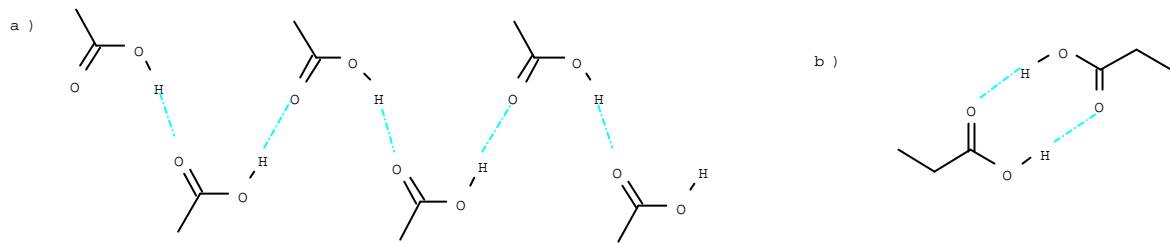


## 4 Struktureigenschaften und ihre Löslichkeitseinflüsse

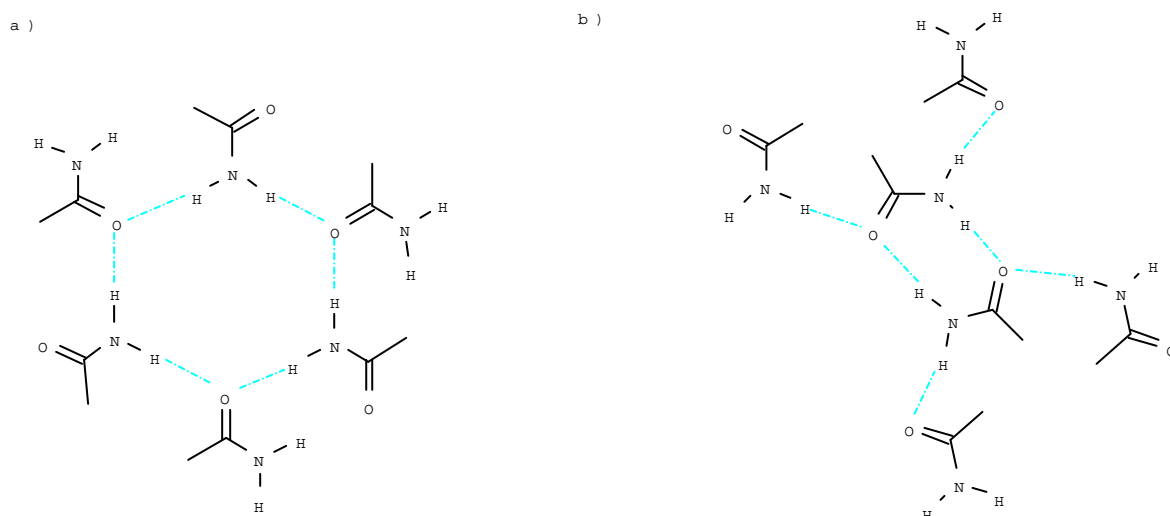
### 4.1 Struktureigenschaften von Carbonsäuren und Amide

Amid-Gruppen bilden (ähnlich den Carbonsäuren) Dimere über Wasserstoffbrücken aus. Wo nicht anders beschrieben, werden in dieser Arbeit, intermolekulare Wasserstoffbrücken blau gestrichelt wiedergegeben, während intramolekulare Wasserstoffbrücken rot gestrichelt sind. Um Anhaltspunkte betreffs der Löslichkeit zu erhalten, betrachtet man zunächst die Kristallstruktur der einfachsten Beispiele (monofunktionelle Verbindungen). Während Essigsäure in der Kristallform lange Ketten ausbildet<sup>150</sup>, bildet Propionsäure wie Carbonsäuren mit größeren Resten<sup>151</sup> in der Kristallform Dimere (8 Ringsysteme) aus (Abb. 59).<sup>152</sup>



**Abb. 59:** Kristallstruktur von Carbonsäuren a) Essigsäure b) Propionsäure

Acetamid kann in Form eines hexagonalen Systems (Abb. 60 a) oder in einer Form vorliegen, in der sich zwei Moleküle zu einem 8-Ringsystem dimerisieren (Abb. 60 b).



**Abb. 60:** Vereinfachte Darstellung (Ausschnitte) der Röntgenstruktur von Acetamid

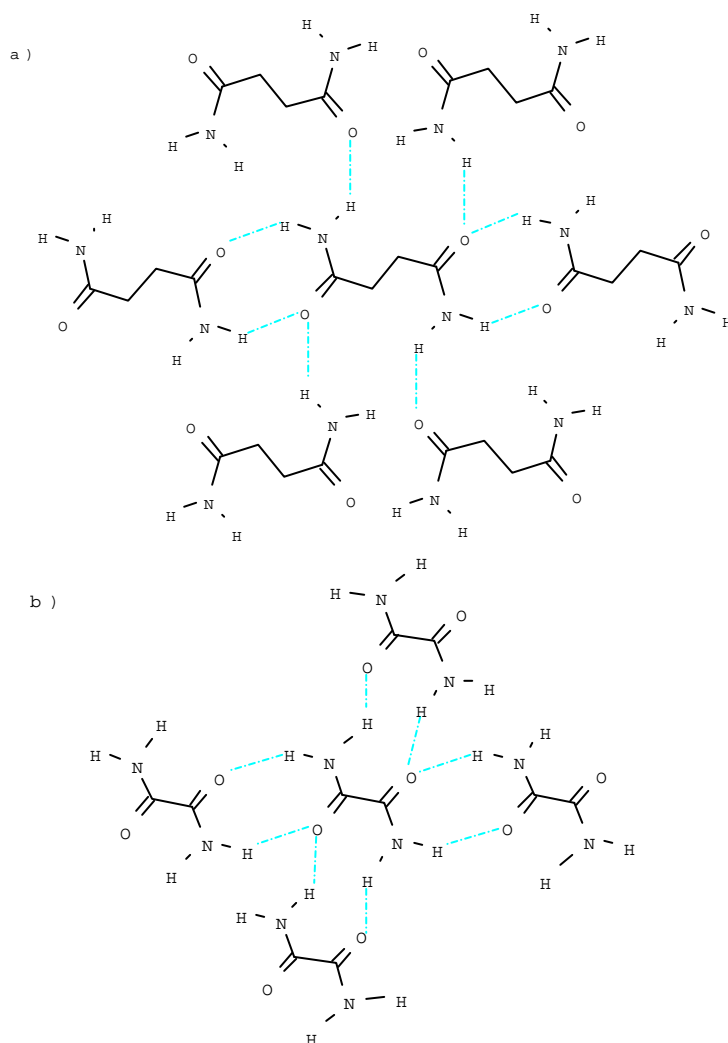
a) rhombohedrale Form<sup>153</sup> b) orthorombische Form<sup>154</sup>

Diese Verbindungen sind in Wasser gut löslich, weil nur wenige Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen, damit die Moleküle als hydratisierte Monomere bzw. Dimere in Lösung vorliegen können.

Um die Löslichkeit von Verbindungen zu erschweren, braucht man bifunktionelle Verbindungen, die nicht nur Dimere bilden, sondern aufgrund von Wasserstoffbrücken polymere Strukturen aufbauen können.

Die einfachsten dieser Verbindungen sind Diamide. Schwerlösliche Diamide bilden Schichtgitter aus. In Abbildung 61 sind Ausschnitte des Kristallgitters von Oxaldiamid und Succindiamid<sup>155</sup> auf Grundlage von Röntgenstrukturuntersuchungen wiedergegeben. Aus Übersichtsgründen wurde nur die Ausbildung von Wasserstoffbrücken vom mittleren Molekül

zum nächsten Nachbarn betrachtet.



Succindiamid bildet in der polymeren Form lineare Ketten, die gegeneinander verschoben sind. Dadurch ist jedes Molekül mit 6 Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrücken verknüpft.

Oxaldiamid bildet lineare Ketten, die nicht gegeneinander verschoben sind. Hier hat jedes Diamid-Molekül Wasserstoffbrücken zu vier Nachbarn.

Beide Verbindungen erfüllen die geforderten Eigenschaften und können auf beiden Seiten durch „Dimerisierung“ polymere Strukturen ausbilden. Diese Systeme sind bei Raumtemperatur, im Gegensatz zu den monofunktionellen Substanzen, in

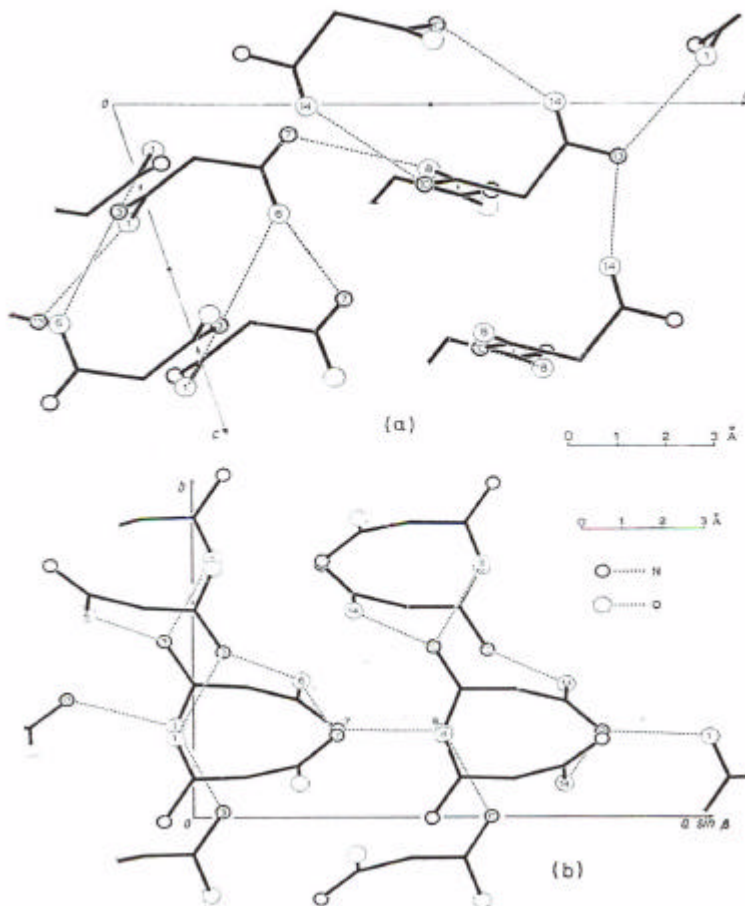
**Abb. 61:** Schichtstrukturen von a) Succindiamid  
b) Oxaldiamid

Wasser schwer löslich (**Tab 3**). Die Löslichkeitsbestimmung wird auf **S. 70** erläutert.

Substanz	Löslichkeit in Wasser bei 20°C (mol/l)
Oxaldiamid	0,005
Malondiamid	1,76
Succindiamid	0,05

Um den Löslichkeitsunterschied von Oxaldiamid und Succindiamid zu klären, betrachtet man den Abstand zwischen den Kristallschichten. **Tab. 3: Löslichkeit von Diamide in Wasser**

Dieser beträgt beim Oxalsäurediamid  $3,007 \text{ \AA}$ , während er beim Succindiamid wegen der sperrigen, nicht in einer Ebene liegenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen,  $3,385 \text{ \AA}$  beträgt. Das Lösungsmittel kann leichter in die äußeren Schichten eindringen. Aus diesem Grund ist das Löslichkeitsprodukt beim Succindiamid größer als das vom Oxaldiamid.

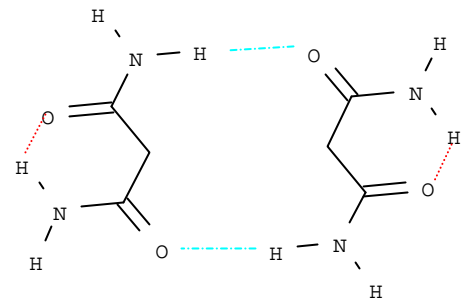


**Abb. 62:** Struktur von Malondiamid entlang der b-Achse (a) und entlang der c-Achse (b) (einige Wasserstoffbrücken werden als gebrochene Linien wiedergegeben)

Das Malondiamid ist relativ gut löslich. Um die Ausnahme zu erklären, betrachtet man die Kristallstruktur (**Abb. 62**).<sup>156</sup>

Anhand der Kristallstruktur erkennt man, daß je zwei Moleküle über Amidgruppen Dimere ausbilden. Die übrigen drei Wasserstoffatome bilden zwar auch Wasserstoffbrücken aus, können aber nicht, wie beim Oxaldiamid bzw. Succindiamid, auf der anderen Seite ein weiteres „Dimer“ und damit eine stärkere polymere Struktur ausbilden.

Die beiden Amidgruppen stehen senkrecht zueinander. Zustandekommen könnte diese Struktur, da die Kristallbildung davon beeinflusst wird, daß intramolekular eine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden kann (**Abb. 63**). Die intramolekulare Wasserstoffbrücke würde auch ein Grund der besseren Löslichkeit sein, da insgesamt zwischen benachbarten Molekülen weniger Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen.



**Abb. 63:** Mögliche Struktur von Malondiamid in Lösung

Zusammenfassend sei nach der Betrachtung von Strukturen der Amide die Einflußnahme auf die Löslichkeit dargestellt.

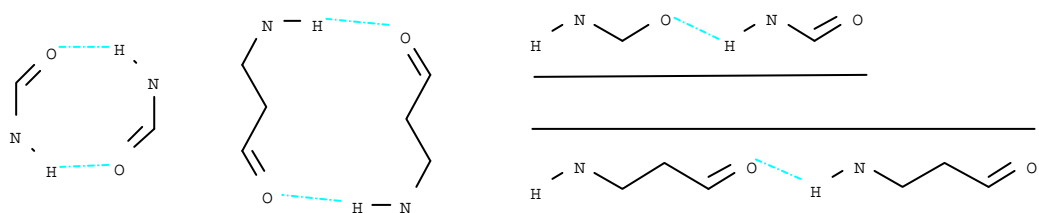
**Die Löslichkeit hängt a) von der Stabilität der Wasserstoffbrücken, b) dem Lösungsmittel und c) der Struktur ab.**

- a) Die Stabilität von Wasserstoffbrücken ist anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen schlecht vergleichbar, da nur die Position der großen Atome und deren Abstand zueinander bestimmt werden können. Es ist möglich, daß die Wasserstoffatome nicht genau zwischen den O- und den N-Atomen, sondern in einem Winkel dazu liegen. Da diese Winkel nicht bekannt sind, können die tatsächlichen Bindungslängen und damit ihre Stabilität durch Röntgenstrukturuntersuchungen nicht exakt bestimmt werden.

Die genaue Lage der Wasserstoffatome und ihre Abstände können mit Neutronenbeugung ermittelt werden. Eine weitere Methode zur Bestimmung von Bindungsstärken der Wasserstoffbrücken geht von der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Kerne aus. Sie heißt VAS-Spektrometrie (Variable Angle Spinning). Zwischen der Einstrahlung der Signale wird der Winkel der Probe zum Magnetfeld variiert.

Beide Methoden sind sehr aufwendig und konnten im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt werden.

- b) Damit supramolekulare Netzwerke von Lösungsmitteln angegriffen werden können, müssen sie polar genug sein, um Wasserstoffbrücken zu brechen. Dabei werden zum Lösungsmittel auch Wasserstoffbrücken ausgebildet.
- c) Durch Röntgenuntersuchungen können Aussagen betreffs der Löslichkeit auf Grundlage der Struktur getroffen werden.
- I) Monofunktionelle Verbindungen, die supramolekulare Strukturen ausbilden, sind, da nur halb so viele Wasserstoffbrücken wie bei bifunktionellen Verbindungen bestehen, am leichtesten von Lösungsmitteln angreifbar. Es müssen weniger Wasserstoffbrücken gebrochen werden, damit die Substanz als Monomer oder Dimer in Lösung geht.
- II) Die Löslichkeit von Substanzen, die Schichtgitter ausbilden, wird durch den Abstand der Schichten zueinander beeinflusst. Je größer der Abstand ist, desto besser können Lösungsmittelmoleküle an der Oberfläche angreifen und desto besser ist die Löslichkeit.
- III) Werden Ringstrukturen (wie beim Oxalsäurediamid bzw. Succindiamid) ausgebildet, so ist die Löslichkeit geringer. Die zweite Wasserstoffbrücke hält die Moleküle zusammen. Dadurch können die gebrochenen Wasserstoffbrücken rekombinieren. Je kleiner diese Ringsysteme sind, desto näher befinden sich die Atome der gebrochenen Bindungen beieinander und um so einfacher kann eine Rekombination stattfinden. Die geringste Löslichkeit wurde bei polymeren Strukturen der 8-Ring-Systeme von Amiden festgestellt (**Abb. 64**).

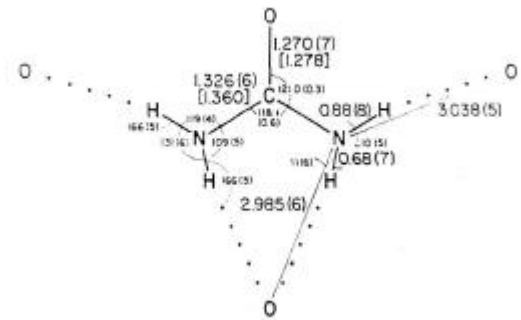


**Abb. 64:** Darstellung der Differenz der größten Abstände von 8- und 12-Ring Strukturen nach Brechung einer Wasserstoffbrücke

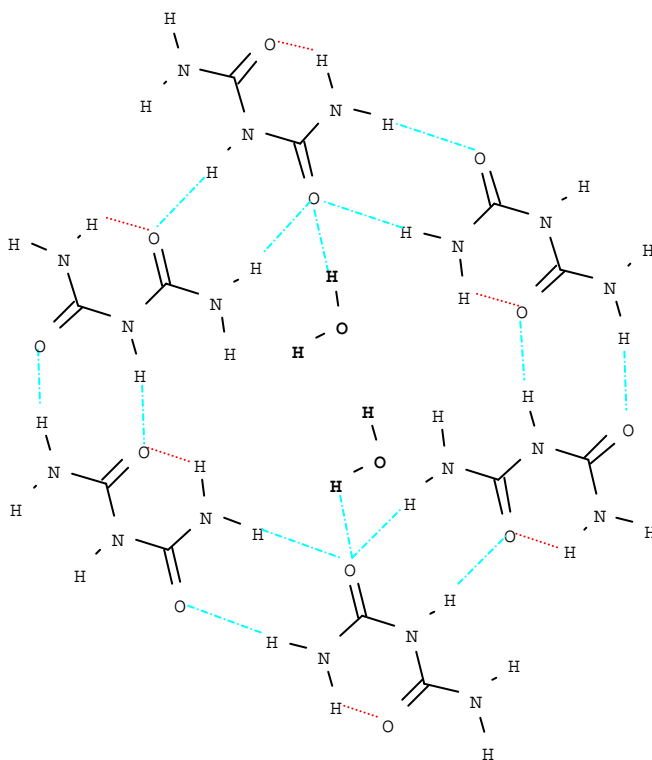
## 4.2 Struktureigenschaften der Harnstoffderivate

Harnstoff bildet keine Schichtstruktur aus (**Abb. 65**). Jedes Sauerstoffatom vom Harnstoff ist, wie beim Wasser, von vier Wasserstoffatomen umgeben. Carbonylharnstoffe (z. B. Biuret, N-Acetylharnstoff usw.) bilden Schichtstrukturen.

Eine Röntgenstruktur von Biuret konnte bisher nur als Hydrat bestimmt werden.<sup>157</sup> 6 Biuretmo-

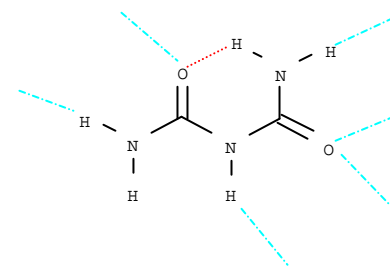


**Abb.65:** Bindungslängen und Bindungswinkel im Kristallgitter von Harnstoff



**Abb. 66:** Ausschnitt aus der Schichtstruktur von Biuret-Hydrat

leküle ordnen sich wabenförmig um Wasser an (**Abb. 66**). Dieses stabilisiert die Kristallstruktur, indem es zu Wassermolekülen der nächsten Schicht Wasserstoffbrücken ausbildet. Wie man sieht, unterliegen die Amidgruppen unterschiedlichen Einflüssen. Es bilden sich Amid-Amid Wasserstoffbrücken als auch Amid-Imid-

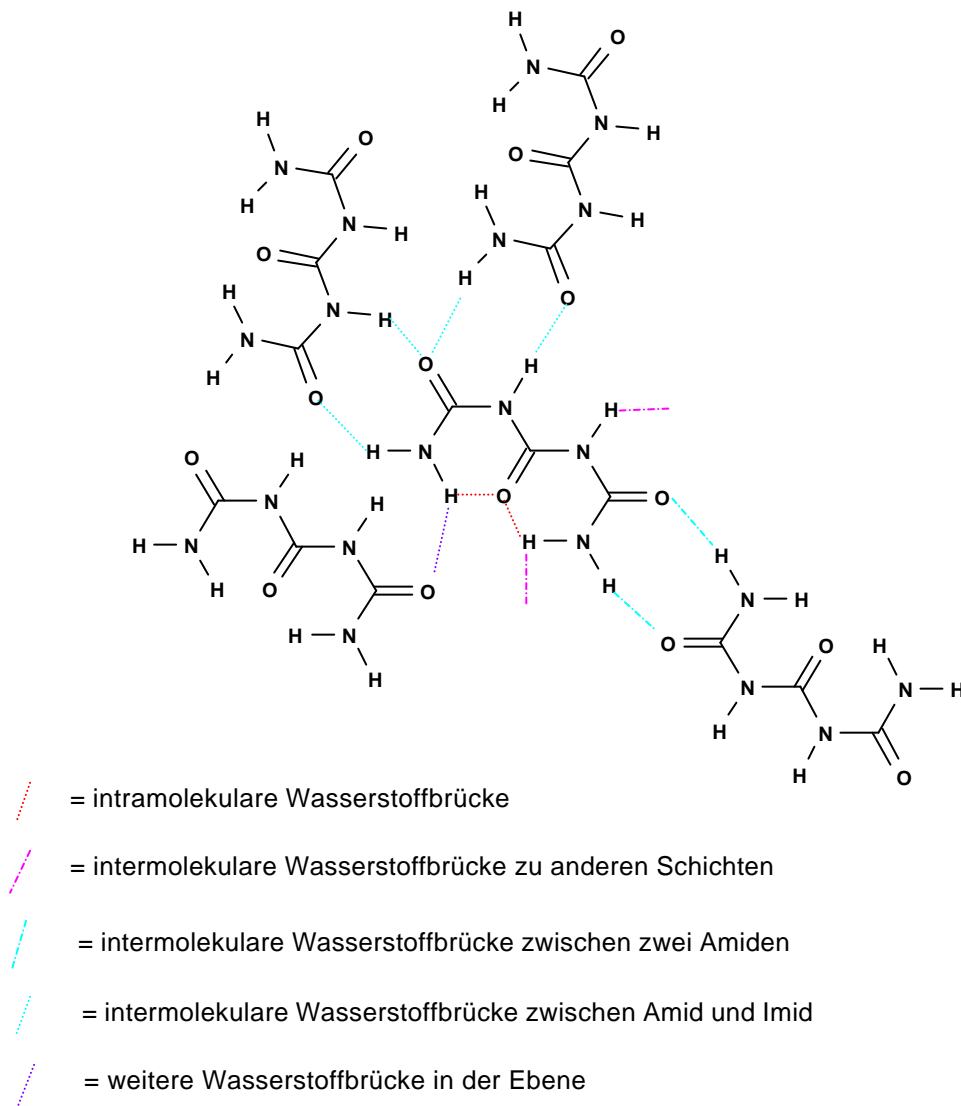


**Abb. 67:** Bindungen des Biuret im Kristallgitter

Wasserstoffbrücken im Verhältnis 1:2 aus.

Ferner bildet der Biuret eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke (**Abb. 67**). Eine Amidgruppe ist an der Ausbildung weiterer Wasserstoffbrücken zu Wasser beteiligt. Um zu überprüfen, ob diese Struktur auch ohne Wasser angenommen werden kann, wurde <sup>15</sup>N markiertes Biuret hergestellt und ein Feststoffspektrum aufgenommen. Nach diesem Spektrum (s. **S. 58/59**) kann eine ähnliche Struktur für wasserfreies Biuret angenommen werden.

Die Kristallstruktur vom Triuret ist von Carlström und Ringertz bestimmt worden <sup>158</sup> (**Abb. 68**). Sie ist etwas komplizierter, da nicht nur in der Schicht, sondern auch zu weiteren Schichten Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Diese Struktur ist vergleichbar mit einem supramolekularen Netzwerk.



**Abb. 68:** Struktur und Bindungsverhältnisse des supramolekularen Systems von Triuret (1 Schichtebene)

Wie aus der Kristallstruktur zu erkennen ist, liegt die Konformation vom Triuret in der trans-Form fast planar vor.<sup>159</sup> Diese Konformation wird wahrscheinlich dadurch gebildet, daß sich, wie in der Röntgenstruktur zu sehen ist, intramolekulare Wasserstoffbrücken zur mittleren Carbonylfunktion ausbilden. Es bilden sich auf beiden Seiten zwei unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten zur Bildung supramolekularer polymerer Strukturen aus. Auf der einen Seite bilden zwei Amid-Gruppen eine dimere Struktur aus. Auf der anderen Seite des Moleküls bilden Amid- und Imid-Gruppen je zwei „supramolekulare Bindungen“ aus. Alle Bindungssysteme ähneln den Strukturen der Carbonsäuren.

### 4.3 Röntgenstruktur zur Aufklärung der Stabilität der Triuretstrukturen anhand von Methoxycarbonylbiuret

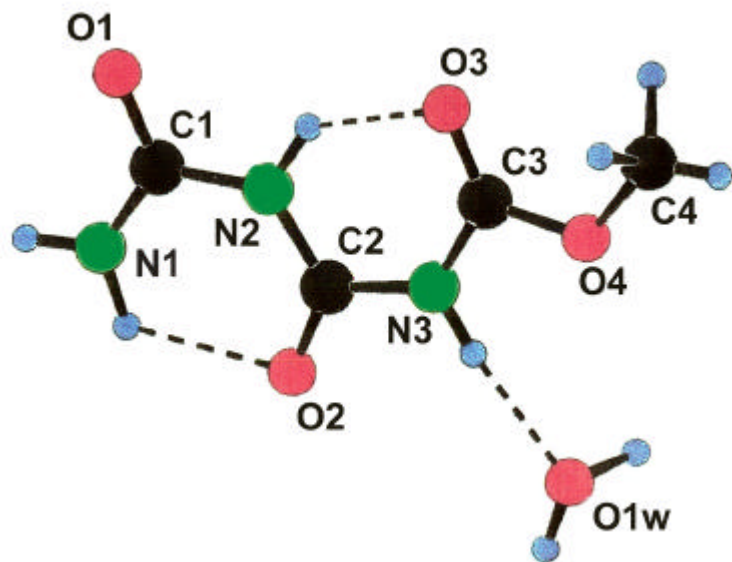
Um die Stabilität der zwei unterschiedlichen supramolekularen Bindungsarten von Triuret zu vergleichen, mußte eine Amid-Gruppe durch eine Methoxygruppe ersetzt werden. Dazu wurde eine Röntgenstrukturanalyse erstellt.<sup>11</sup>

Im Anhang 1 sind die ermittelten Werte wiedergegeben.

#### Stukturaufklärung von Methoxycarbonylbiuret

Zur Kristallzucht wurden ca. 5 g Methoxycarbonylbiuret bei 80°C in ca. 100 ml Wasser gelöst. Der Kolben wurde in Handtüchern zur Isolation eingewickelt und 2 Tage bei RT stehen gelassen. Die isolierten Kristalle werden, wenn sie längere Zeit an der Luft stehen, trüb und zerfallen langsam, wobei offenbar Wasser abgegeben wird. Auch die Elementaranalyse ließ vermuten, daß sich ein Kristallwasser eingelagert hatte. Dieses wurde durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Nach der Röntgenstruktur lagert sich das Kristallwasser am Wasserstoff von N3 an. Es konnten zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken nach O2 und O3 erkannt werden (**Abb. 69**).

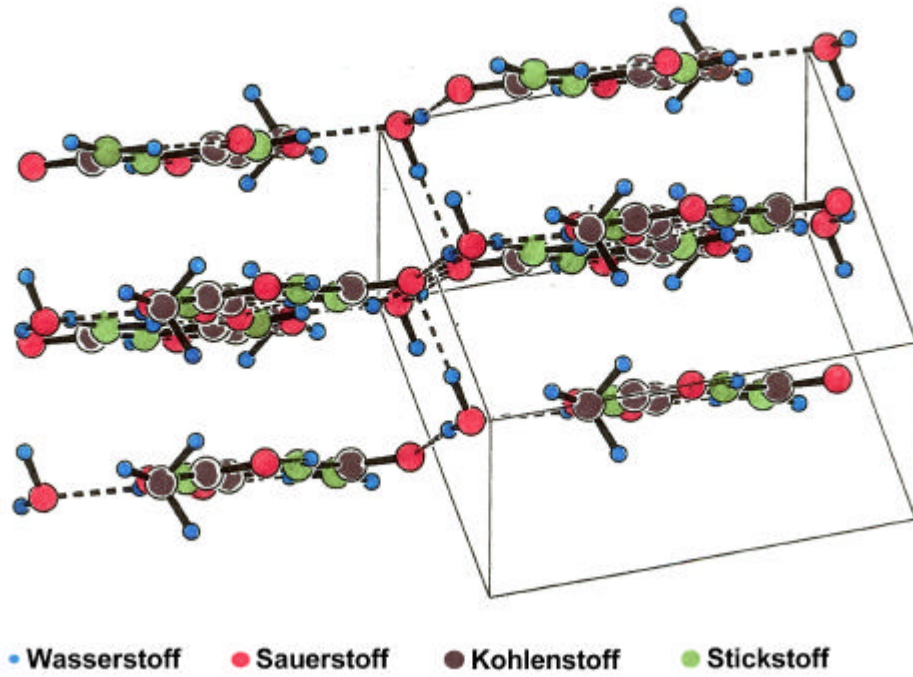


**Abb. 69:** Röntgenstruktur von Methoxycarbonylbiuret

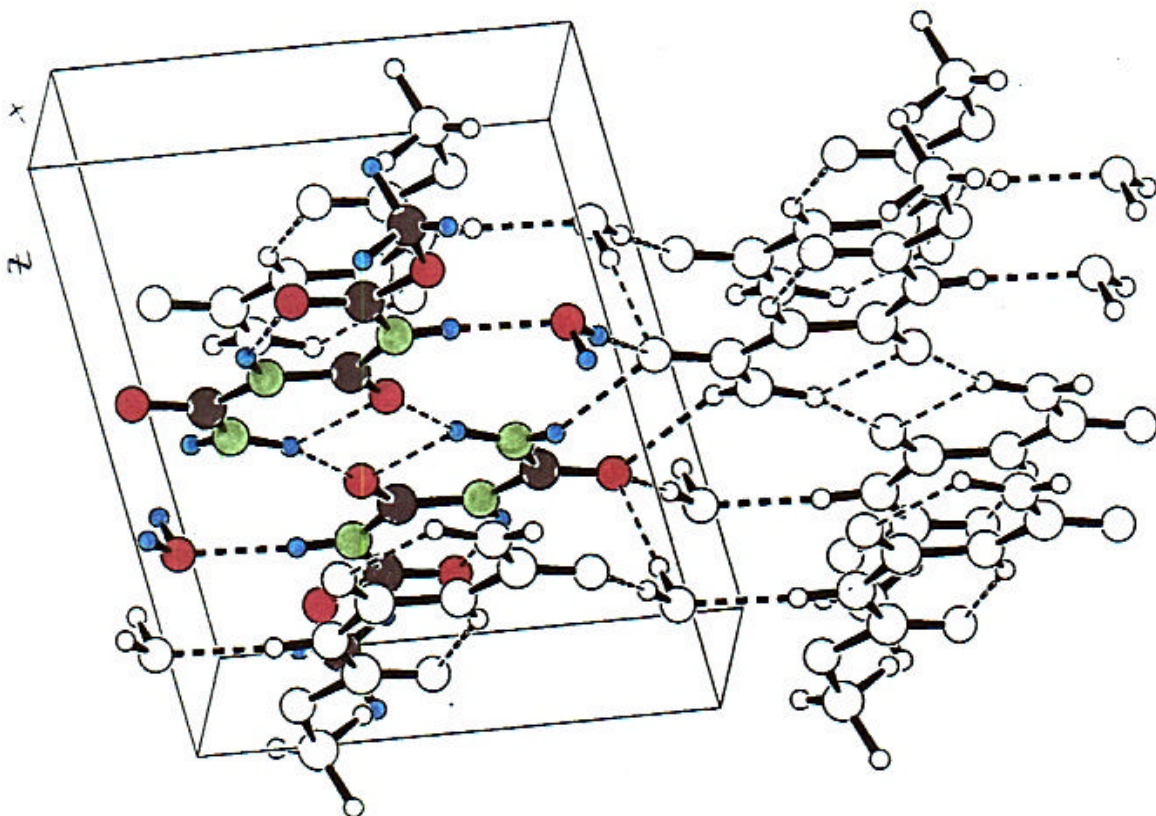
<sup>11</sup> Ich möchte mich dafür bei Herrn Prof. Luger bedanken.



## Überstrukturen und weitere intermolekulare Wasserstoffbrücken



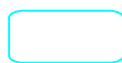
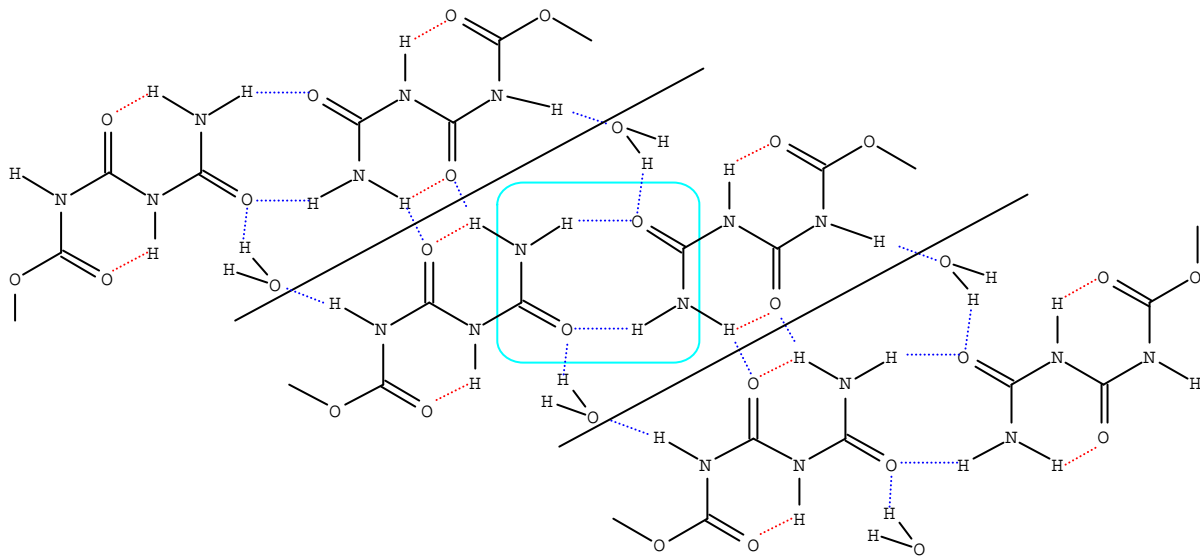
**Abb. 70:** Blick entlang der Elementarzelle von Methoxycarbonylbiuret



**Abb. 71:** Seitlicher Blick auf die Elementarzelle

Das Methoxycarbonylbiuret bildet eine Schichtstruktur. Die Schichtstruktur wird dadurch gebildet, daß einzelne Bänder durch Wasserstoffbrücken des Kristallwassers mit den nächsten Bändern verknüpft werden (**Abb. 70**).

Beim seitlichen Blick auf die Elementarzelle sieht man auch die Verknüpfung der Moleküle zueinander (**Abb.71**).



Ähnlichkeit mit der Struktur der Carbonsäuren



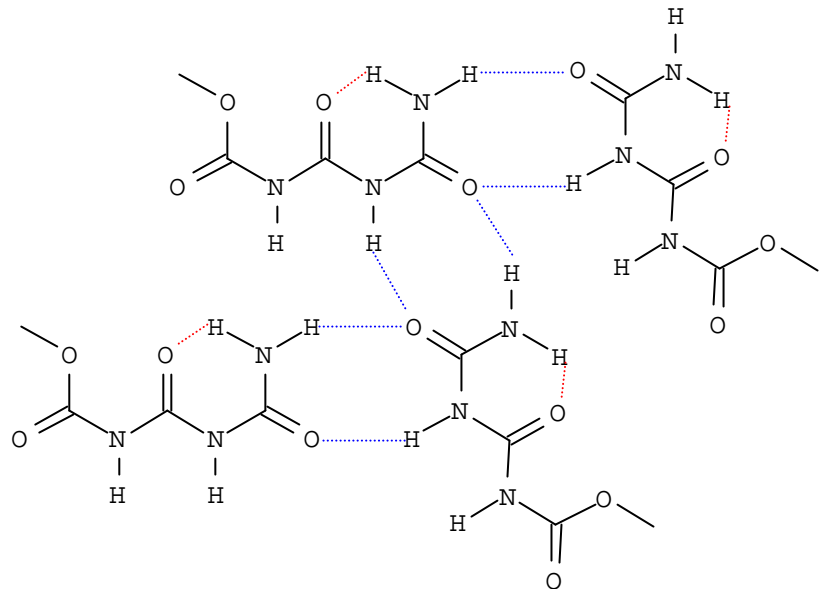
periodische Anordnung dieser Einheit

**Abb. 72:** Aufsicht auf die Schichtebene vom Methoxycarbonylbiuret

Um einen Überblick über die Verknüpfungen in den Bändern zu erhalten, wurde die Aufsicht auf das Band mit Ises-Draw anhand der Überstruktur erstellt. Die Wasserstoffbrücken zwischen den Bändern über Wasser-Moleküle wurden hier nicht dargestellt.

Während intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen rot wiedergegeben werden, sind die intermolekularen Wasserstoffbrücken blau dargestellt (**Abb. 72**). Man erkennt, daß sich das Methoxycarbonylbiuret im Verhalten den Carbonsäuren ähnelt und auch über Wasserstoffbrücken vergleichbare Dimere bildet.

Bei dieser Verbindung findet nur eine Koordination von Amid-Gruppen zueinander statt. Die Stärke der Amid-Imid-Wechselwirkungen wie im Triuret scheint daher eine schwächere Wechselwirkung zu sein, da sich sonst die Struktur in Abbildung **73** ausbilden müsste.



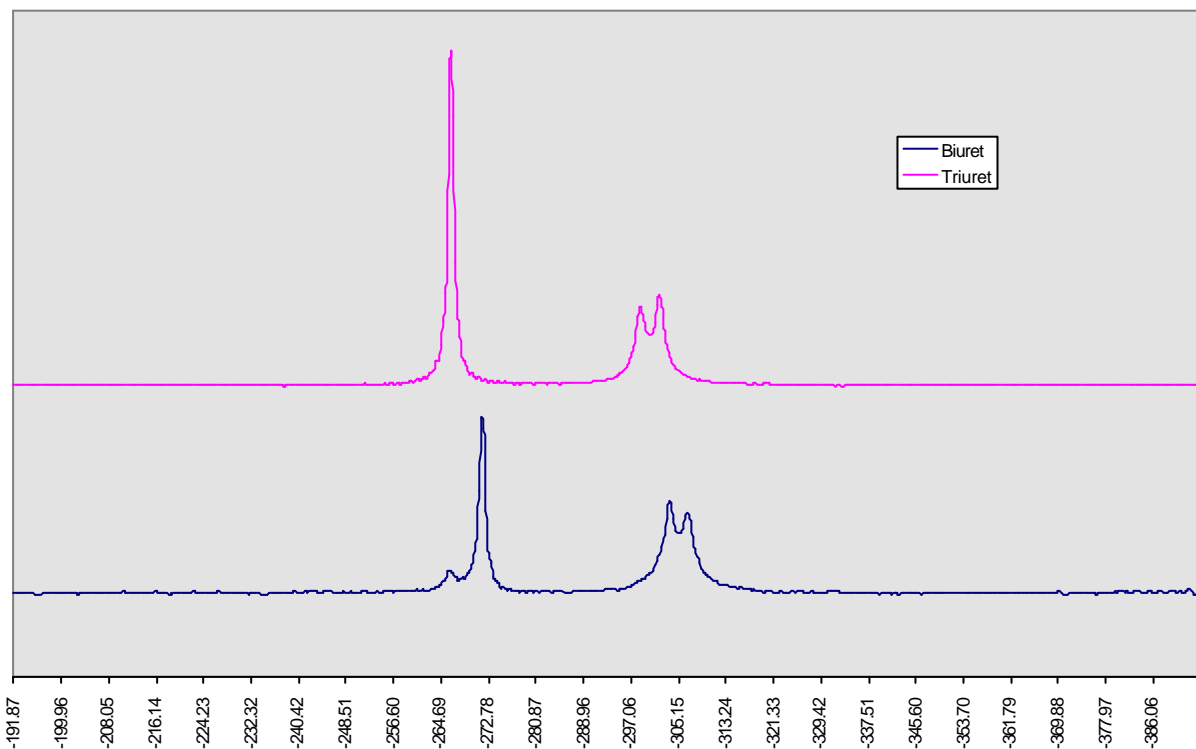
**Abb. 73:** Weitere zuerst vermutete mögliche Struktur auf Grundlage der Kristallstruktur von Triuret

#### 4.4 $^{15}\text{N}$ - und $^{13}\text{C}$ -Festkörperspektroskopie als Hinweis der Struktur

Eine weitere Methode, Informationen über Kristallstrukturen supramolekularer Verbindungen zu erhalten, ist die Festkörperspektroskopie. Lösungsmiteleinflüsse werden hierbei ausgeschaltet. Ausbildende Wasserstoffbrücken können die Abschirmung der Kerne beeinflussen.

Die Spektren wurden nach der CP-MAS-Methode<sup>160</sup> (Cross Polarization-Magic Angle Spinning) aufgenommen. Die Probe wurde mit 5000 Umdrehungen pro Minute rotiert, da die Moleküle im festen Zustand verschiedene Orientierungen besitzen. Die Rotation der Probe wird in einem Winkel von  $54^\circ$  zum Magnetfeld ausgeführt. (Um Kopplungen mit den Protonen zu vermeiden, wurde gleichzeitig das Protonenspektrum gesättigt).

Da sich Tabellenwerke der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren auf Nitromethan beziehen, das hier abgebildete Spektrum jedoch als Bezug Ammoniumchlorid hatte, wurden die Werte auf Nitromethan umgerechnet.<sup>161 162</sup>

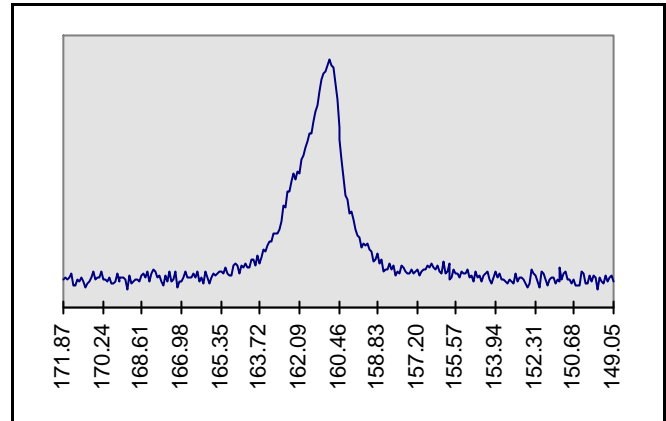


**Abb. 74:**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Festkörperspektrum von oben Triuret und unten Biuret (verunreinigt mit Triuret)

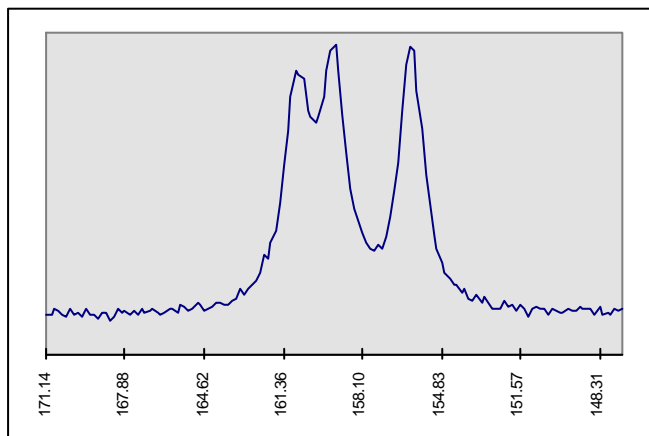
Wie man anhand der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie sieht, unterliegen die primären Amidgruppen (wie sich anhand der Röntgenstruktur vermuten ließ) bei der Feststoffspektroskopie unterschiedlichen Einflüssen und sind nicht mehr chemisch äquivalent (**Abb. 74**).

Findet eine starke Beeinflussung der Abschirmung der Amid-NH<sub>2</sub>-Gruppen statt, so muß auch eine Auswirkung auf die benachbarte Carbonylfunktion stattfinden.

Um die Stärke dieser Auswirkung festzustellen, wurde zu diesem Zweck vom Feststoff des Biuret ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (**Abb. 75**). Bei der Fest-



stoffspektroskopie wurde als Bezugssubstanz Adamantan benutzt. Werte wurden auf Tetramethylsilan umgerechnet. Die Beeinflussung durch verschiedene Wasserstoffbrücken läßt sich beim Biuret sehr schwach durch eine Schulter der Carbonylbande nachweisen.

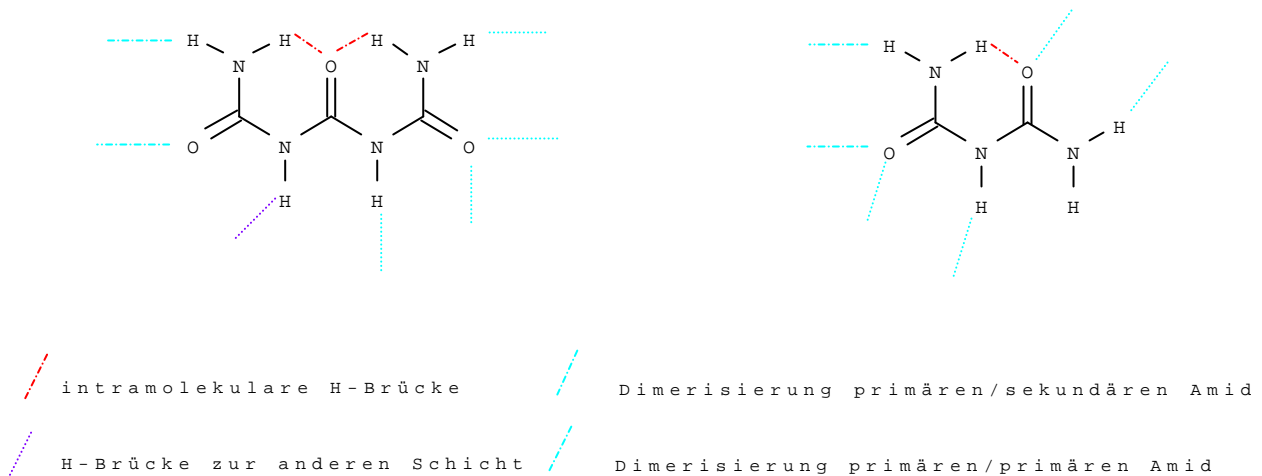


**Abb. 76:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektrum von Triuret

Nimmt man vom Triuret ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Feststoffspektrum auf (**Abb. 76**), so stellt man fest, daß die Carbonylgruppen so stark beeinflusst werden, daß eine Aufspaltung der Carbonylgruppen stattfindet.

Um dieses Verhalten zu erklären, betrachtet man die Röntgenstrukturen (S. 52 / S. 53).

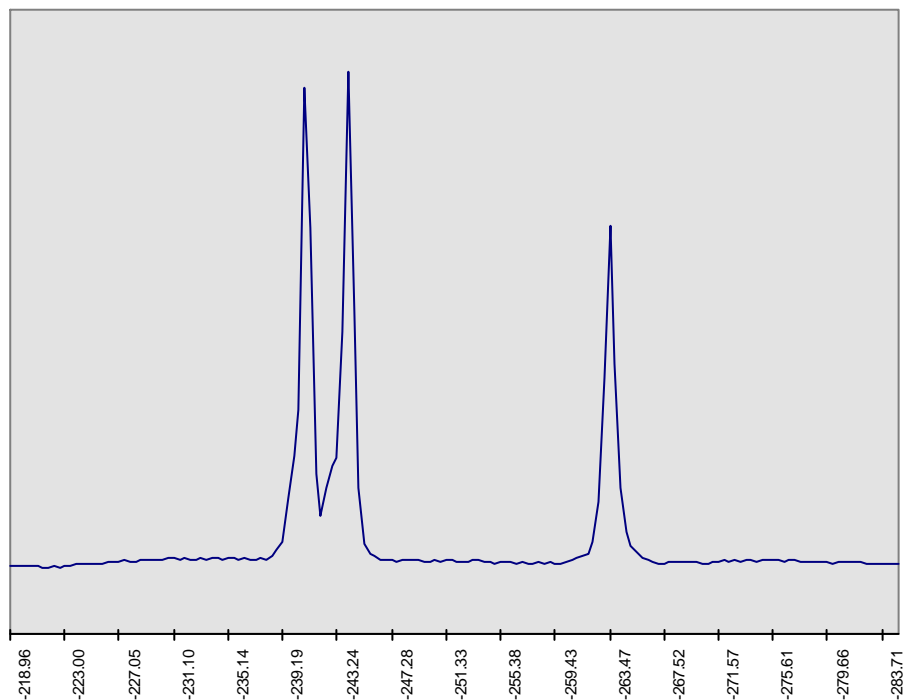
Triuret bildet auf der einen Seite eine Dimerisierung von Amid-Gruppen aus, auf der anderen Seite dagegen zwei Dimerisierungen mit je einer Imid- und einer Amidgruppe. Auch das



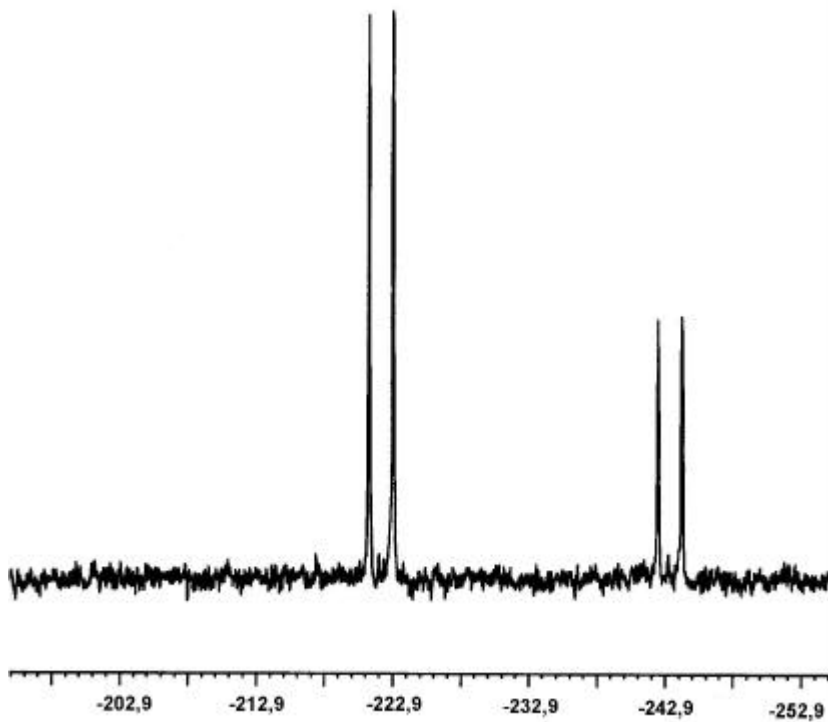
**Abb. 77:** Vergleich der Bindungsverhältnisse der Wasserstoffbrücken von Biuret und Triuret

Biuret bildet eine Dimerisierung mit einem sekundären Amid aus (**Abb. 77**). Hier werden jedoch beide endständigen Carbonylfunktionen gleichermaßen beeinflusst. Dadurch sind die C-Atome fast chemisch äquivalent, so daß sich im Feststoffspektrum nur eine Schulter ausbildet.

Man kann nicht nur über Amidgruppen Aussagen über die Struktur von Molekülen durch Festkörperspektroskopie treffen. Vergleicht man das  $^{15}\text{N}$ -Festkörperspektrum (**Abb. 78**) von  $\text{N,N''}$ -Diacetylbiuret mit dem Flüssigkeitsspektrum (**Abb. 79**), so stellt man fest, daß die Imid-



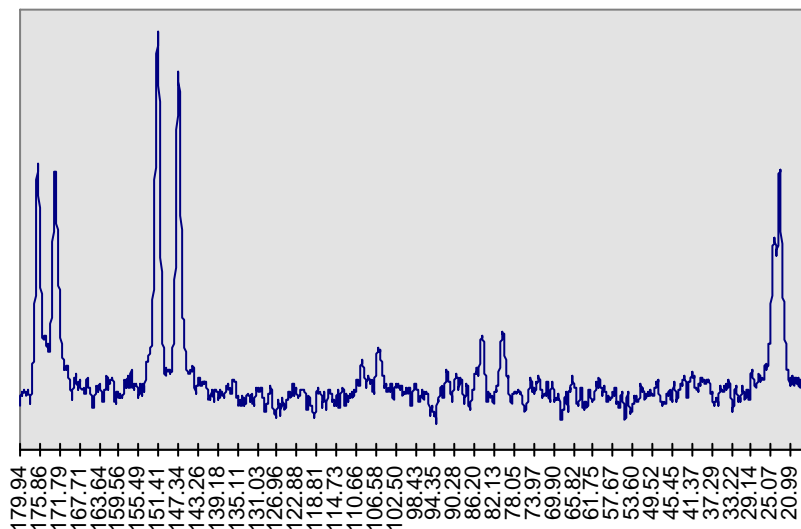
**Abb. 78:**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Festkörperspektrum von  $\text{N,N''}$ -Diacetylbiuret



**Abb. 79:**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von N, N'-Diacetylbiuret in  $\text{DMSO-d}_6$   
Herz.

Gruppen der Acetyl-NH-Gruppen im Festkörper vermutlich wegen einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwei Signale liefert.

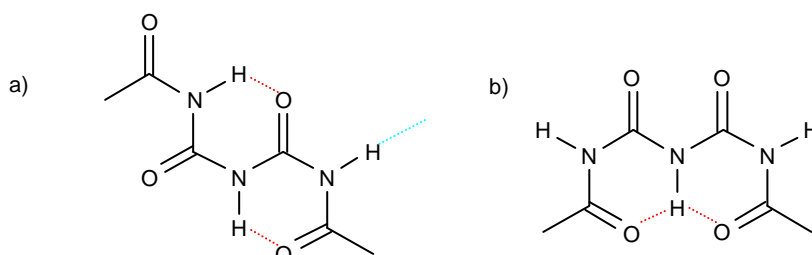
Im Flüssigkeitsspektrum haben diese Imid-Gruppen die gleiche chemische Verschiebung. Da die Protonen nicht entkoppelt wurden, sieht man zu Ihnen eine Kopplung von 90



**Abb. 80:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektrum von Diacetylbiuret

Auch das  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR weist für jedes einzelne Kohlenstoffatom ein eigenes Signal auf, obwohl vom Flüssigkeitsspektrum nur drei Signale zu erwarten wären (**Abb.80**).

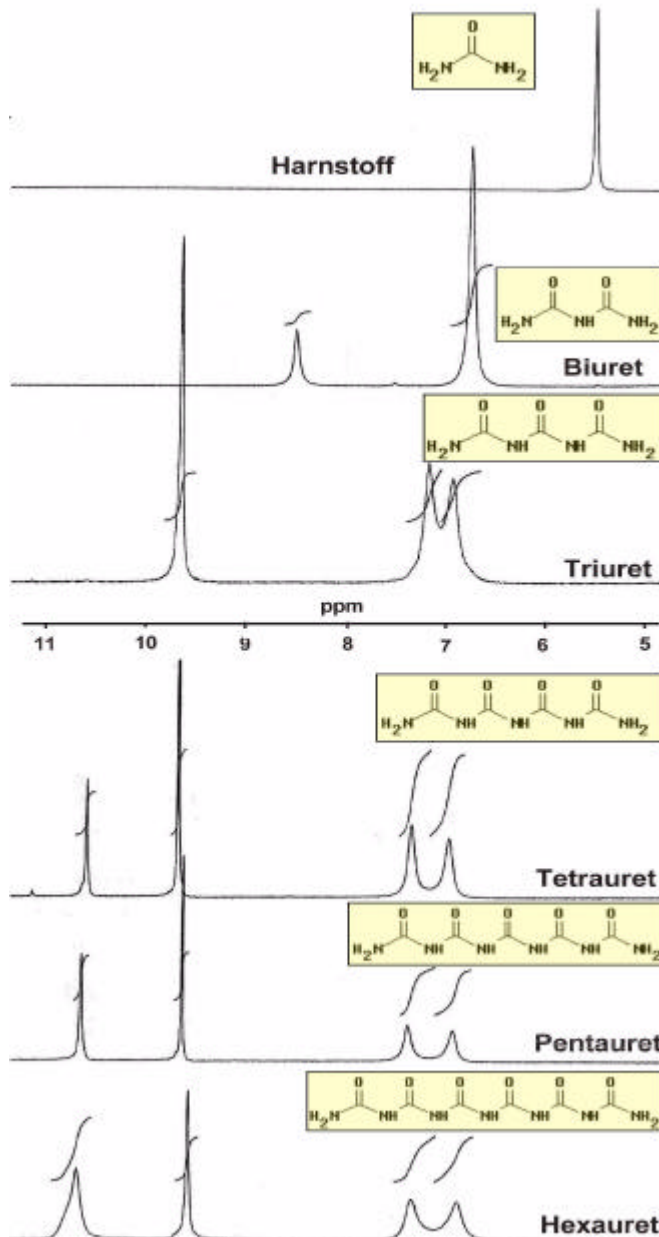
Obwohl das Molekül von der Struktur symmetrisch erscheint, wird durch die supramolekularen Bindungen eine Asymetrie erzeugt. Eine mögliche Struktur ist in **Abb. 81a** wiedergegeben. Die Struktur in **Abb. 81b** kann, da sie symmetrisch ist, ausgeschlossen werden.



**Abb. 81:** Mögliche Struktur von Diacetylbiuret im kristallinen Zustand

#### 4.5 Carbonylharnstoffderivate als Sonderfall der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Stabilität intramolekularer Wasserstoffbrücken in Lösung

Bei den Carbonylharnstoffen sollten die Protonen der Amid-Endgruppen wie bei Harnstoff und Biuret keinen unterschiedlichen Einflüssen unterworfen sein und ein Singulet bilden. Ab dem Triuret wird eine Aufspaltung der Amid-Endgruppe beobachtet (**Abb.82**).



**Abb. 82:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren-Ausschnitte der Carbonylharnstoffe in  $\text{DMSO-d}_6$  zwischen 5 und 11 ppm bei  $20^\circ\text{C}$

Die Wasserstoff-Atome der Amidgruppen ab dem Triuret sind bei Raumtemperatur chemisch nicht mehr äquivalent.

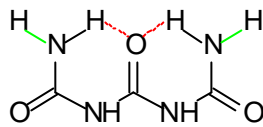
Betrachtet man die Röntgenstruktur von Triuret (s. **Abb. 64**), so stellt man fest, daß sich intramolekular von den Amidgruppen Wasserstoffbrücken zur mittleren Carbonylfunktion ausbilden.

Es wurde zunächst dieses Phänomen damit versucht zu erklären, daß  $\text{DMSO}$  intramolekulare Wasserstoffbrücken der Carbonylharnstoffe bei Raumtemperatur in Lösung nicht bricht (**Abb.83**).

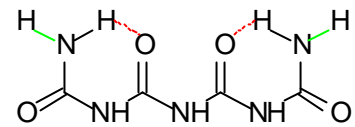
Die intramolekularen Wasserstoffbrücken (rot) stehen zu den Wasserstoffatomen der Amidgruppen, die keine intramolekulare Bindung ausbilden können (grün), im Verhältnis 1:1.



Die intramolekularen Wasserstoffbrücken der Amidgruppen können auch beim Tetrauret, Pentauret und Hexauret angenommen werden.

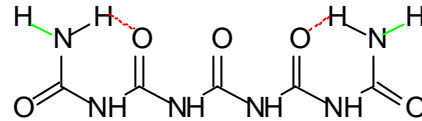


Triuret

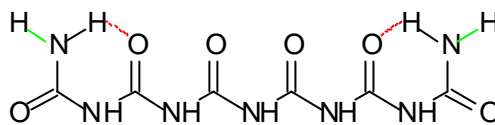


Tetrauret

Vergleicht man die  $^{15}\text{N}$ -Festkörperspektren des Biuret und Triuret (**Abb.76**) mit ihren Spektren in Lösung, so stellt man fest, daß intermolekulare Wasserstoffbrücken keinen Einfluß nehmen. Beide N-Atome der Amidgruppen vom Triuret sind chemisch äquivalent (**Abb. 84**). Da die Protonen mit dem Stickstoff koppeln (ca. 90 Hz) (**Abb. 85**), kann ausgeschlossen werden, daß sie wie das Acetylaceton eine Keto-Enol-Tautomerie ausbilden (**Abb. 86**).

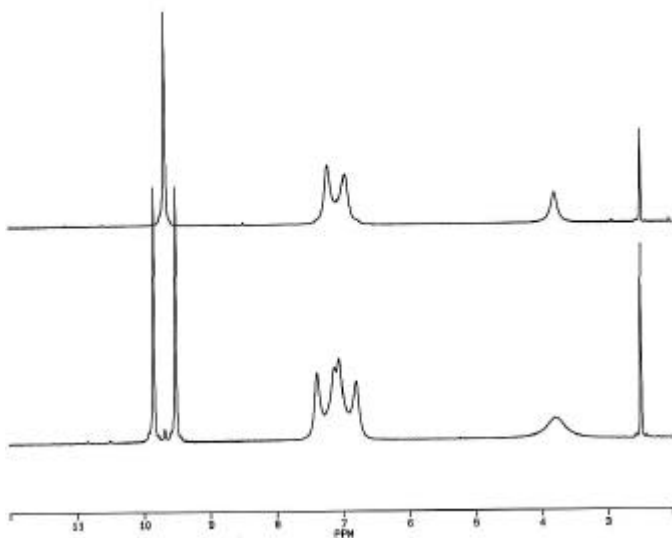


Pentauret

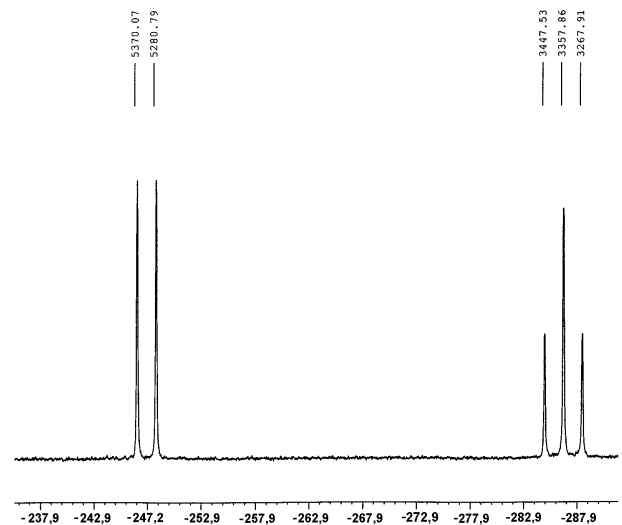


Hexauret

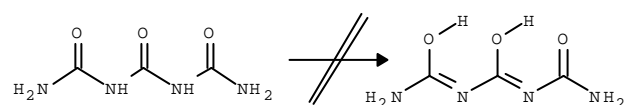
**Abb. 83:** Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei den Carbonylharnstoffverbindungen anhand Triuret, Tetrauret, Pentauret und Hexauret.



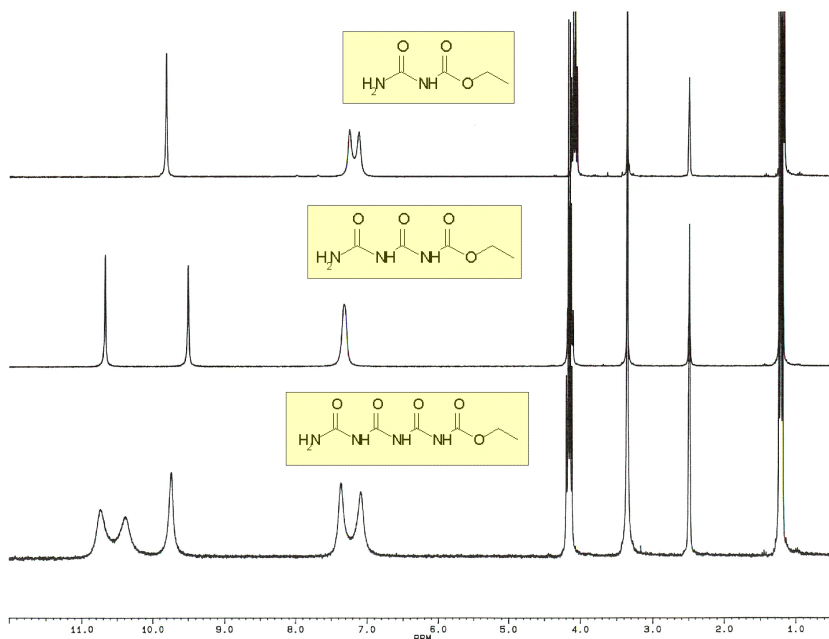
**Abb.85:**  $^1\text{H}$ -NMR von vollständig  $^{15}\text{N}$  markierten Triuret (unten) und Triuret



**Abb.84:**  $^{15}\text{N}$ -NMR von vollständig  $^{15}\text{N}$  markierten Triuret (unten in ppm / oben in Hertzangaben [Kopplung mit dem Wasserstoff ca. 90 Hertz])



**Abb.86:** Triuret bildet keine Enolform

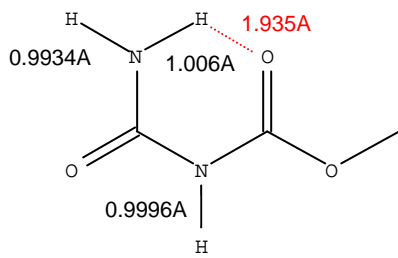


**Abb. 87:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von Ethoxycarbonylharnstoff, Ethoxycarbonylbiuret und Ethoxycarbonyltriuret in  $\text{DMSO-d}^6$

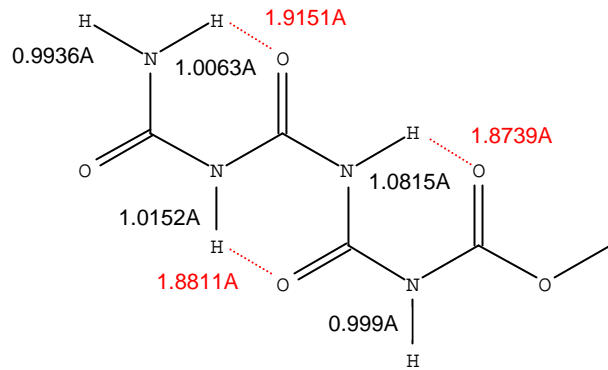
Die Theorie, daß intramolekulare Wasserstoffbrücken bei Raumtemperatur in Lösung erhalten bleiben, wird durch das Verhalten der Alkoxy-carbonylharnstoffderivate bestärkt. Im Gegensatz zu den anderen Carbonylharnstoffen kann beim Alkoxy-carbonylbiuret für die Amidgruppe nur ein Singulett beobachtet werden (**Abb.87**). Betrachtet man die Röntgenstrukturanalyse des Methoxycarbonylbiurets mit einem Kristallwasser, daß das gleiche Verhalten wie die Ethoxyver-

bindung hat, würde man jedoch auch eine Aufspaltung erwarten, da sich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausgebildet haben müßte.

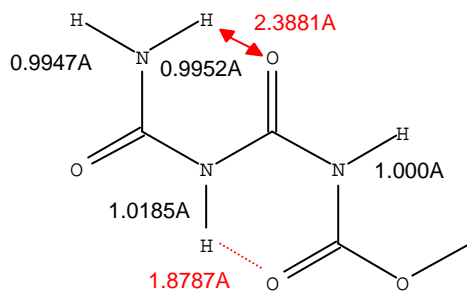
Um diesen Sachverhalt zu klären, wurden Molekülberechnungen mit der semiempirischen Methode PM3 durch Spartan 4.1 durchgeführt. Dieses Programm berechnet Moleküle in der Gasphase und sollte daher den Molekülen im Zustand der Lösung näher kommen als im Kristall (Zumal alle intermolekularen Wasserstoffbrücken vom Lösungsmittel gebrochen werden). Anhand der berechneten Bindungslängen konnte ermittelt werden, daß sich beim Methoxycarbonylharnstoff und Methoxycarbonyltriuret intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden können. Der Bindungsabstand beim Methoxycarbonylbiuret läßt an der Amid-Endgruppe keine Wasserstoffbrücke vermuten. Da sich in der Röntgenstrukturanalyse Wasser am Carbamat-H-Atom angelagert hatte, wurde die Berechnung mit Einfluß von Wasser am Carbamat-H-Atom wiederholt. Hierbei stellte sich heraus, daß sich aufgrund der Bindungsabstände eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann (**Abb.88**).



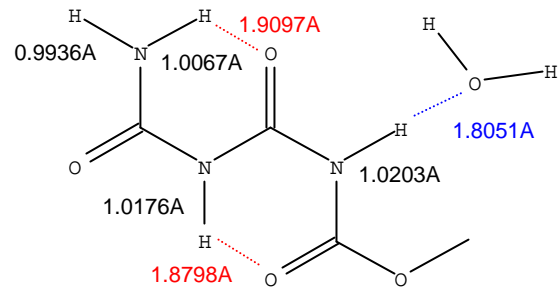
1) Methoxycarbonylharnstoff



2) Methoxycarbonyltriuret



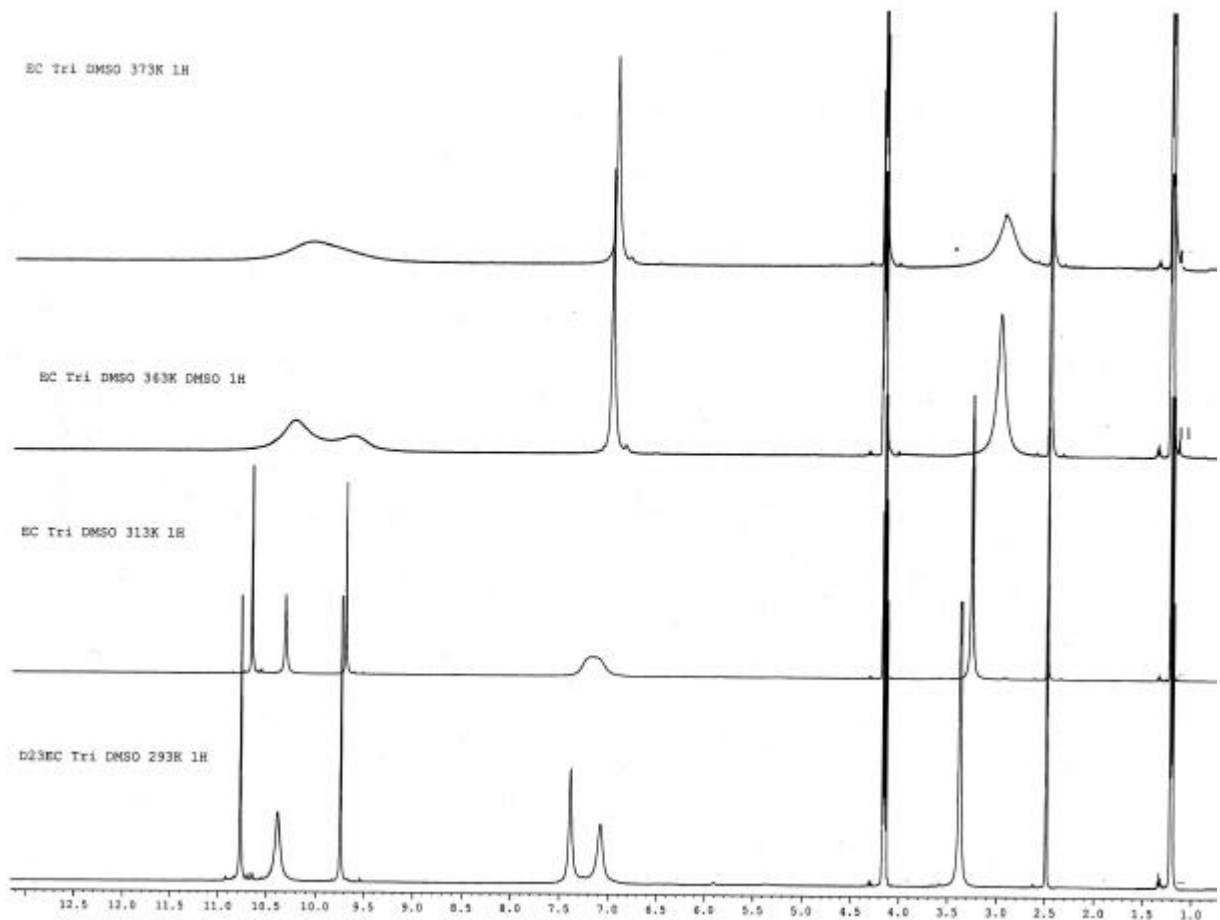
3a) Methoxycarbonylbiuret



3b) Methoxycarbonylbiuret mit Wasser als Ligand

**Abb. 88:** Berechnungen der Wasserstoffbrücken-bindungslängen mit Spartan 4.1 zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens der Amid-Endgruppen in der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie der Methoxycarbonylharnstoffe.

Da das Verhalten in Lösung jedoch anderen Einflüssen unterliegt als in der Gasphase (DMSO bricht Wasserstoffbrücken), sind diese berechneten Ergebnisse nur ein Hinweis darauf, daß die Wasserstoffbrücke zum Wasserstoff an Stickstoff in Position 5 vorhanden sein muß, um die Amid-Endgruppe an der Rotation zu hindern. Wahrscheinlich wird durch diese Wasserstoffbrücke die Enolform begünstigt. Dieses würde wieder darauf hinweisen, daß die intramolekularen Wasserstoffbrücken bei der Aufspaltung des Amids bei den Carbonylharnstoffen eine wesentliche Rolle spielen. Auf jeden Fall kann die Amid-Endgruppe bei Raumtemperatur nicht frei rotieren.



**Abb. 89:** Temperaturabhängiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ethoxycarbonyltriuret in  $\text{DMSO-d}_6$

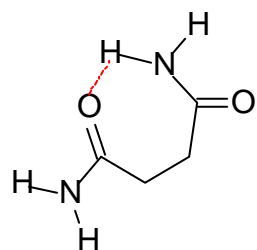
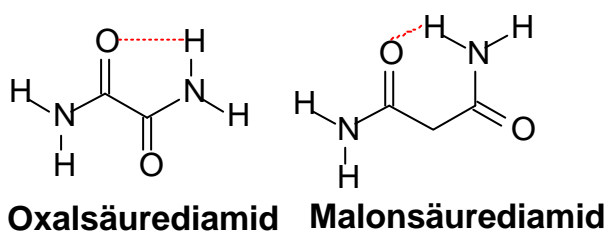
Ethoxycarbonyltriuret weist wie die anderen Carbonylharnstoffderivate im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Aufspaltung der Amidgruppe zwischen 7 und 7,5 ppm auf.

Am Koaleszenzpunkt bei  $40^\circ\text{C}$  beginnt die Amidgruppe frei zu rotieren. Die Wasserstoffatome werden chemisch äquivalent. Dadurch schieben sich die aufgespaltenen Signale zusammen.

Bei Temperaturerhöhung verschieben sich die NH-Signale und das Wassersignal geringfügig vom tiefen zum hohen Feld. Bei ca.  $100^\circ\text{C}$  beginnen die Wasserstoffatome der Imidgruppen auszutauschen.

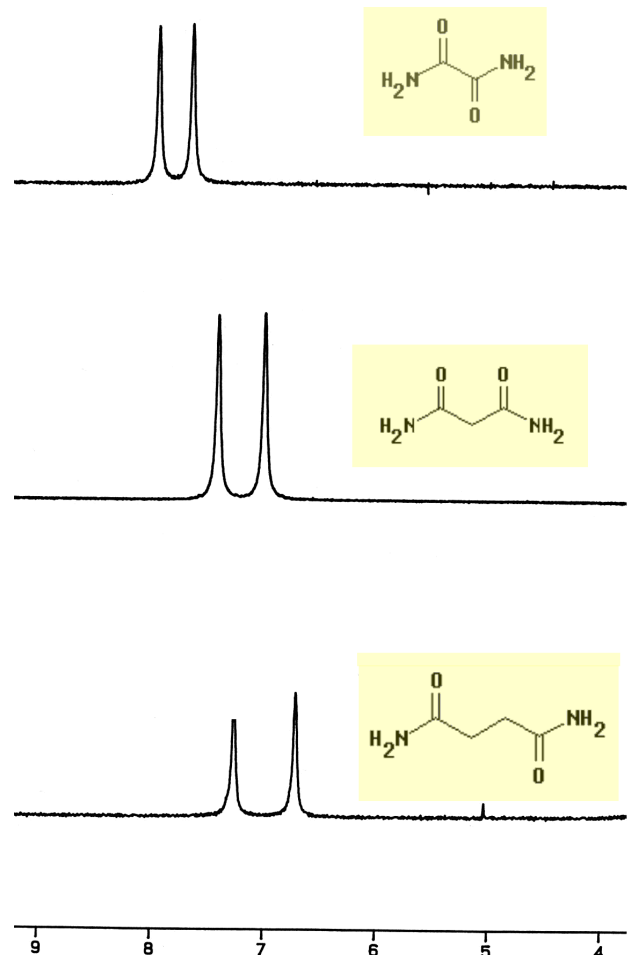
Eine weitere mögliche Erklärung für die Aufspaltung der Carbonylharnstoffe kann anhand der Carbonamide dargestellt werden.

Betrachtet man das Verhalten der Diamide, so erkennt man eine Aufspaltung der Amidgruppen. Die Signale der Amid-H-Atome liegen wie bei den Carbonylharnstoffderivaten oberhalb von 6,5 ppm und zeigen eine Aufspaltung im Verhältnis 1:1 (**Abb.90**). Während beim Oxaldiamid sich ein innermolekularer 5-Ring und beim Malonsäurediamid ein innermolekularer 6-Ring ausbilden könnte, würde sich beim Succindiamid ein sehr ungünstiges 7-Ring-



**Bernsteinsäurediamid**

**Abb. 91:** Darstellung des Verhältnisses intramolekularer Wasserstoffbrücken zur Anzahl vorhandener Amidwasserstoffe bei Oxalsäurediamid, Malonsäurediamid und Succindiamid.



**Abb. 90:** Aufspaltung der Amid-Endgruppe bei Oxalsäurediamid, Malonsäurediamid und Bernsteinsäurediamid Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{DMSO-d}_6$

System ausbilden müssen. Alle Verbindungen zeigen jedoch eine Aufspaltung der Amidgruppen.

Da bei diesen Amidien nur je eine intramolekulare Wasserstoffbrücke auftreten kann, sollte dieses Verhältnis jedoch 1:3 sein (**Abb.91**).

Angenommen wird, daß dieses bekannte Phänomen der Amide darauf beruht, daß die Amidgruppe ein konjugiertes System ausbildet und dadurch die freie Rotation des Stickstoffs bei Raumtemperatur verhindert.

### **Zusammenfassung des Kapitels:**

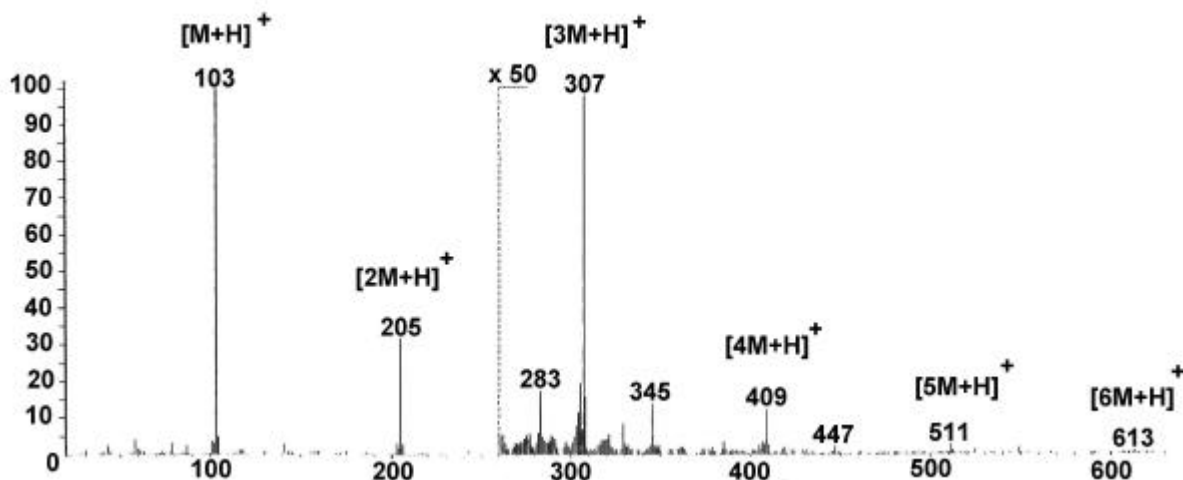
Die Wasserstoffatome der Amide bilden Wasserstoffbrücken zu im Molekül enthaltenen Carbonylfunktionen in Form von 6-Ringsystemen aus. Aufgrund der spektroskopischen Vergleiche erkennt man, daß intramolekulare Wasserstoffbrücken von Harnstoffderivate in Lösung bei Raumtemperatur zunächst erhalten bleiben, während intermolekulare Wasserstoffbrücken gebrochen werden.

#### 4.6 Massenspektroskopische Untersuchungen von Carbonylharnstoffderivaten

Da die Carbonylharnstoffderivate hohe Schmelzpunkte haben, ist es notwendig ein schonendes Verfahren zu wählen, um die Verbindungen unzersetzt in die Gasphase zu bringen.

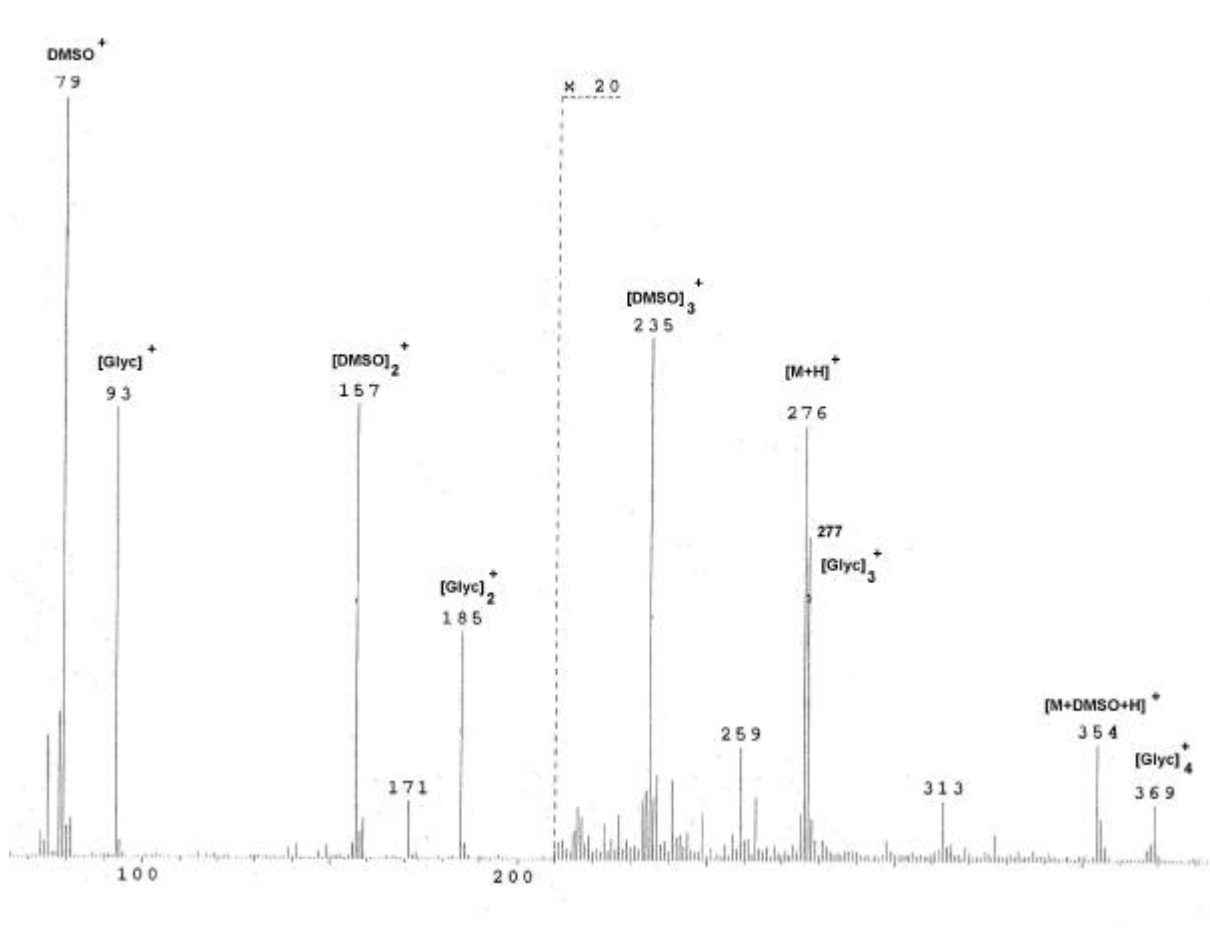
Ein schonendes Verfahren ist die Anregung durch FAB<sup>+</sup> (Fast Atom Bombardment). Die Substanzen werden in DMSO / Glycerin gelöst. Dann werden sie durch Xenon-Beschuß aus der Matrix herausgeschlagen und durch chemische Ionisation angeregt. Hierbei wird auf die zu untersuchende Substanz ein Proton übertragen. Die gesuchte Molmasse ist daher um ein Proton größer.

Auffällig ist die Konglomeratbildung, die häufig bei diesem Verfahren auftritt. So können beim Propylharnstoff noch Konglomerate mit 6 Moleküle detektiert werden (**Abb.93**)



**Abb. 93:** FAB<sup>+</sup>-Spektrum von Propylharnstoff; Lösungsmittel DMSO / Glycerin

Ob diese Konglomerate schon in der Lösung vorhanden sind oder erst in der Gasphase entstehen, kann anhand der Spektren nicht festgestellt werden. Auch Lösungsmittelmoleküle können, wie das Spektrum vom Hexauret zeigt, in Konglomeraten eingebunden sein (in diesem Fall DMSO; [**Abb. 94**]).

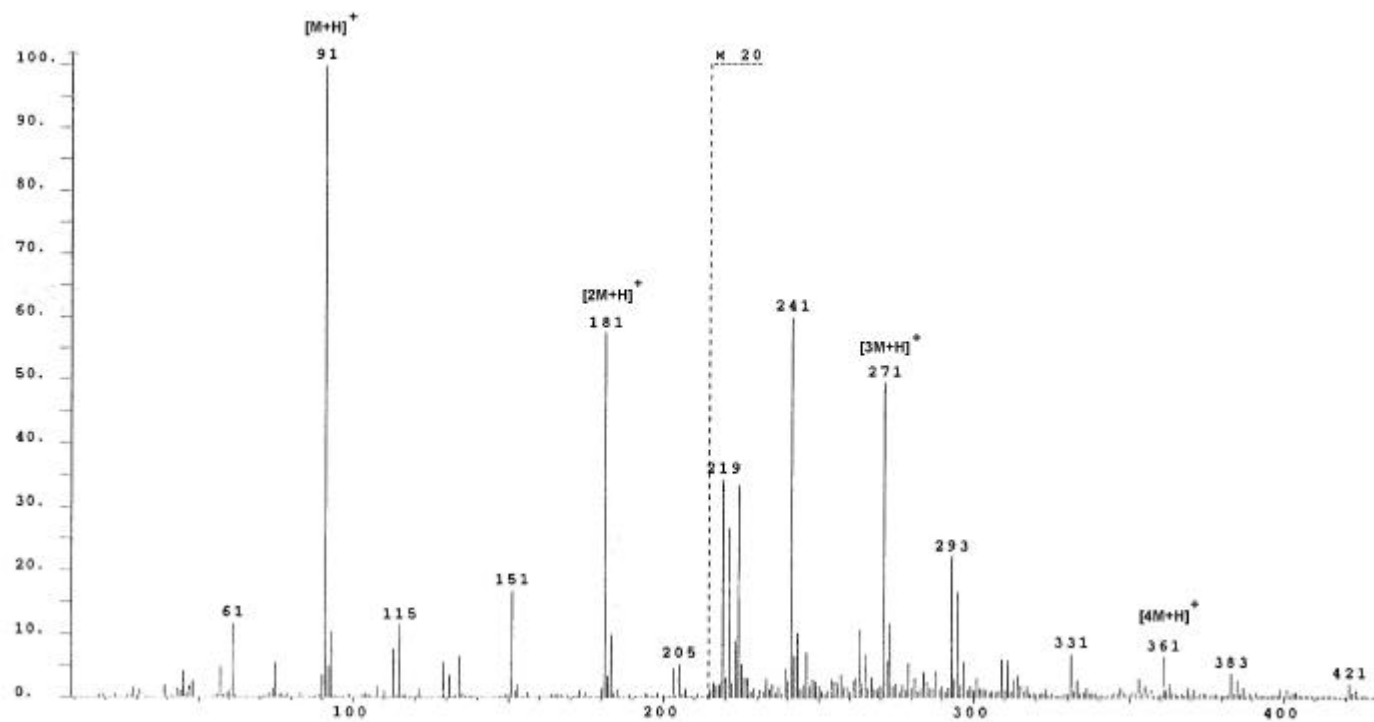


**Abb. 93:** FAB<sup>+</sup>-Spektrum von Propylharnstoff; Lösungsmittel DMSO / Glycerin

Durch die Emission des Lösungsmittels braucht der Hauptpeak nicht von der Substanz herrühren. Da bei schwer verdampfenden Substanzen die größten Peaks vom Lösungsmittel stammen, spielen bei der Auswertung Prozentangaben keine Rolle. Auch dieses Verhalten kann in **Abb. 95** anhand vom Hexauret gezeigt werden. Der Lösungsmittelpeak vom DMSO ist etwa 30x so groß wie der Molpeak.

Fragmentierungen treten bei dieser Art der Anregung sehr selten auf. So kann selbst bei N-Methoxyharnstoff nur ein geringer Fragmentpeak bei 61 festgestellt werden ( $M-CH_2O+1$ ), obwohl eine N-O-Bindung vorhanden ist (**Abb. 96**).





**Abb. 94:** FAB<sup>+</sup>-Spektrum von N-Methoxyharnstoff; Lösungsmittel DMSO / Glycerin