

**Synthese, Charakterisierung und Untersuchung
von schwerlöslichen
Harnstoffderivaten
als Grundlage für Düngemittel**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Biologie, Chemie und Pharmazie
an der freien Universität Berlin

angefertigt im Institut für
Organische Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Frank Börner
aus Berlin

-1999-

1. Gutachter : Prof. Dr. G. Koßmehl
2. Gutachter : Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop

Die Vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerhard Koßmehl im Rahmen eines BMBF-Projektes angefertigt.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Koßmehl für die Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Luger (für die Messung der Röntgenstruktur vom Methoxycarbonylbiuret), Herrn Sven Macholl (für die Aufnahme der Feststoffspektren), Herrn Prof. Limbach (für die Diskussion bei spektroskopischen Problemen), Herrn Dr. Gunna Engelmann (für die Einführung in das Molekülberechnungsprogramm Spartan), Herrn Dr. Fred Hollwedel (für die Kollegialität) und der Service Abteilung (stellvertretend hier genannt Herr Dr. Andreas Schäfer (NMR-Abteilung) und Herr Dr. Gerd Holzmann (Massenspektrometrie)).

Außerdem bedanke ich mich bei allen nicht genannten Angehörigen des Instituts (die zu dieser Arbeit beigetragen haben), sowie bei meinen Eltern und meiner Tochter (die viel Geduld mit mir hatten).

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Offenlegungsschrift zur gefahrlosen Herstellung von Carbonyldiisocyanat veröffentlicht.

F. Börner, G. Koßmehl, K.Erhardt, K. Horchler v. Locquenghien, B. Leutner, DE-OS 19.738.758 (1998).

Eine weitere Veröffentlichung zur Darstellung von Diureiden und den Kaliumsulfonamaten von Diureiden ist in den Chemischen Berichten geplant.

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
CP	Cross Polarisation
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
d	Doublett
dd	Doppeldoublett
d. h.	das heißt
DMSO	Dimethylsufoxyd
EI	Elektronenstoßionisation
FAB	Fast Atom Bombardment (Beschuß mit schnellen Atomen)
IR	Infrarot
Kopp.	Kopplung
MS	Massenspektrometrie
MAS	Magic Angel Spinning
NMP	N-Methylpyrolidon
NMR	Nucleus Magnetic Resonanz (Kernmagnetische Resonanz)
q	quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schm.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
z. B.	zum Beispiel
Zersp.	Zersetzungspunkt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil und Aufgabenstellung	
2.1	Entwicklung der Düngung	2
2.2	Böden und ihre Probleme	4
2.3	Chemie in der Landwirtschaft	5
2.4	Möglichkeiten der Langzeitdüngung mit Stickstoffdüngern	7
2.5	Zielstellung	12
3	Eigene Arbeiten	
3.1	Gedanken zum Zugang weiterer schwerlöslicher Verbindungen	13
3.2	Synthesestrategie zu den Zielverbindungen	
3.2.1	Grundlagen und Problematik	20
3.2.2	Synthese der Harnstoffderivate	22
3.2.3	Synthese der Biuretderivate	29
3.2.4	Synthese der Triuretderivate und weiterer Carbonylharnstoffe	36
3.2.5	Herstellung weiterer Harnstoffderivate	43
3.2.6	Synthese von ^{15}N und ^{13}C markierte Verbindungen	46
4	Struktureigenschaften und ihre Löslichkeitseinflüsse	
4.1	Struktureigenschaften von Carbonsäuren und Amide	48
4.2	Struktureigenschaften von Harnstoffderivate	53
4.3	Röntgenstruktur zur Aufklärung der Stabilität der Triuretstrukturen anhand vom Methoxycarbonylbiuret	56
4.4	^{15}N - und ^{13}C -Festkörperspektroskopie als Hinweis der Struktur	60
4.5	Carbonylharnstoffderivate als Sonderfall der ^1H -NMR-Spektroskopie und Stabilität intramolekularer Wasserstoffbrücken in Lösung	63

4.6	Massenspektroskopische Untersuchungen von Carbonylharnstoffderivate	70
5	Löslichkeitsuntersuchungen bei 20°C (Einfluß unterschiedlicher Strukturen)	73
5.1	Der hydrophobe Effekt	75
5.2	Einfluß von Wasserstoffbrückensysteme auf die Löslichkeit	78
5.3	Löslichkeit der Stickstoffmenge in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Verbindungen bei 20°C	77
6	Ausblick und Zusammenfassung	79
7	Summary and outlook	81
8	Experimenteller Teil	
8.1	Angaben zu verwendeten Geräten	83
8.2	Chemikalien und Lösungsmittel	84
8.3	Isocyanate zur Darstellung von Harnstoffderivate	85
8.4	Carbonylharnstoffderivate	89
8.5	Alkoxy-carbonylharnstoffe	94
8.6	Harnstoffderivate	102
8.7	Biuretderivate	110
8.8	Triuretderivate	121
8.9	Sonstige Harnstoffderivate	126
8.10	¹⁵N-markierte Verbindungen	133
9	Literaturangaben	138