

6 Zusammenfassung und Ausblick

Nach einer kurzen Einführung der Rolle der Chemie in der Landwirtschaft und den Möglichkeiten, eine Langzeitdüngung zu erzielen, wird eine Reihe neuer und bekannter Substanzen vorgestellt, bei denen eine Langzeitwirkung der Düngung wegen der geringen Löslichkeit zu erwarten ist.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Löslichkeit bei verschiedenen Substanzen. Während in der Gasphase die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen vernachlässigt werden können, sind im Kristallgitter die Wechselwirkungen stark ausgeprägt und daher berechenbar. In der Literatur sind aufgrund der vielen Wechselwirkungen nur geringe Erfolge bei der Berechnung der Löslichkeit erzielt worden. In dieser Arbeit wird versucht, ausgehend von der Kristallstruktur, eine qualitative Aussage über die Löslichkeit von Substanzen zu erzielen.

Es konnte gezeigt werden, daß Harnstoffderivate im festen Zustand ähnlich den Carbonsäuren über Wasserstoffbrücken polymere Strukturen ausbilden. Diese Strukturen sind so stark, daß diese Substanzen bei Raumtemperatur nur sehr gering löslich sind. Sind polymere Strukturen über Wasserstoffbrücken vorhanden, so lassen sich teilweise über Feststoffspektren Aussagen zur Festkörperstruktur treffen, da die Wasserstoffbrücken die Abschirmung der Elektronenhülle beeinflussen und damit zu einer anderen chemischen Verschiebung führen.

Durch ^1H -NMR-Spektroskopie konnte beobachtet und mit Spartanberechnungen bestätigt werden, daß zunächst intermolekulare Wasserstoffbrücken brechen, dagegen in Lösungen die intramolekularen Wasserstoffbrücken zunächst erhalten bleiben.

Um den Einfluß des hydrophoben Effekts zu untersuchen, wurde die Löslichkeit der Alkylharnstoffe bestimmt. Dieser Effekt hat zur Folge, daß im mikroskopischen Bereich bei den Alkylendiharnstoffen Polyphasensysteme ausgebildet werden. Hat man mehr als 3 Methylen-Einheiten bei den α,ω -Alkylendiharnstoffen, nimmt die Löslichkeit rapide ab. Der Grund dafür ist, daß durch die Hydrophilie des Wassers ein Eindringen in die Substrate nicht möglich ist. Man sollte untersuchen, ob sich diese Schwerlöslichkeit auch auf Guanidinderivate übertragen läßt. Man könnte bei 4 Methylen-Einheiten eventuell einen Langzeitdünger mit 49 % Stick-

stoffanteil erhalten. Im präparativen Teil der Arbeit sind vier Reihen von Carbonylharnstoffen (Carbonylharnstoff bis zum unbekanntem Hexauret, Ethoxy- und Methoxy-carbonylharnstoffe bis zu den Tetrauretderivaten und Acetylharnstoffe bis zum Biuretderivat) synthetisiert worden. Um Verbindungen wie Ethoxy- oder Methoxycarbonyltetrauret zu synthetisieren, mußte zunächst ein sicheres Verfahren zur Darstellung von Carbonyldisocyanat entwickelt werden, bei dem der anfallende Trichlorstickstoff bei der Reaktion be-seitigt wird.

Nach Synthese von vier 3-substituierten Triuretderivaten sind als weitere noch nicht bekannte Carbonylharnstoffe Malon- bzw. Succindiureid synthetisiert worden. Um einheitliche Produkte zu erhalten (bzw. die Ringbildung zur Barbitursäure bei der Malondiureid-Synthese zu vermeiden), mußte mit Schutzgruppen gearbeitet werden. Hierzu werden Amide mit Chlorsulfonylisocyanat umgesetzt. Die Schutzgruppe wirkt als aktivierende Gruppe. Sie wird hinterher hydrolytisch gespalten. Die Hydrolyse erfolgt in zwei Teilschritten. Zunächst wird unter HCl-Abspaltung das Sulfonamat gewonnen. Bei verschärften Reaktionsbedingungen wird im zweiten Schritt Schwefelsäure abgespalten. Die Zwischenprodukte konnten als Kaliumsalze isoliert werden. Das Kaliumsalz der Sulfonsäure von Succindiureid ist schwerlöslich. Man kann Parallelen zur Struktur der Amide sehen.

Es wurde festgestellt, daß sich Ethoxy-, Methoxycarbonylisocyanat, Dichlorphosphorylisocyanat und Sulfonyldiisocyanat in hohen Ausbeuten mit Amid- bzw. Harnstoffderivaten zu Carbonylharnstoffen umsetzen lassen.

Insgesamt wurden 29 neue Verbindungen und 19 schon bekannte Verbindungen auf neuen verbesserten Wegen synthetisiert.