

## PRÍPRAVA ALKYLOVANÝCH ALEBO ARYLOVANÝCH MOČOVÍN

I. JEŽO, K. BABOR, Z. VOTICKÝ

*Výskumný ústav pre farmáciu a biochémiu v Bratislave*

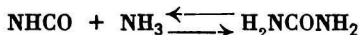
PRIŠLO DO REDAKCIE 13. III. 1951

Podľa staršej literatúry [1, 2, 3, 4, 5] príprava alkylovaných alebo arylovaných močovín sa robí reakciou príslušného alkylamínhydrochloridu, prípadne arylamínhydrochloridu s kyanátanom draselným. Táto pomerne jednoduchá metóda dáva uspokojivé výsledky, je však spojená s určitými ťažkosťami, a preto sa hľadaly jednoduchšie spôsoby tejto prípravy. Zistilo sa, že v niektorých prípadoch je možné pripraviť alkylované alebo arylované deriváty močoviny reakciou alkylamínhydrochloridu alebo arylamínhydrochloridu s močovinou vo vodnom prostredí [6, 7], pričom je však izolácia získaných alkylderivátov pomerne ťažká. Nedávno bol vypracovaný veľmi dobrý pracovný postup pre prípravu N-metylmočoviny a N,N'-dimetylmočoviny [8], ktorého podstatou je reakcia plynného metylamínu s roztavenou močovinou, pričom záleží len na reakčnej teplote či výsledný produkt bude monometylmočovina alebo dimetylmočovina.

Pretože sa nám nepodarilo v literatúre zistiť, či možno tento spôsob použiť aj pri príprave iných derivátov močoviny, urobili sme sériu pokusov, ktorými sa dokázala širšia použiteľnosť tejto metódy. Zistili sme, že takouto reakciou možno ľahko pripraviť nielen monoderiváty, alebo dideriváty či už jednoduché alebo smiešané, ale aj podobné trideriváty.

Zásadne možno povedať, že použitím primárnych amínov vznikajú pri určitej teplote N-alkylmočoviny a pri vyššej teplote N,N'-dialkylmočoviny. Analogicky by sa zdalo, že použitím sekundárnych amínov sa získajú najprv N,N'-dialkylmočoviny, ktoré by v ďalšom reakčnom stupni poskytlí N,N,N',N'-tetraalkyllderiváty. Pokusne sa však dokázalo, že takýto predpoklad je nesprávny, a preto bolo potrebné vysvetliť priebeh reakcie vzniku týchto derivátov.

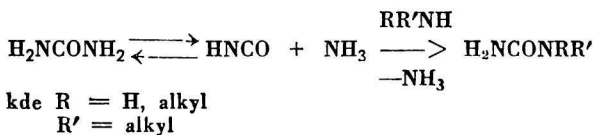
Vznik močoviny izomérnym prešmyknutím kyanatanu amónneho prvý opísal W ö h l e r r. 1828. Vysvetlenie priebehu tejto reakcie sa pokúšalo podať niekoľko autorov [9, 10, 11]. Vcelku však možno povedať, že tieto vysvetlenia sa srovnávajú v adícii amónniaku na kyselínu kyanatú



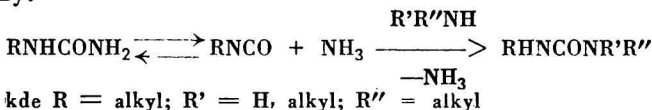
RECENZNÝ EXEMPLÁR 273

pridelený: .....

pričom je uvedená reakcia vratná. Za určitých reakčných podmienok môže teda dôjsť k rozštípeniu močoviny na kyselinu kyanatú a amoniak, ktorý možno nahradiť primárnym alebo sekundárnym alkylamínom a tým dôjsť k požadovaným derivátom močoviny. Prieběh takejto reakcie možno teda znázorniť:



Použitím primárných alkylamínov možno získané monoalkylmočoviny alkylovať ďalej a v tomto prípade sa dá predpokladať primárne rozštípenie počiatočného derivátu na alkylkyanatan a amoniak, ktorý možno opäť nahradiť primárnym alebo sekundárnym amínom podľa schémy:



Výsledné produkty takejto reakcie sú potom symetrické dialkylmočoviny typu  $\text{RNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}'$  alebo trialkylmočoviny typu  $\text{RNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NR}'\text{R}''$ , kde R, R', R'' môžu byť ľubovoľné alkyly.

Podobný reakčný prieběh predpokladajú Dziewonski a Moszew pri vzniku 1-fenyl-4-anilino-chinolínu zo sym. difenyltiomočoviny [12].

Celkom iný prípad však nastane pri alkylácii nesymetricky disubstituovaných močovín. V tomto prípade nemožno totiž predpokladať primárne rozštípenie na príslušný kyanatan a teda vznik trisubstituovaných alebo tetrasubstituovaných močovín. Na potvrdenie uvedeného predpokladu sme sa pokúsili urobiť túto reakciu pôsobením monoalkylamínu a dialkylamínu na nesymetricky substituovanú dialkylmočovinu pri teplotách okolo 100° C. Výsledok reakcie bol iba ten, že sme z reakčného prostredia vyizolovali len časť pôvodne použitej dialkylmočoviny a určitý podiel neznámej substancie, ktorej množstvo stúpalo zvyšovaním reakčnej teploty a ktorej fyzikálno-chemické konštanty nesúhlasili s konštantami očakávaných trisubstituovaných alebo tetrasubstituovaných močovín. (Zdá sa, že touto reakciou vznikajú vyššie polymerované dialkylmočoviny.)

### Pokusná časť

Udané body topenia nie sú korigované. Body topenia označené + sú pre veľkú hygroscopicnosť látky neisté.

Keďže v tejto práci nešlo o prípravu nových látok, nezískavali sa z pripravených derivátov nové soli a zistené analytické hodnoty sa väčšinou robily z vákuove predestilovaných produktov. Použité alkylamíny boli vždy n-alkylamíny.

#### a) Príprava N-alkylmočovín

Dôkladne vysušená močovina sa roztopí a pri teplote 135° C sa do nej vháňa

1 hodinu príslušný alkylamín. Po tejto dobe sa teplota zvýši na 140° C a pokračuje sa vo vháňaní alkylamínu dotiaľ, kým prírastok váhy nezodpovedá teoretickej požiadavke, čo trvá priemerne 2—3 hodiny, takže celková doba reakcie je 3—4 hodiny. Po skončení destilácie sa získaný produkt podrobí vákuovej frakčnej destilácii. Za účelom analytickým treba získanú frakciu ešte raz vákuove predestilovať.

(Analogickým spôsobom sa robí príprava nesymetrických N,N'-dialkylmočovín.)

#### b) Príprava N,N'-dialkylmočovín

Surový produkt pripravený spôsobom a) sa zahreje na 170—190° C a pri tejto teplote sa doňho vháňa požadovaný alkylamín tak dlho, kým prírastok váhy nezodpovedá teoretickej požiadavke, čo trvá priemerne 3—4 hodiny. Po skončení reakcie sa získaný produkt podrobí frakčnej destilácii.

Pri príprave smiešaných N,N'-substituovaných dialkylmočovín alebo trialkylmočovín netreba počiatočnú N-alkylmočovinu čistiť.

Pripravovaná látka	Počiatočná látka	Reakčné činidlo	Reakčná teplota v °C	b. v.	b. t. v °C	Obsah čuska N, N' v %	Poznámka (chovate sa pri destilácii)
				mm. Hg			
N-metylmočovina	močovina	metylamin	135—140	185—190°C 2	101	37,8/38,2	číslo rozklad
N,N'-dimetylmočovina	N-metylmočovina	metylamin	180—190	146—155 7	102	31,8/31,4	
N,N'-dietylmočovina	močovina	dietylamin	135—140	119—125 2	69	24,1/24,0	
N-propylmočovina	močovina	propylamin	135—140	180—190 2	107	27,4/27,7	číslo rozklad
N,N'-dipropylmočovina	močovina	dipropylamin	135—140	110—120 2	63	19,4/19,1	
N,N'-dipropylmočovina	N-propylmočovina	propylamin	170—180		103	19,4/19,2	
N-butylmočovina	močovina	butylamin	140—150	143—150 6	86	24,1/23,7	číslo rozklad
N-metyl-N',N'-dietylmočovina	N-metylmočovina	dietylamin	170—180	107—110 2	36+	21,5/21,9	
N-metyl-N'-butylmočovina	N-metylmočovina	butylamin	170—180	135—140 1.5	90+	21,5/21,8	
N-metyl-N'-fenylmočovina	N-metylmočovina	anilín	190—200		150	18,6/19,0	
N-fenyl-N',N'-dietylmočovina	N-fenylmočovina	dietylamin	180—190	130—140 1	83	14,5/15,0	

Časť experimentálnych prác urobila A. G ö m ö r y.

### S ú h r n

Reakciu alkylamínov alebo arylamínov s roztavenou močovinou, alebo monoalkylmočovinou či monoarylmočovinou možno získať príslušné symetrické a nesymetrické dialkylmočoviny, ako aj trialkylmočoviny alebo arylalkylmočoviny.

# Получение алкилированных или арилированных мочевины

И. Ежо, К. Бабор, З. Вогицки

Исследовательский институт фармации и биохимии в Братиславе

## В ы в о д ы

Реакцией алкил-или арил-аминов с расплавленной мочевиной или моноарил-мочевиной можно получить соответствующие симметрические и несимметрические диалкил-мочевины а также триалкил-мочевины, или арилдиалкил-мочевины.

Получено в редакции 13-го марта 1952 г.

## ZUBEREITUNG VON ALKYLIIERTEN ODER ARYLIERTEN HARNSTOFFEN

I. JEŽO, K. BABOR, Z. VOTICKÝ

*Forschungsinstitut für Pharmatie und Biochemie in Bratislava*

### Z u s a m m e n f a s s u n g

Durch Reaktion von Alkyl- oder Arylaminen mit geschmolzenem Harnstoff, bezugsweise Monoalkyl- oder Monoarylharnstoff, kann man die entsprechenden symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylharnstoffe, sowie Trialkyl- oder Aryldialkylharnstoffe erhalten.

*In die Redaktion eingelangt den 13. III. 1952*

### LITERATŪRA

1. Wurtz, C. r. 27, 241.  
Wurtz, A. 71, 329.
2. Volhard, A. 119, 360.
3. Chancel, Bl. (3), 9, 101.
4. Werner, Soc. 115, 1014, 1101.
5. Scholl, Holdermann, A. 345, 382.
6. Organic Syntheses, Coll. Vol 1, 453 (1946).
7. Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, 461 (1948).
8. FIAT zpráva
9. Wheeler, C. 2, 1622 (1912).
10. Chattaway, C. 1, 1292 (1912).
11. Werner E. A., C. 2, 1133 (1913).
12. Dziewonski, Moszew: Roczniki Chem. 12, 482, 925 (1932).