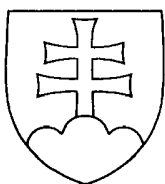


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

# ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

# 5535-90

- (22) Dátum podania: 09.11.90  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: A 2575/89  
(32) Dátum priority: 10.11.89  
(33) Krajina priority: AT  
(40) Dátum zverejnenia: 11.06.99  
(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

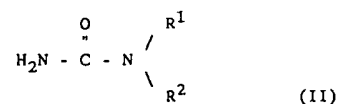
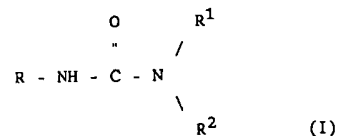
C 07C 273/18  
C 07C 275/28  
C 07D 277/82

(71) Prihlasovateľ: Agrolinz Agrarchemikalien Gesellschaft m.b.H., Linz, AT;

(72) Pôvodca vynálezu: Wörther Rudolf Helmut, Dr., Linz, AT;  
Kornrner Horst, Linz, AT;  
Auer Egmont, Dr., Linz, AT;  
Thonhofer Kurt, Dr., Linz, AT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny

(57) Anotácia:  
Spôsob výroby zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R znamená fenylový zvyšok, prípadne substituovaný jedným alebo väčším počtom substituentov zo skupiny atóm halogénu, alkyl, alkoxy, aryloxyl alebo trifluórmetyl, ďalej môže R znamenať oxazolyl, izoxazolyl, tiazolyl, izotiazolyl, benzoxazolyl alebo benzotiazolyl, vždy prípadne substituovaný jedným alebo väčším počtom substituentov zo skupiny atóm halogénu, alkyl, alkoxy alebo trifluórmetyl a R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> znamenajú nezávisle od seba atóm vodíka alebo alkylový zvyšok, s tou výnimkou, že neznamenaajú súčasne atóm vodíka alebo spolu tvoria butylénovú alebo pentylénovú skupinu, reakciou N-alkyl- alebo N, N-dialkylmočoviny všeobecného vzorca (II) s aminom všeobecného vzorca (III) za prítomnosti prebytku amínu všeobecného vzorca (IV), kde R, R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> majú uvedený význam, prípadne vo vhodnom riedidle a reakčný produkt sa potom izoluje.



Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny

### Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny, pričom sa vychádza z N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočoviny.

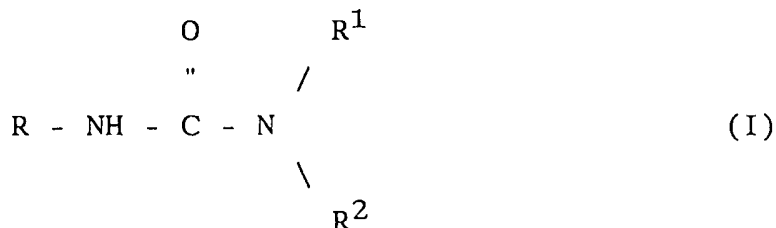
### Doterajší stav techniky

N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočoviny je možné získať napríklad tak, že sa močovina nechá reagovať s N-alkylamínom alebo N,N-dialkylamínom podľa DE 2 937 331. Tieto deriváty je možné podľa DE 1 064 051 nechať reagovať s arylamínmi alebo cykloalkylamínmi za získania nesymetricky disubstituovanej močoviny. Ako je však zrejmé, z porovnania teploty topenia, uvádzanej v uvedenom spise a teploty topenia uvádzanej v literatúre pre čisté látky, je možné uvedeným spôsobom získať len zmesi rôznych derivátov močoviny a nie čisté produkty.

Teraz bolo neočakávane zistené, že je možné získať čisté, nesymetricky disubstituované močoviny v prípade, že sa N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočoviny nechajú reagovať s arylamínom, prípadne substituovaným alebo s heterocyklickým amínom za prítomnosti takého amínu, že vo východiskovej látke je už prítomná príslušne substituovaná časť budúcej disubstituovanej močoviny.

### Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvorí spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny všeobecného vzorca I

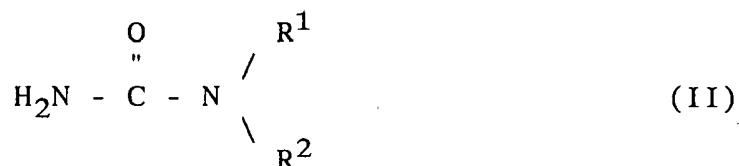


kde

R znamená fenylový zvyšok, prípadne substituovaný jedným alebo väčším počtom substituentov zo skupiny atóm halogénu, C<sub>1-6</sub>-alkyl, C<sub>1-5</sub>-alkoxyl, C<sub>6</sub>-aryloxyl alebo trifluórmetyl, ďalej môže R znamenať oxazolyl, izoxazolyl, tiazolyl, izotiazolyl, benzoxazolyl alebo benzotiazolyl, prípadne substituovaný aspoň jedným substituentom zo skupiny atóm halogénu, C<sub>1-6</sub>-alkyl, C<sub>1-5</sub>-alkoxyl alebo trifluórmetyl a

R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> znamenajú nezávisle na sebe atóm vodíka alebo C<sub>1-10</sub>-alkylový zvyšok, s tou výnimkou, že neznamenajú súčasne atóm vodíka alebo spolu tvoria butylénovú alebo pentylénovú skupinu,

ktorého podstatou je, že sa uvedie do reakcie N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočovina všeobecného vzorca II



kde

R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> majú vyššie uvedený význam, s aminosom všeobecného vzorca III



kde R má vyššie uvedený význam,

za prítomnosti prebytku amínu všeobecného vzorca IV



kde

R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> majú rovnaký význam ako tie isté symboly vo východiskovej látke všeobecného vzorca II, prípadne vo vhodnom riedidle a reakčný produkt všeobecného vzorca

I sa potom izoluje.

Vo všeobecnom vzorci I znamená R fenyl, ktorý je nesubstituovaný alebo raz alebo viackrát substituovaný atómom halogénu, ako fluóru, chlóru alebo brómu, ďalším možným substituentom je priamy, rozvetvený alebo cyklický alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka ako metyl, etyl, propyl a ich izoméry, ako izopropyl, sek.butyl alebo terc.butyl, ďalej cyklopropyl, cyklopentyl, cyklohexyl, alkoxykupina s 1 až 5 atómami uhlíka, ako metoxyl, etoxyl, alebo propoxyl, ďalej aryloxykupiny, prípadne substituované, ako fenoxyskupina, p-chlór-fenoxyskupina, p-metoxyfenoxyskupina alebo trifluórmetyl, pričom je možné použiť aj rôzne substituované fenylové zvyšky alebo môže R znamenať oxazolyl, izoxazolyl, tiazolyl, izotiazolyl, benzoxazolyl alebo benzotiazolyl, pričom tieto zvyšky môžu byť v prípade potreby ďalej substituované jedným alebo väčším počtom substituentov zo skupiny atóm halogénu, alkyl, alkoxy alebo trifluórmetyl, pričom prichádzajú do úvahy vyššie uvedené zvyšky.

$R^1$  a  $R^2$  znamenajú nezávisle na sebe atóm vodíka alebo priamy, rozvetvený alebo cyklický alkyl s 1 až 10 atómami uhlíka, napríklad metyl, etyl, propyl, butyl, oktyl alebo ich izoméry, ako izopropyl, sek.butyl, terc.butyl alebo cyklopentyl, alkylcyklopentyl, cyklohexyl, alkylcyklohexyl, s tou výnimkou, že tieto substituenty neznamenajú súčasne atómy vodíka alebo môžu  $R^1$  a  $R^2$  spoločne tvoriť butylénovú alebo pentylénovú skupinu.

V prípade, že R znamená fenylový zvyšok, sú výhodné tie zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R znamená fenylový zvyšok, prípadne substituovaný jedným alebo väčším počtom substituentov zo skupiny atóm halogénu, alkyl, alkoxy, aryloxy alebo trifluórmetyl a  $R^1$  a  $R^2$  znamenajú nezávisle na sebe atóm vodíka, priamy alebo rozvetvený alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cyklický alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cyklický alkyl s 3 až 10 atómami uhlíka. Zvlášť výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R znamená fenyl, prípadne substituovaný jedným alebo väčším počtom

substituentov zo skupiny atóm halogénu, alkyl, alkoxy, aryloxy alebo trifluórmetyl a  $R^1$  a  $R^2$  znamenajú nezávisle na sebe atóm vodíka alebo priamy alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka.

V prípade, že R znamená niektorý z vyššie uvedených heterocyklických aminorov, sú výhodné tie zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R znamená izoxazolyl alebo benzotiazolyl, vždy prípadne substituovaný vyššie uvedeným spôsobom. Zvlášť výhodné sú pritom látky, v ktorých R znamená benzotiazolyl, prípadne vyššie uvedeným spôsobom substituovaný a najmä benzotiazolyl, prípadne substituovaný alkoxyskupinou.

Výhodné sú nesymetrické disubstituované deriváty močoviny, ktoré majú herbicídny alebo fungicídny účinok a je možné ich použiť na ochranu rastlín. Tieto látky sú v danej oblasti techniky známe, napríklad pod názvom Fenuron, Siduron, Monuron, Diuron, Neburon, Chlórtoleuron, Metoxuron, Izoproturon, Chloroxuron, Difenoxuron, Fluometuron, Benzotiazuron alebo Isouron.

Pri vykonávaní spôsobu podľa vynálezu sa nechá reagovať N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočovina všeobecného vzorca II, napríklad získaná podľa DE 2 931 331, s aminorom všeobecného vzorca III za prítomnosti amínu všeobecného vzorca IV. Substituenty  $R^1$  a  $R^2$  majú v amíne vzorca IV rovnaký význam ako v močovine vzorca II.

Reakcia sa vykonáva pri teplote 130 až 250 °C za prítomnosti riedidla alebo v tavenine, s výhodou v riedidle. Ako riedidlo prichádzajú do úvahy organické riedidlá, inerčné za reakčných podmienok. Príkladom môžu byť amidy, ako dimetylformamid alebo dimetylacetamid, ketóny, ako cyklohexanón, alifatické a aromatické, prípadne chlórované uhľovodíky, ako monochlórbenzén, dichlórbenzén, trichlórbenzén. Výhodné sú chlórbenzény a zvlášť trichlórbenzény.

Močovina vzorca II sa vloží do reakčnej nádoby s aminorom všeobecného vzorca III, prípadne s riedidlom ako predloha. Tieto látky je možné získať v ekvimolárnom množstve alebo je možné močovinu všeobecného vzorca II použiť v prebytku, čo je výhodným uskutočnením. S výhodou sa používa na 1 mól mo-

čoviny všeobecného vzorca II 0,5 až 0,7 mólov amínu všeobecného vzorca III. Reakčná zmes sa mieša a zohrieva a súčasne sa pridáva amín všeobecného vzorca IV, začiatok pridávania je možné vykonať pri teplote miestnosti, s výhodou však pri vyššej teplote. Zvlášť výhodné je pridávať amín všeobecného vzorca IV pri teplotách 60 až 120 °C. V prípade, že sa reakcia vykonáva v tavenine, je možné pridávať amín všeobecného vzorca IV tiež až vtedy, keď je reakčná zmes už kvapalná. Amín všeobecného vzorca IV je možné pridávať v plynnej forme, vo forme kvapaliny alebo v tuhej forme. Amíny, ktoré sú pri teplote miestnosti plynné, je možné pridávať ako také alebo v rozpustenej forme v riedidle. Amíny, ktoré pri teplote miestnosti plynné nie sú, je možné zohriať pred pridávaním uviesť do plynného stavu a v tejto forme pridávať, je však možné ich pridávať aj ako také alebo vo forme roztoku v riedidle. Tuhé amíny je možné pridávať formou dopravníkovej závitovky. Kvapalné alebo rozpustené amíny sa pridávajú po kvapkách alebo tryskou, plynné amíny bežným spôsobom. V prípade, že sa amín všeobecného vzorca IV pred pridávaním rozpustí, použije sa s výhodou také rozpúšťadlo, v ktorom sa vykonáva reakcia. Amín IV sa použije s prebytkom vzhľadom na močovinu všeobecného vzorca II, s výhodou sa použije na jeden mól močoviny všeobecného vzorca II, 2 až 15, zvlášť výhodne 2 až 10 mólov amínu všeobecného vzorca IV.

Amín všeobecného vzorca IV sa nepridáva naraz, ale kontinuálne v priebehu reakcie. V priebehu pridávania sa reakčná zmes zohrieva na teplotu 130 až 250 °C, s výhodou na 160 až 225 °C.

Reakcia zvyčajne prebieha za atmosferického tlaku, je však tiež možné ju vykonávať pod tlakom, zvyčajne sa používa tlak až 2 MPa.

Amoniak, vznikajúci pri reakcii sa odvádza bežným spôsobom. Použitím plynného amínu všeobecného vzorca IV vzniká zmes tohto prebytočného amínu a amoniaku, ktorá sa odvádza a je možné ju bežným spôsobom opäť deliť. Oddelený amín všeobecného vzorca IV môže byť znova použitý pri re-

akcii.

Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladí. V prípade, že reakcia bola vykonávaná v tavenine, vykryštalizuje reakčný produkt všeobecného vzorca I. V prípade, že reakcie boli vykonávané v riedidle, odfiltruje sa vzniknutá zrazenina alebo riedidlo sa oddestiluje. Získaný surový produkt je prípadne možné ďalej čistiť niektorým zo zvyčajných spôsobov.

S výhodou sa surový produkt čistí povarením vo vode a zmes sa ochladí. Zrazenina sa odfiltruje za odsávania a vysuší sa. Čistota týmto spôsobom čisteného produktu je zvyčajne veľmi vysoká. Na zvláštne účely je možné produkt ešte ďalej čistiť, napríklad prekryštalizovaním alebo chromatografiou.

Vo výhodnom uskutočnení sa N,N-dimetylmočovina zohrieva v trichlórbenzéne s amínom všeobecného vzorca III, v ktorom R znamená fenylový zvyšok, prípadne substituovaný, za miešania na teplotu 40 až 100 °C. Potom sa kontinuálne privádza dimetylamin a súčasne sa reakčná zmes ďalej zohrieva na teplotu miestnosti a prípadne vzniknutá zrazenina sa odfiltruje alebo sa riedidlo oddestiluje. Získaný surový produkt sa zvyčajným spôsobom zbaví riedidla a povarí sa s vodou. Zmes sa ochladí, zrazenina sa odfiltruje za odsávania a vysuší sa.

Vo zvlášť výhodnom uskutočnení spôsobu podľa vynálezu sa získa močovina všeobecného vzorca II reakciou močoviny s amínom všeobecného vzorca IV podľa DE 2 937 331 v tej reakčnej nádobe, v ktorej sa potom vykonáva reakcia podľa vynálezu, bez toho aby bola izolovaná močovina všeobecného vzorca II ako medziprodukt.

Ukázalo sa ako zvlášť účelné použiť materský lúh, ktorý sa získa odfiltrovaním reakčného produktu od použitého riedidla znova na výrobu tých istých reakčných produktov. Týmto spôsobom je možné dosiahnuť zvlášť dobré výťažky, pričom čistota reakčných produktov neočakávane zostáva rovnako vysoká.

Spôsobom podľa vynálezu je teda možné získať zlúčeniny všeobecného vzorca I s vysokou čistotou a v dobrom výťažku. Spôsob podľa vynálezu teda znamená technický pokrok.

Praktické uskutočnenie spôsobu podľa vynálezu bude vysvetlené nasledujúcimi príkladmi.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

##### P r í k l a d 1

#### N-(4-izopropylfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

3,38 g, 0,025 mólov 4-izopropylanilínu sa nechá reagovať s 3,35 g, 0,038 mólmí N,N-dimetylmočoviny za miešania v 20 ml 1,2,4-trichlórbenzénu. Reakčná zmes sa zohrieva na 205 °C, pričom od teploty 120 °C sa privádza dimetylamín. Po dobe 5,5 hodín sa privedie 8,8 g, 0,19 mólov dimetylamínu a reakcia ~~sa~~<sup>je</sup> skončená.

Reakčná zmes sa ochladí na teplotu miestnosti, čím vznikne zrazenina, ktorá sa odfiltruje, premyje sa 1,2,4-trichlórbenzénom, vysuší sa a potom povarí v 100 ml vody. Vodná zmes sa ochladí, vzniknutá zrazenina sa odfiltruje za odsávania a vysuší sa. Týmto spôsobom sa získa 4,0 g N-(izopropylfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 78 % teoretického množstva, teplota topenia je 155 až 156 °C a čistota 98,7 %.

##### P r í k l a d 1a

Použije sa rovnaké množstvo 4-izopropylamínu a N,N-dimetylmočoviny ako v príklade 1, avšak ako reakčné prostredie sa použije materský lúh z príkladu 1 namiesto čistého 1,2,4-trichlórbenzénu, čím sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1 získa 4,55 g N-(4-izopropylfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 88 % teoretického množstva, teplota topenia je 155 až 157 °C a čistota 97 %.

#### P r í k l a d 1b

Postupuje sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1a, avšak ako reakčné prostredie sa použije materský lúh z príkladu 1a.

Výťažok: 4,75, 92 % teoretického množstva.

Teplota topenia: 155 až 157 °C.

Čistota: 100 %.

#### P r í k l a d 1c

Postupuje sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1b, avšak ako reakčné prostredie sa použije materský lúh z príkladu 1b.

Výťažok: 4,6, 89 % teoretického množstva.

Teplota topenia: 155 až 157 °C.

Čistota: 99,9 %.

#### P r í k l a d 1d

Postupuje sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1c, avšak ako reakčné prostredie sa použije materský lúh z príkladu 1c.

Výťažok: 4,65, 90 % teoretického množstva.

Teplota topenia: 155 až 157 °C.

Čistota: 98,3 %.

#### P r í k l a d 1e

Postupuje sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1d, avšak ako reakčné prostredie sa použije materský lúh z príkladu 1d.

Výťažok: 4,6, 89 % teoretického množstva.

Teplota topenia: 155 až 157 °C.

Čistota: 99,2 %.

#### P r í k l a d 2

### N-(4-brómfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

4,3 g, 0,025 mólov 4-brómanilínu sa nechá reagovať za miešania s 3,35 g, 0,038 mólmí N,N-dimetylmočoviny v 28 ml 1,2,4-trichlórbenzénu, pričom sa zmes zohrieva na 205 °C. Od teploty 50 °C sa privádza dimetylamín. Po 5,5 hodinách sa privedie 11,6 g, 0,25 mólov dimetylamínu a reakcia je skončená.

Reakčná zmes sa ochladí na teplotu miestnosti, čím vznikne zrazenina, ktorá sa odfiltruje, premyje sa 1,2,4-trichlórbenzénom, suší sa vo vákuu pri teplote 100 °C a potom sa povarí v 100 ml vody. Vodná zmes sa ochladí, vzniknutá zrazenina sa odfiltruje za odsávania a vysuší sa. Získa sa 4,73 g N-(4-brómfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 78 % teoretického množstva, teplota topenia je 168 až 170 °C.

### P r í k l a d 3

### N-(4-chlórfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Postupuje sa spôsobom podľa príkladu 2, použitím 3,19 g, 0,025 mólov 4-chlóranilínu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 10,8 g, 0,23 mólov dimetylamínu, čím sa získa 4,05 g N-(4-chlórfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 82 % teoretického množstva, teplota topenia je 170 až 173 °C, čistota 100 %.

### P r í k l a d 3a

### N-(4-chlórfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Spôsobom podľa príkladu 3 je možné za použitia rovnakého množstva 4-chlóranilínu a dimetylmočoviny, avšak použitím materského lúhu z príkladu 3 namiesto čistého 1,2,4-chlórbenzénu, ako reakčného prostredia a použitím 12,8 g, 0,28 mólov dimetylamínu získať 4,45 g N-(4-chlórfenyl)-N',N'-di-

metylmočoviny, čo zodpovedá 90 % teoretického množstva, teplota topenia je 170 až 173 °C a čistota 99 %.

#### P r í k l a d 4

N-(3-trifluórmetylfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Postupuje sa spôsobom podľa príkladu 2, avšak použije sa 4,03 g, 0,25 mólov 3-trifluórmetylanilínu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 13,1 g, 0,28 mólov dimetylamínu, čím sa získa 4,35 g N-(3-trifluórmetylfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 75 % teoretického množstva, teplota topenia je 160 až 161 °C a čistota 99,2 %.

#### P r í k l a d 4a

N-(3-trifluórmetylfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Použije sa rovnaké množstvo 3-trifluórmetylanilínu a N,N-dimetylmočoviny ako v príklade 4, avšak ako riedidlo sa namiesto 1,2,4-trichlórbenzenu použije materský lúh z príkladu 4 a použije sa 11,4 g, 0,25 mólov dimetylamínu, čím sa spôsobom podľa príkladu 2 získa 4,8 g, N-(3-trifluórmetylfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 83 % teoretického množstva, teplota topenia je 160 až 161 °C a čistota 99,7 %.

#### P r í k l a d 5

N-(3-chlór-4-metylfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Použije sa 3,54 g, 0,025 mólov 3-chlór-4-metylanilínu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 14,5 g, 0,31 mólov dimetylamínu a postupuje sa spôsobom podľa príkladu 2, čím sa získa 3,85 g N-(3-chlór-4-metylfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 72 % teoretického množstva, teplota topenia je 142 až 147 °C a čistota 99,3 %.

### P r í k l a d 6

#### N-(3,4-dichlórfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Použije sa 4,05 g, 0,025 mólov 3,4-dichlóranilínu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 11,0 g, 0,24 mólov dimetylamínu a postupuje sa spôsobom podľa príkladu 2, čím sa získa 4,7 g N-(3,4-dichlórfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 81 % teoretického množstva, teplota topenia je 153 až 156 °C, čistota 99,4 %.

### P r í k l a d 7

#### N-fenyl-N',N'-dimetylmočovina

2,33 g, 0,025 mólov anilínu sa nechá reagovať s 3,35 g, 0,038 mólmí N,N-dimetylmočoviny za miešania v 28 ml 1,2,4-trichlórbenzénu. Reakčná zmes sa pomaly zohrieva na teplotu 205 °C, pričom od teploty 60 °C sa privádza dimetylamín. Po 5,5 hodinách sa privedie 11,8 g, 0,27 mólov dimetylamínu a reakcia je skončená.

Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti, čím vznikne zrazenina. Zrazenina sa odfiltruje, premyje sa 1,2,4-trichlórbenzénom, vysuší sa a potom sa povarí vo vode. Vodná zmes sa ochladí, vzniknutá zrazenina sa odfiltruje za odsávania a vysuší. Týmto spôsobom sa získa 3,3 g N-fenyl-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 81 % teoretického množstva, teplota topenia je 130 až 133 °C.

### P r í k l a d 8

#### N-(4-metoxyfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

Použije sa 3,08 g, 0,025 mólov 4-metoxyanilínu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 15,0 g, 0,34 mólov dimetylamínu a postupuje sa spôsobom podľa príkladu 7, čím sa získa 3,1 g N-(4-metoxyfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zod-

povedá 64 % teoretického množstva, teplota topenia je 126 až 130 °C.

#### P r í k l a d 9

N-(benzotiazol-2-yl)-N',N'-dimetylmočovina

Použije sa 3,76 g, 0,025 mólov 2-aminobenzotiazolu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 15,7 g, 0,36 mólov dimetylamínu, ktorý sa privádza celkom 4 hodiny, inak sa postupuje spôsobom podľa príkladu 7, čím sa získa 4,2 g N-(benzotiazol-2-yl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 76 % teoretického množstva, teplota topenia je 214 až 216 °C.

#### P r í k l a d 10

N-(6-etoxybenzotiazol-2-yl)-N',N'-dimetylmočovina

Použije sa 4,86 g, 0,025 mólov 2-amino-6-etoxybenzotiazolu, 3,35 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny a 13,3 g, 0,30 mólov dimetylamínu a postupuje sa spôsobom podľa príkladu 7, čím sa získa 3,7 g N-(6-etoxybenzotiazol-2-yl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 56 % teoretického množstva, teplota topenia je 183 až 186 °C.

#### P r í k l a d 11

N-(4-etoxyfenyl)-N',N'-dimetylmočovina

3,43 g, 0,025 mólov 4-etoxyanilínu a 4,41 g, 0,038 mólov N,N-dimetylmočoviny v 25 ml 1,2,4-trichlórbenzénu sa zohrieva za miešania na teplotu 205 °C. Od teploty 60 °C sa v priebehu 5,5 hodín pridáva k reakčnému roztoku zmes 5,5 g, 0,075 mólov dietylamínu a 3 ml 1,2,4-trichlórbenzénu. Potom sa rozpúšťadlo odparí, kryštalizujúci odparok sa povarí vo vode, zmes sa ochladí, prefiltruje a odfiltrovaný podiel sa

vysuší. Týmto spôsobom sa získa 4,2 g N-(4-etoxyfenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá 76 % teoretického množstva, teplota topenia je 95 až 98 °C.

#### P r í k l a d 12

##### N-(4-chlórfenyl)-N'-metylmočovina

3,19 g, 0,25 mólov 95% 4-chlóranilínu sa nechá reagovať s 2,82 g, 0,038 mólmí N-metylmočoviny v 28 ml 1,2,4-trichlórbenzénu. Zmes sa zohrieva za miešania pomaly na 205 °C, pričom od 60 °C sa do zmesi privádza metylamín. Po 5,5 hodinách sa privedie 15,2 g, 0,35 mólov metylamínu a reakcia je skončená. Rozpúšťadlo sa odparí a získaný surový produkt sa čistí na stĺpci silikagélu (Merck 9385), ako elučné činidlo sa použije zmes tetrahydrofuránu a cyklohexánu v pomere 2:1.

Týmto spôsobom sa získa 3,2 g N-(4-chlórfenyl)-N'-metylmočoviny, čo zodpovedá 69 % teoretického množstva, teplota topenia je 204 až 206 °C. po prekryštalizovaní zo zmesi etanolu a vody v pomere 7:3 je teplota topenia 206 až 208 °C.

#### P r í k l a d 13

##### N-(4-chlórfenyl)-N'-butyl-N'-metylmočovina

3,19 g, 0,025 mólov 4-chlóranilínu sa zmieša so 4,95 g, 0,038 mólmí N-butyl-N-metylmočoviny v 25 ml 1,2,4-trichlórbenzénu a zmes sa za miešania pomaly zohrieva na 205 °C. Od teploty 100 °C sa v priebehu 4 hodín pridá do reakčnej zmesi roztok 6,6 g, 0,075 mólov N-butyl-N-metylamínu v 3 ml 1,2,4-trichlórbenzénu. Reakčná zmes sa udržiava 4 hodiny na uvedenej teplote, potom sa ochladí na 20 °C, čím vznikne zrazenina. Táto zrazenina sa odfiltruje, premyje sa 1,2,4-trichlórbenzénom a petroléterom a potom sa suší vo vákuu pri teplote 80 °C. Získaný surový produkt sa povarí v 60 ml vody, ochladí sa na 20 °C, zrazenina sa odfiltruje za odsáva-

nia, premyje sa vodou a suší sa vo vákuu pri teplote 70 °C.

Týmto spôsobom sa získa 2,9 g N-(4-chlórfenyl)-N'-butyl-N'-metylmočoviny, čo zodpovedá výťažku 48 % teoretického množstva, teplota topenia je 115 až 117 °C.

#### N-butyl-N-metylmočovina

18 g, 0,3 mólov močoviny sa uvedie do suspenzie v 50 ml xylénu. Suspenzia sa zohreje na 130 až 135 °C a za miešania sa pridá roztok 26,15 g, 0,3 móly N-butyl-N-metylamínu v 25 ml xylénu. Potom sa zmes odparí na polovicu svojho objemu a ochladí sa, čím sa vytvorí zrazenina. Táto zrazenina sa odfiltruje, premyje sa malým množstvom xylénu a vysuší sa vo vákuu pri teplote 70 °C.

Týmto spôsobom sa získa 27,3 g N-butyl-N-metylmočoviny, čo zodpovedá výťažku 70 % teoretického množstva, teplota topenia je 84 až 88 °C.

#### P r í k l a d 14

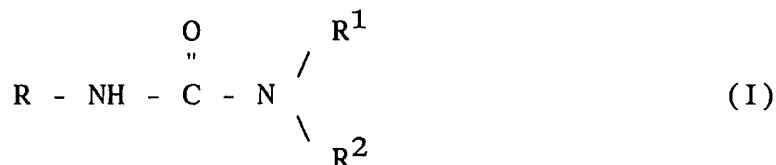
#### N-(4-(4-chlórfenoxy)fenyl)-N',N'-dimetylmočovina

5,49 g, 0,025 mólov 4-amino-4'-chlórdifenyléteru sa uvedie do reakcie s 3,35 g, 0,038 mólmí N,N-dimetylmočoviny za miešania v 28 ml 1,2,4-trichlórbenzénu. Reakčná zmes sa zohreje na 205 °C, pričom od teploty 60 °C sa do reakčnej zmesi privádza dimetylamín. Po 5,5 hodinách sa privedie 15,1 g, 0,33 mólov dimetylamínu a reakcia je skončená.

Potom sa reakčná zmes ochladí na teplotu miestnosti, čím vznikne zrazenina. Táto zrazenina sa odfiltruje, premyje 1,2,4-trichlórbenzénom, vysuší sa a povarí vo vode. Vodná zmes sa ochladí, vzniknutá zrazenina sa odfiltruje za odsávania a potom sa vysuší. Týmto spôsobom sa získa 5,75 g N-(4-(4-chlórfenoxy)fenyl)-N',N'-dimetylmočoviny, čo zodpovedá výťažku 79 % teoretického množstva, teplota topenia je 150 až 152 °C.

## P A T E N T O V É    N Á R O K Y

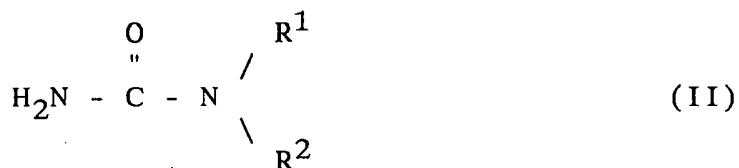
1. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny všeobecného vzorca I



kde

R znamená fenylový zvyšok, prípadne substituovaný jedným alebo väčším počtom substituentov zo skupiny atóm halogénu, C<sub>1-6</sub>-alkyl, C<sub>1-5</sub>-alkoxyl, C<sub>6</sub>-aryloxyl alebo trifluórmetyl, ďalej môže R znamenať oxazolyl, izoxazolyl, tiazolyl, izotiazolyl, benzoxazolyl alebo benzotiazolyl, prípadne substituovaný aspoň jedným substituentom zo skupiny atóm halogénu, C<sub>1-6</sub>-alkyl, C<sub>1-5</sub>-alkoxyl alebo trifluórmetyl a R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> znamenajú nezávisle na sebe atóm vodíka alebo C<sub>1-10</sub>-alkylový zvyšok, s tou výnimkou, že neznamenajú súčasne atóm vodíka alebo spolu tvoria butylénovú alebo pentylénovú skupinu,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočovina všeobecného vzorca II



kde

R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> majú vyššie uvedený význam, s a m í n o m všeobecného vzorca III



kde R má vyššie uvedený význam, za prítomnosti prebytku amínu všeobecného vzorca IV



kde

$\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  majú rovnaký význam ako tie isté symboly vo východiskovej látke všeobecného vzorca II, prípadne vo vhodnom riedidle a reakčný produkt všeobecného vzorca I sa potom izoluje.

2. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia vykonáva v riedidle.

3. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia vykonáva v trichlórbenzéne.

4. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako riedidlo použije materský lúh po izolácii reakčného produktu všeobecného vzorca I.

5. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa použije N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočovina všeobecného vzorca II a amín všeobecného vzorca IV, v ktorom  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  znamenajú nezávisle na sebe  $\text{C}_{1-4}$ -alkylové zvyšky, pričom  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  majú vo všeobecnom vzorci II a vo všeobecnom vzorci IV ten istý význam.

6. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako N-alkyl- alebo N,N-dialkylmočovina použije dimetylmočovina a ako amín všeobecného vzorca IV sa použije dimetylamín.

7. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa použije amín všeobecného vzorca III, v ktorom R znamená nesubstituovaný, prípadne raz alebo viacnásobne substituovaný fenylový zvyšok, aspoň jedným atómom halogénu, C<sub>1-10</sub>-alkylovým zvyškom alebo C<sub>1-10</sub>-alkoxyskupinou.

8. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na jeden mól N-alkyl- alebo N,N-dialkyl močoviny všeobecného vzorca II použije 2 až 15 mólov amínu všeobecného vzorca IV.

9. Spôsob výroby čistej, nesymetricky disubstituovanej močoviny podľa nárokov 1 až 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na jeden mól N-alkyl- alebo N,N-dialkyl- močoviny všeobecného vzorca II použije 0,5 až 0,7 mólov amínov všeobecného vzorca III.