme od 8 časova za 13 gr dietil—amino—etil—hloridom kod 130—140°. Posle hlađenja rastvori se u vodi, doda natrium-hidroksid do alkalne reakcije i ulje, koje se izdvojilo ekstrahuje etrom. Etarski rastvor suši se sa žarenim kalcium-karbonatom, filtrira, pa etar predestiliše. Ostatak se podvrgne frakcionoj destilaciji. 2—dietil—amino—etil—amino—hidrohinon—1,4—difenil—etar je sirupasto ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 0,5 mm 262°.

Primer 18.

24,4 gr 2—amino—7—metil—difenilen—disulfid (uporedi Anale 468 (1929), str.

162) zagrevaju se u 60 cm³ benzola sa 14 gr dietil—amino—etil—hlorida 6 časova do ključanja. Hidrohlorid reakcionog proizvoda taloži se delimično. On se rastvori sa mnogo vode, vodeni rastvor odstranjuje se etrom radi otklanjanja nepromenjenog polaznog materijala, zatim se alkališe, pa se nova baza rastvori u etru. 2—dietil—amino—etil—amino—7—metil—difenilen—disulfid gradi bezbojno sirupasto ulje sa tačkom ključanja pod pritiskom 1 mm 235°.

Patentni zahtev:

Postupak za spravljanje bazisno supstituisanih etara odn. tioetara, naznačen time, što se u amino-grupe vezane za prsten kod amino-jedinjenja, koja imaju jednu aromatičnu, alicikličnu ili heterocikličnu grupu etarski ili tioetarski vezanu jedan put li višestruko sa jednom od ovih cikličnih grupa, uvodi neka bazisna grupa po uobičajenim metodama, odnosno što se supstituenti cikličnih etara imenovane vrste, koji (supstituenti) su sposobni za reakciju, zamene na uobičajeni način nekim primarnim ili sekundarnim aminom, koji nosi bazisnu grupu; ili što se na aromatične, aliciklične ili heterociklične amine, koji su u amino-grupi supstituisani kakvom bazisnom grupom, a kod kojih je u prstenu supstituisana neka hidroksil- ili sulf-hidril-grupa odn. neka grupa u prstenu, koja je sposobna za reakciju, dejstvuje na uobičajeni način cikličnim jedinjenjima, koja u prstenu nose supstituente sposobne za zamenu, odn. cikličnim jedinjenjima sa hidroksil- ili sulf-hidril-grupom u prstenu ili metalnim sulfidima; ili što se amini aromatičnog ili heterocikličnog reda, koji su u amino-grupi supstituisani kakvom bazisnom grupom pomoću hlorida sumpora pretvore u odgovarajuće tioetre po metodama uobičajenim za tu svrhu.