

8 Experimenteller Teil

8.1 Angaben zu verwendeten Geräten.

Die IR-Spektroskopie, Massenspektroskopie, CHN-Analysen, Gaschromatographie und ein Teil der $^1\text{H-NMR}$ / $^{13}\text{C-NMR}$ wurden von unserer Serviceabteilung durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Bei der Aufnahme der Spektren wurde entweder das FT-IR Interferometersystem 5 SXC der Firma Nicolet oder ein IR-Spektrometer 983 der Firma Perkin Elmer benutzt. Wenn nicht anders vermerkt sind die Spektren an KBr Preßlingen durchgeführt worden.

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden mit den Geräten MAT112s, MAT 711 oder CH 5 DF aufgenommen. Die Messung erfolgte, wo nicht anders vermerkt, mit FAB^+ Aufnahmen. Als Lösungsmittel wurden DMSO/Glycerol eingesetzt. Durch Xenonbeschuß wurden die Moleküle in die Gasphase gebracht. Zur Protonenübertragung wurde CH_5KF verwendet.

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) Die Spektren wurden mit einem AC 250 oder AM 270 SY Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel werden bei den Spektren angegeben.

Brechungsindex

Die Bestimmung erfolgte mit einem Refraktometer der Firma Carl Zeiss temperiert auf 20°C .

Schmelzpunkte Die Bestimmung erfolgte mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi Typ 510.

C/H/N Bestimmung Die Elementaranalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte durch das Gerät Perkin-Elmer 2400 C/H/N. Da viele Amidstrukturen Wasser ziehen, wurden die Substanzen im Vakuum bei 40°C 24 h getrocknet.

Quantenmechanische Berechnungen Spartan 4.1.1 (Wavefunktion inc., 18401 von Karman, Suite 370, Irvine, California 92715 USA)

8.2 Chemikalien und Lösungsmittel

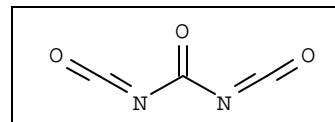
Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Chemikalien in der angelieferten Reinheit eingesetzt.

THF wurde, nachdem es über KOH vorgetrocknet wurde, über Natriumdraht mit Benzophenon als Indikator absolutiert.

Acetonitril ist nach Destillation am Rotationsverdampfer über Molsieb 4 A getrocknet worden. Verwendete Kieselgelplatten sind vor Gebrauch im Trockenschrank aktiviert worden.

8.3 Isocyanate zur Darstellung von Harnstoffderivate

Carbonyldiisocyanat (C₃N₂O₃) (108)



Darstellung:

1) 407,4 g (1,76 mol) Trichlorisocyanursäure werden in einem Reaktor mit 50 cm langen, nicht beheizten Steigrohr mit einem Durchmesser von 5 cm 2 h auf 250° C erhitzt. Im Steigrohr scheidet sich eine Flüssigkeit ab, die sich nach kurzer Zeit verfestigt. Dann wird die Temperatur 3 h auf 310° C angehoben. Während der gesamten Zeit entsteht Chlor und Stickstoff. Nach einer Vorlage mit Eiswasserkühlung für das Carbonyldiisocyanat wird das Chlor in einer weiteren Vorlage bei -60° C ausgekühlt. Dann wird die Temperatur im Reaktor auf 340°C 1 h angehoben und der weiße Feststoff mit dem Föhn depolymerisiert. Die aufgefangene gelbe Flüssigkeit wird bei 150-180°C (Ölbadtemperatur) über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert (Sdp. 103°C). Man erhält 149,4 g Carbonyldiisocyanat und 26,1 g eines gelblichweißen Rückstandes der mit Wasser heftig reagiert. Nach Abdampfen des Chlors bleibt in der Vorlage ein weißer Feststoff (5,8 g), der bei 180°C vollständig in Carbonyldiisocyanat depolymerisiert wird.

Ausbeute: 155,2 g 78,9 %

2) 232 g (1 mol) Trichlorisocyanursäure werden verdampft. Nach Leiten über Raschig-Ringe aus Quarzglas in einem Quarzglasrohr (Durchmesser 5 cm / Länge 1 m / Füllung der Raschig-Ringe 50 cm), das mit Heizbändern umwickelt ist und dessen Temperatur durch Meßfühler mit elektronischer Regelung bei 400°C konstant gehalten wird, wird das Produkt bei 0°C kondensiert^{III}. Es verfestigt sich nach einiger Zeit teilweise (Polymerisation). Unter Trockeneis/Acetonkühlung wird das Chlor kondensiert. Nach Verdampfen bleibt ein weiteres Produkt in fester Form zurück.

Aufarbeitung wie unter 1)

Ausbeute: 88,5 g 79 %

^{III} Bei der Reaktion wird mit UV-Licht bestrahlt um noch entstandenes Trichlorstickstoff zu zersetzen.

Es ist ein Reagenz, das einen eigentümlichen sehr intensiven erstickenden Geruch besitzt. Auf die Haut wirkt es schwach ätzend. Reagiert sehr heftig, unter starker Wärmeentwicklung explosionsartig, mit Wasser, wenn kein Druckausgleich stattfinden kann. Da es sich mit Wasser über Carbamidsäureanhydrid zu Harnstoff und Kohlendioxyd abbaut, sind keine toxischen Risiken zu erwarten. Es verklebt leicht Schliffapparaturen.

Sdp.: 104°C, klare Flüssigkeit **Brechungsindex:** 1,446

Ir (KBr/Film/KBr): ν (cm^{-1}) = 2220 (NCO antisym. st.); 1740 (C=O st.); 1425 (CN antisym. st.); 1065 (C-N sym. st.).

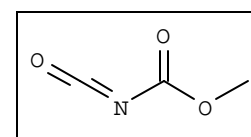
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 144,2 (N=C=O); 130,1 (N-C=O).

MS (EI 60ev): M^+ = 112 (16 %)[M]; 70 (100%) [OCNCO].

Darstellung der Carbonylisocyanate 66 / 67

1,2 mol Oxalylchlorid wird in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Dann wird innerhalb 30 min. 1 mol Urethan so zudosiert, daß die Temperatur nicht über 10°C steigt. Es wird weitere 30 min. bei RT gerührt. Dann wird innerhalb von 2 h auf 70°C erwärmt, 1h bei dieser Temperatur unter Rückfluß gehalten und das Produkt bis zu einer Erwärmung von 170°C abdestilliert. An einen Teil des Produktes lagert sich HCl an und bildet ein Säurechlorid. Daher wird zur Feindestillation 0,1 mol abs. Tripropylamin hinzugegeben.

Methoxycarbonylisocyanat ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_3$) (66)



Ein Reagenz, das einen eigentümlichen, sehr intensiven erstickenden Geruch besitzt. Es wirkt auf die Haut ätzend. Da es sich mit Wasser zu Methylcarbammat (LD_{50} 2,5g/kg) und Kohlendioxyd abbaut, sind keine giftigen Eigenschaften zu erwarten.

Ausbeute:

64,5 g

64 %

Sdp.: 98°C, klare Flüssigkeit

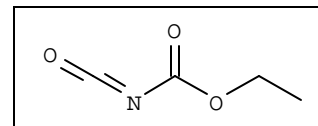
Ir (Kbr/Film/KBr): ν (cm^{-1}) = 2252 (NCO antisym. st.); 1748 / 1763 (C=O st.), 1449 / 1506 (CN antisym. st.), 1171 / 1234 (C-N sym. st.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3,70 (t, 7Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 149,7 (1C, N-C=O); 129,9 (1C, N=C=O); 55,1 (1C, CH_3).

MS (EI 70 ev): M^+ = 101 (10 %), 70 (100 %)[M-OCH_3], 59 (47 %) [M-NCO-CO], 44 (18 %) [CO_2], 43 (19 %) [HNCO].

Ethoxycarbonylisocyanat ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$) (67)



Ein Reagenz, das einen eigentümlichen, sehr intensiven erstickenden Geruch besitzt. Es wirkt auf der Haut ätzend, und baut sich mit Wasser zu Urethan und Kohlendioxyd ab.

Ausbeute:

84 g

73 %

Charakterisierung:

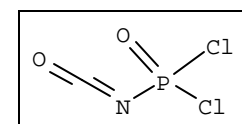
Sdp.: 114°C, klare Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 4,14 (q, 7Hz; 2H, CH_2); 1,22 (t, 7Hz, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 148,9 (1C, N-C=O); 129,8(1C, N=C=O); 72,0 (1C, OCH_2), 13,5 (1C, CH_3).

MS: (EI 70 ev): M^+ = 115 (12 %) [M^+]; 70 (100 %)[$\text{M-OC}_2\text{H}_5$], 73 (44 %) [M-NCO]; 43 (22%) [HNCO].

Dichlorphosphorylisocyanat ($\text{CCl}_2\text{NO}_2\text{P}$) (122)



Darstellung:

208 g (1 mol) Phosphorpentachlorid aufgeschlämmt in 200 ml Ethylendichlorid wird auf 80°C erwärmt. 117 g (1 mol) Butylcarbammat wird mit 50 ml Ethylendichlorid in einem Tropftrichter mit aufgesetzten Rückflußkühler vorgelegt. Dann wird das Butylcarbammat so zudosiert, daß das Ethylendichlorid unter Rückfluß gehalten wird und weiteres Butylcarbammat aus dem Tropftrichter herauslöst. Anschließend wird das Produkt bei mbar abdestilliert.

Ausbeute:

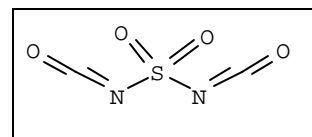
129 g

81 %

Sdp.: 62° C bei 50 mbar (Lit 60-64°C)¹⁶³, klare Flüssigkeit

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 118,9 (1C, N-C=O). Ein sehr viel schwächeres Signal tritt bei 134,5 ppm auch bei mehrmaligem Destillieren immer in der gleichen Intensität auf. Das könnte auf eine Gleichgewichtreaktion hindeuten.

Sulfonyldiisocyanat (C₂N₂O₄S) (123)



Darstellung:

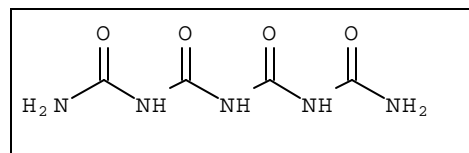
414,8 g (3,92 mol) Bromcyan werden vorgelegt. Dann werden von 529 g Oleum (65 % SO₃ gelöst in konz. Schwefelsäure) bis zu einer Temperatur von 200° C innerhalb von 1,5 h 323 g (4,03 mol) Schwefeltrioxyd so abdestilliert, daß es in einem Luftkühler so kondensiert und tropfenweise zum Bromcyan zudosiert wird (Vorlage wird gekühlt / heftige Reaktion). Das entstandene Brom wird bei Normaldruck abdestilliert (Sdp. 56°C / 272,3 g). Das Sulfuryldiisocyanat wird abdestilliert (Sdp. 35°C bei 16 mbar). Nachdem das Sulfuryldiisocyanat abdestilliert worden ist, wird die Temperatur bis 160°C langsam gesteigert. Noch entstandenes Disulfurylisocyanat wird hierbei zersetzt. Anschließend wird eine Destillation über eine 30 cm Vigreux Kolonne durchgeführt.

Sulfonyldiisocyanat	Ausbeute:	205,9g	95 %
----------------------------	------------------	---------------	-------------

Sdp.: 35° C bei 16 mbar (Lit 139°C 760 Torr)¹⁶⁴, klare Flüssigkeit

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 129,5 (1C, N=C=O).

MS (EI 70 ev): M⁺ = 148 (18 %), 106 (M-NCO [100%]).

Tetrauret (115)**Darstellung:**

50,24 g 98 %iger Biuret (0,47 mol) werden bei -10°C in 150 ml Acetonitril aufgeschlämmt. Man gibt innerhalb von 90 min. bei einer Temperatur zwischen -10 bis 0°C 138 g (0,975 mol) Chlorsulfonylisocyanat hinzu. Die fest gewordene weiße Masse wird langsam auf RT erwärmt und 2 h stehengelassen. Unter Kühlung wird die feste Masse auf 250 g Eis gegeben. Hierbei entsteht eine klare Lösung. Es wird auf 70°C / 30 min erwärmt. Dabei wird das Acetonitril abgezogen. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach 2 h wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**84,98 g****94 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 227°C ; weißes Pulver.

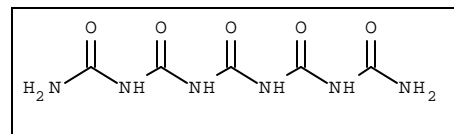
IR: ν (cm^{-1}) = 3403 (N-H -Valenzschwingung); 3238 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2996 (N-H-Valenzschwingung bei Dimerisierung über Wasserstoffbrücken); 1770 / 1747 (C=O-Valenzschwingungen vermutlich beeinflusst über Wasserstoffbrücken), 1721 / 1701 (C=O-Valenzschwingungen).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,61 (s; 1H, CO-NH-CO); 9,71 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,31 / 7,01 (2s; je 2H, CO-NH $_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 153,6 / 152,0 (2 s; je 1C, NH-CO-NH).

MS: m/z = 379 (2M + 1); 189 (M + 1).

($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_4$) 189,1 g / mol	Ber.	C 25,40	H 3,73	N 37,03
	Gef.	C 25,98	H 3,68	N 35,94

Pentauret (110)**Darstellung:**

1) Zu 60,0 g (1 mol) Harnstoff, aufgeschlämmt in 200 ml N-Methylpyrrolidon, werden bei -20°C 56 g (0,5 mol) Carbonyldiisocyanat getropft (starker Temperaturanstieg). Nach Zugabe wurde unter Eisbadkühlung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei RT rühren gelassen. Die Suspension wurde in Wasser geschüttet, 30 min ausgerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**96,5 g****83 %**

2) 26,7 g (0,183mol) Triuret werden bei -10°C in 100 ml Acetonitril aufgeschlämmt. Dann werden 51,8 g (0,366 mol) Chlorsulfonylisocyanat langsam zugegeben. Es wird 1 h bei 0°C gerührt. Dann wird innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die feste Masse wird auf 200 g Eis gegeben (klare Lösung). Es wird auf 70°C / 30 min erwärmt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**38,93 g****92 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 224°C ; weißes Pulver.

IR: ν (cm^{-1}) = 3436 (N-H-Valenzschwingung); 3369 / 3224 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 3210 (N-H-Valenzschwingung bei Dimerisierung über Wasserstoffbrücken); 1708 / 1689 / 1675 (C=O-Valenzschwingungen).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,65 / 9,65 (s; je 2H, CO-NH-CO); 7,40 / 6,95 (s; je 2H, CO-NH $_2$).

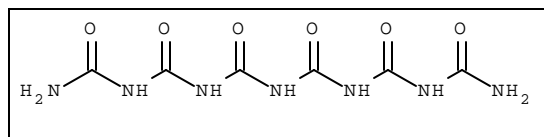
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 151,5 / 153,6 (2 s; je 2C, NH-CO-NH), 150,9 (s; 1C, NH-CO-NH).

MS (EI 60 eV.): $m/z = 233$ (M, 23 %).

(C ₅ H ₈ N ₆ O ₅) 232,15 g / mol	Ber.	C 25,87	H 3,47	N 36,20
	Gef.	C 25,92	H 3,56	N 34,57

Hexauret (117)

Darstellung:



37,4 g (0,199 mol) Tetrauret (getrocknet über Phosphorpentoxid) werden in 200 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Nach zügigem Zutropfen von 56,3 g (0,398 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei -5 bis 5°C wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird auf 250 g Eis gegeben, auf 80°C erwärmt und die milchige Masse abgesaugt. Dann wurde in 600 ml DMSO bei 80°C alles gelöst und abkühlen gelassen (Im DMSO blieb reiner Tetrauret mit geringen Mengen Pentauret zurück). Das Kristallisat wurde abgesaugt und 3 d in Wasser ausgerührt. Hierbei diffundierten die DMSO-Rückstände ins Wasser.

Ausbeute:

32,40 g

60 %

Charakterisierung:

Schmp.: 250°C (sofortige Zersetzung [Cyanursäure]); weißes Pulver, auch sehr schwer löslich in DMSO.

IR: ν (cm⁻¹) = 3375 (N-H -Valenzschwingung); 3273 / 3211 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 3093 (N-H-Valenzschwingung bei Dimerisierung über Wasserstoffbrücken); 1787 / 1697 / 1623 (C=O-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,61 (s; 1H, CO-NH-CO); 10,66 / 9,57 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,35 / 6,87 (2s; je 2H, CO-NH₂).

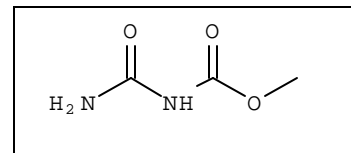
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,8 / 151,5 / 150,0 (3 s, je 2C, NH-CO-NH).

MS: $m/z = 276$ (M+1).

(C ₆ H ₉ N ₇ O ₆) 275,2 g / mol	Ber.	C 26,19	H 3,30	N 35,63
	Gef.	C 25,92	H 3,56	N 34,57

8.5 Alkoxy-carbonylharnstoffe

Methoxycarbonylharnstoff (70)



Darstellung:

1) In 100 ml THF werden ca. 17 g Ammoniak bei -50°C gelöst. Dann werden langsam 35,0 g (0,346 mol) Methoxycarbonylisocyanat, gelöst in 100 ml THF, zutropft. Nach Abdampfen des Ammoniaks, wird im Vakuum das THF abrotiert und das Produkt (Rückstand) getrocknet.

Ausbeute: 40,07 g 98 %

2) 60,0 g (1 mol) Harnstoff werden im Vakuum getrocknet. Er wird auf 80°C erwärmt, bevor man 31,2 g (0,33mol) Chlorameisensäuremethylester innerhalb einer 1/2 h zutropft. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 19,9 g 51 %

Charakterisierung:

Schmp.: 214°C ; weißes Pulver

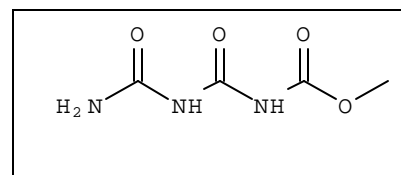
IR: ν (cm^{-1}) = 3423 (N-H -Valenzschwingung); 3263 / 3227 / 3132 / 3071 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2963 (C-H-Valenzschwingung); 1743 / 1699 (C=O-Valenzschwingungen).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,88 (s; 1H, CO-NH-CO); 7,22 / 7,13 (s; je 1H, NH₂); 3,62 (s, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 155.0, 153.7 (2 s; je 1C, CO); 52,3 (q; 1C, OCH₃).

MS: m/z = 237 (2M+1); 119 (M+1⁺).

(C ₃ H ₆ N ₂ O ₃)	118,1 g/mol	Ber.	C 30,51	H 5,12	N 23,72
		Gef.	C 30,49	H 4,83	N 23,74

Methoxycarbonylbiuret (89)**Darstellung:**

60,0 g (1 mol) Harnstoff wird in 200 ml abs. THF aufgeschlämmt. Unter Eisbadkühlung tropft man 101,0 g (1 mol) Methoxycarbonylisocyanat in 200 ml abs. THF hinzu. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Produkt getrocknet. (Es kann in Wasser umkristallisiert werden, wenn zuwenig Isocyanat zugegeben wurde.)

Ausbeute:**159 g****99 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 187°C; mit einem Kristallwasser Nadeln (ansonsten weißes Pulver).

IR: ν (cm⁻¹) = 3394 (N-H-Valenzschwingung); 3282 / 3229 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2969 (C-H-Valenzschwingung); 1748 / 1738 (C=O-Valenzschwingungen, vermutlich beeinflusst über Wasserstoffbrücken); 1721 / 1701 (C=O-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,74 / 9,48 (2 s; je 1H, CO-NH-CO); 7,33 (s; 2H, NH₂); 3,72 (s; 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,9 / 153,3 / 151,3 (3 s; je 1C, CO); 53,0 (1C, OCH₃).

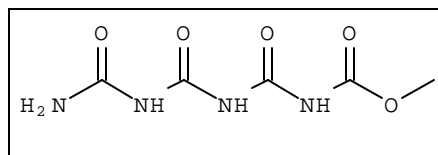
MS: m/z = 323 (2M+1); 162 (M+1); 119 (M+1-CHNO[Mac-Lafferty- Umlagerung]).

Elementaranalyse bei 40°C getrocknet (mit einem Kristallwasser):

(C ₃ H ₆ N ₂ O ₃ x H ₂ O) 179,1 g / mol Ber.	C 26,82	H 5,06	N 23,46
Gef.	C 27,50	H 4,62	N 23,54

Elementaranalyse bei 90°C getrocknet (ohne Kristallwasser):

(C ₄ H ₇ N ₃ O ₄) 161,1 g / mol Ber.	C 30,98	H 4,55	N 27,10
Gef.	C 30,10	H 4,14	N 25,42

Methoxycarbonyltriuret (111)**Darstellung:**

Zu 31,8 g (0,37 mol) Biuret in 70 ml abs. THF werden unter Eisbadkühlung 32 g (0,32 mol) Methoxycarbonylisocyanat getropft. Es wird bis auf 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Nach Abkühlen wird das THF im Vakuum abdestilliert. Es wird mit Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute:**45,26 g****69 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 263°C (Zersetzung); weißes Pulver.

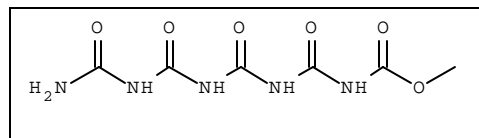
IR: ν (cm⁻¹) = 3394 (N-H -Valenzschwingung); 3289 / 3248 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2969 (C-H-Valenzschwingung); 1748 / 1739 (C=O-Valenzschwingungen vermutlich beeinflusst über Wasserstoffbrücken); 1708, 1684 (C=O-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,80 / 10,41 / 9,74 (3 s; je 1H, CO-NH-CO); 7,37 / 7,08 (2 s; je 1H, NH₂); 3,73 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,2 / 152,8 / 151,2 / 150,0 (4 s; je 1C, C=O); 52,9 (q, 1C, OCH₃).

MS: m/z = 323 (M+1).

(C ₅ H ₈ N ₄ O ₅)	204,1 g / mol	Ber.	C 29,42	H 3,95	N 27,45
		Gef.	C 29,60	H 3,74	N 26,69

Methoxycarbonyltetrauret (113)**Darstellung:**

Zu 17,1 g (0,228 mol) Methylcarbamate, gelöst in 150 ml abs. THF, werden unter Eisbad/Kochsalzkühlung bei -10°C / 25,6 g (0,229 mol) Carbonyldiisocyanat getropft und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wird auf RT erwärmt, bevor 13,72 g (0,229 mol) Harnstoff zugegeben werden. Nach 24 h wird mit Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute:**54,12 g****96 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 265°C (Zersetzung); sehr schwer lösliches weißes Pulver (auch in DMSO).

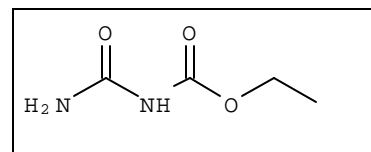
IR: ν (cm^{-1}) = 3349 (N-H -Valenzschwingung); 3219 / 3162 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2964 (C-H-Valenzschwingung); 1738 (C=O-Valenzschwingungen vermutlich beeinflusst über Wasserstoffbrücken), 1687 / 1674 (C=O-Valenzschwingungen).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,83 (s; 1H, CO-NH-CO); 10,71 (s; 2H, CO-NH-CO); 9,52 (s; H, CO-NH-CO); 7,29 / 6,91 (2s; je 1H, NH $_2$); 3,67 (s; je 3H, CH $_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 153,1 / 152,5 / 151,0 / 149,7 / 148,7 (5s; je 1C, CO); 52,5 (q; 1C, OCH $_3$).

MS: m/z = 248 (M+1).

(C $_6$ H $_9$ N $_5$ O $_6$)	247,16 g/mol	Ber.	C 29,16	H 3,67	N 28,33
		Gef.	C 29,72	H 3,52	N 28,0

Ethoxycarbonylharnstoff (71)**Darstellung:**

1) Es wird bei -50°C Ammoniak im Überschuß (ca. 17 g) vorgelegt (Kühler mit großem Durchgang, gekühlt mit Aceton / Trockeneis). Dann wird sehr langsam 25,0 g (0,217 mol) Ethoxycarbonylisocyanat, gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird im Vakuum das Tetrahydrofuran abrotiert und das Produkt (Rückstand) getrocknet.

Ausbeute: **28,4 g** **99 %**

2) 150 g (2,5 mol) Harnstoff werden im Vakuum getrocknet. Nach Zugabe von 150 ml Diethylcarbonat wird auf 80°C erwärmt und innerhalb einer 1/2 h 108,5 g (1 mol) Chlorameisensäureethylester zugetropft. Das Diethylcarbonat wird abdekantiert und das Produkt in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: **73,1 g** **55 %**

Charakterisierung:

Schmp.: 195°C; weißes Pulver.

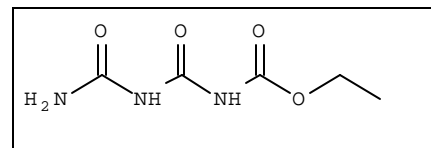
IR: ν (cm^{-1}) = 3397 (N-H₂-Valenzschwingung); 3220 / 3139 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2983, 2919 (C-H-Valenzschwingung); 1734 / 1699 (C=O-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,78 (s; 1H, CO-NH-CO); 7,24 / 7,09 (s; je 1H, NH₂); 4,10 (q; 6Hz, 2H, OCH₂CH₃); 1,17 (t; 6Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 154,5 / 153,6 (s; je 1C, CO); 61,1 (t; 1C, OCH₂CH₃); 14,2 (q; 1C, CH₂CH₃).

MS (EI 70ev.): m/z = 132 (20 %, M); 88 (22 %, M-CO-CH₂); 44 (100 %, CO₂).

(C ₄ H ₈ N ₂ O ₃)	132,1 g / mol	Ber.	C 36,36	H 6,10	N 21,20
		Gef.	C 36,61	H 5,79	N 21,01

Ethoxycarbonylbiuret (90)**Darstellung:**

60 g (1 mol) Harnstoff wird in 200 ml abs. THF aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung tropft man 115,0 g (1 mol) Ethoxycarbonylisocyanat in 200 ml abs. THF hinzu. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Produkt getrocknet. (Es kann aus Wasser umkristallisiert werden.)

Ausbeute:**171.4 g****98%****Charakterisierung:**

Schmp.: 189°C; weißes Pulver.

Ir: ν (cm⁻¹) = 3393 (N-H₂-Valenzschwingung); 3288 / 3226 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2998, 2983, 2939 (C-H-Valenzschwingung); 1739 / 1685 (C=O-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,67 / 9,50 (2 s; je 1H, CO-NH-CO); 7,32 (s; 2H, NH₂); 4,13 (q; 3H, CH₂); 1,21 (t; 3H, CH₃).

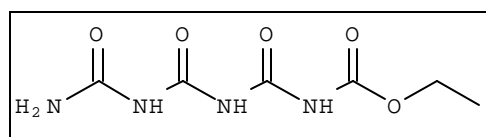
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,4 / 153,2 / 151,3 (3 s; je 1C, CO); 62,0 (t; 1C, CH₂); 14,1 (q; 1C, OCH₃).

MS: m/z = 351 (2M+1); 176 (M+1).

(C₅H₉N₃O₄) 175,1 g/mol

Ber. C 34,29 H 5,18 N 23,99

Gef. C 34,45 H 4,95 N 23,60

Ethoxycarbonyltriuret (112)**Darstellung:**

Zu 51,5 g (0,5 mol) Biuret in 100 ml abs. THF werden unter Eisbadkühlung 44 g (0,5 mol) Ethoxycarbonylisocyanat getropft. Es wird bis auf 60° C erwärmt und bei dieser Temperatur 2

h gerührt. Nach dem Abkühlen wird das THF im Vakuum abdestilliert. Es wird mit Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: **86.9 g** **91 %**

Charakterisierung:

Schmp.: 248° C; weißes Pulver.

Ir: ν (cm⁻¹) = 3380 (NH₂ -Valenzschwingung); 3297 / 3227 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2987 (C-H-Valenzschwingung); 1711 / 1681, (C=O-Valenzschwingungen [Amid / Amid - Ester]).

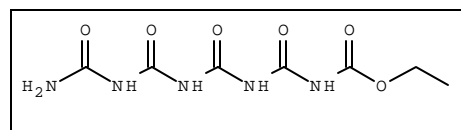
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,74 / 10,37 / 9.72 (je 3s; je 1H, CO-NH-CO); 7,36 / 7,08 (je 2s; 4H, CO-NH₂); 4,19 (q; 6Hz, 2H, O-CH₂-CH₃); 1,21 (t; 6Hz, 3H, CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,2 / 152,7 / 151,3 / 150,3 (4s; je 1C, C=O); 62,1 (t; 1C, OCH₂CH₃); 14,0 (q; 1C, CH₂CH₃).

MS: m/z = 437 (2M+1); 219 (M+1).

(C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₅)	218,2 g / mol	Ber.	C 33,03	H 4,62	N 25,68
		Gef.	C 33,50	H 4,49	N 25,22

Ethoxycarbonyltetrauret (114)



Darstellung:

Zu 7,4 g (0,1 mol) Urethan, gelöst in 150 ml abs. THF, werden unter Eisbad/Kochsalzkühlung bei -10°C 11,2 g (0,1 mol) Carbonyldiisocyanat getropft und 2h bei dieser Temperatur gerührt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, bevor 6 g (0,1 mol) Harnstoff zugegeben werden. Nach 24 h wird mit Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: **22,1 g** **90 %**

Charakterisierung:

Schmp.: 265°C (Zersetzung); weißes Pulver.

Ir: ν (cm⁻¹) = 3362 (NH₂-Valenzschwingung); 3219 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2982 (C-H-Valenzschwingung); 1769 / 1682 (C=O-Valenzschwingungen).

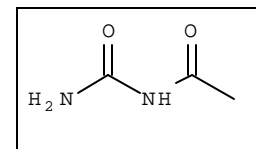
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,81 / 9,54 (2 s; je 1H, CO-NH-CO); 10,67 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,33 / 6,88 (2 s; je 1H, NH₂); 4,16 (s; 6Hz, 2H, CH₂); 1,22 (s; 6Hz, 3H, CH₃). **¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) 153,8 / 152,9 / 151,4 / 149,6 / 149,3 (5 s, je 1C, CO); 62,1 (t; 1C, OCH₂CH₃); 14,1 (q; 1C, CH₃).

MS: m/z = 262 (M+1).

(C ₇ H ₁₁ N ₅ O ₆)	261.19 g/mol	Ber.	C 32,19	H 4,21	N 26,81
		Gef.	C 33,46	H 4,13	N 25,93

8.6 Harnstoffderivate

Acetylharnstoff (61)



Darstellung:

60 g (1 mol) Harnstoff werden in 200 ml Essigsäure gelöst. Dann werden 102,0 g (1 mol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach Versetzen mit 5 ml konz. Schwefelsäure wird erwärmt. Da die Reaktion heftig einsetzt, muß wegen der Heftigkeit gekühlt werden. Die Essigsäure wird im Vakuum abgezogen, bevor in Wasser umkristallisiert wird und das Produkt getrocknet wird.

Ausbeute:

86,7 g

85 %

Charakterisierung:

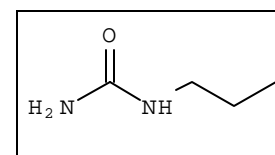
Schmp.: 218°C; ¹⁶⁵Lit. 217-218, weißes Pulver

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,11 (s; H, CO-NH-CO); 7,78 / 7,17 (s; H, CO-NH₂); 2,00 (s; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 172,3 (s; 1C, CO-Ester); 154,2 (s; 1C, CO-Amid); 23,7 (s; C, CH₃).

MS: m/z = 103 (M+1)

Propylharnstoff (57)



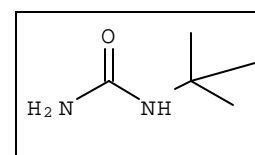
Darstellung:

85 g (1,44 mol) Propylamin werden in 300 ml Wasser gelöst. Dann werden 209 g HCl (25-%ig) unter Eisbadkühlung zugetropft. Nach Zugabe von 120 g (1,362 mol) KOCN wurde zum Sieden erwärmt, 10 min am Rückfluß gekocht und anschließend i. V. zur Trockene eingengt. Nach Zugabe von 700 ml Ethanol wird 30 min aufgekocht, vom KCl abfiltriert, 500 ml Ethanol abdestilliert und bei 2°C auskristallisiert.

Ausbeute:

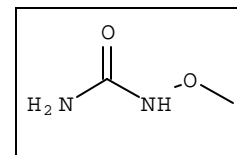
81 g

58 %

Charakterisierung:**Schmp.:** 103°C; weißes Pulver, sublimierbar.**¹H-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5,93 (t; 5Hz, 1H, CO-NH-CO); 5,34 (s; 2H, CO-NH₂); 2,87 (tt, 6Hz/5Hz; 2H, N-CH₂-CH₂); 1,33 (m; 3H, CH₂-CH₃); 0,81 (t, 7Hz; 3H, CH₂-CH₃).**¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 158,8 (s; 1C, C=O); 41,0 (1C, NH-CH₂CH₂); 23,2 (t; 1C, CH₂-CH₂-CH₂); 11,4 (q; 1C, CH₂CH₃).**MS:** m/z = 205 (2M+1); 103 (M+1).**tert-Butylharnstoff (59)****Darstellung:**

139,2 g (1,904 mol) tert-Butylamin werden in 300 ml Wasser gelöst. Dann werden 187,6 g (1,91 mol) konz. HCl (37 %ig) unter Eisbadkühlung zugetropft. Nach Zugabe von 167,8 g (2,07 mol) KOCN wurde kurz aufgeköcht. Das ausgefallene weiße Produkt wird abgesaugt, mit 400 ml Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**198 g****90 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 185° C; weißes Pulver.**¹H-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5,8 (s; 1H, CO-NH-C); 5,2 (s; 2H, CO-NH₂); 1,2 (s; 9H, -CH₃).**¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 158,3 (s; 1C, NH₂-CO-NH); 48,9 (s; 1C, -NH-C-(CH₃)); 29,3 (q; 3C, -CH₃).**MS:** m/z = 349 (3M+1); 233 (2M+1); 117 (M+1).

Methoxyharnstoff (58)**Darstellung:**

Der 10%ige freie HCl Anteil (0,45 mol) von 169,5 g (25%ige) N-Methoxyammoniumchloridlösung (0,507 mol) wird mit 25,2 g (0,45 mol) KOH gelöst in 100 ml Wasser neutralisiert. Dann werden 48,6 g Kaliumcyanat zugegeben und 100 ml Wasser bei Normaldruck abdestilliert. Es wird unter Vakuum das Lösungsmittel abgezogen, mit 400 ml Ethanol aufgefüllt, 30 min aufgekocht, abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand über KOH getrocknet.

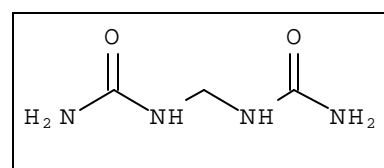
Ausbeute:**44,6 g****95 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 74° C; farblose Kristalle.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,0 (s; 1H, CO-NH-O); 6,4 (s; 2H, CO-NH₂); 3,5 (s; 3H, O-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 160,9 (s; 1C, NH₂-CO-NH); 63,5 (q; 1C, OCH₃).

MS: m/z = 181 (2M+1); 91 (M+1).

(C ₂ H ₆ N ₂ O ₂) 90,1 g/mol	Ber.	C 26,67	H 6,71	N 31,10
	Gef.	C 26,36	H 6,02	N 30,71

Methylendiharnstoff (75)**Darstellung:**

80 g (1,33 mol) Harnstoff werden in 400 ml Methanol bei 60°C gelöst. Nach Zugabe von 20 g (entspricht 0,66 mol Formaldehyd) Paraformaldehyd erhält man eine weiße Suspension, die durch Zugabe von 0,45 g KOH gelöst in 5 ml Methanol schnell verschwindet. Die klare Lösung wird auf 35°C abgekühlt und mit 2 g Schwefelsäure gelöst in 20 ml Methanol versetzt. Nach 8

h Rühren bei 35-38°C wird die Kristallmasse abgesaugt und mit Methanol neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

79,9 g

92 %

Charakterisierung:

Schmp.: 227°C; weißes Pulver.

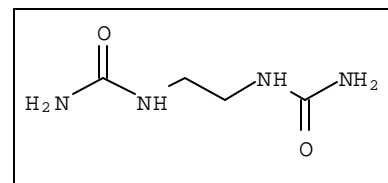
IR: ν (cm^{-1}) = 3449 (NH_2 -Valenzschwingung); 3337 / 3105 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2959 (C-H-Valenzschwingung); 1654 / 1604 / 1559 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 6,48 (s; 2H, CO-NH-CH $_2$); 5,49 (s; 4H, CO-NH $_2$); 4.16 (s; 4H, N-CH $_2$ -N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 159,1 (s; 2C, NH-CO-NH $_2$); 45,7 (t; 1C, NH-CH $_2$ -NH). **MS:** m/z = 133 (M+1).

(C $_3$ H $_8$ N $_4$ O $_2$)	132,1 g / mol	Ber.	C 27,27	H 6,10	N 42,40
		Gef.	C 26,40	H 5,78	N 41,55

1,2 Ethylendiharnstoff (49)



Darstellung:

180 g (3 mol) Harnstoff und 90 g (1,5 mol) Ethylendiamin werden in 300 ml Wasser 12 h unter Rückfluß gekocht. Dabei spaltet sich Ammoniak ab. Nach Abkühlen wird das Kristallisat mit heißem Ethanol digeriert und getrocknet.

Ausbeute:

161,8 g

74 %

Charakterisierung:

Schmp.: 202°C; weißes Pulver.

IR: ν (cm^{-1}) = 3431 (NH_2 -Valenzschwingung); 3341 / 3211 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2973 / 2941 / 2861 (C-H-Valenzschwingung); 1645 / 1595 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 5,96 (s; 2H, CO-NH-CH₂); 5,50 (s; 4H, CO-NH₂); 2,96 (s; 4H, NH-CH₂-CH₂).

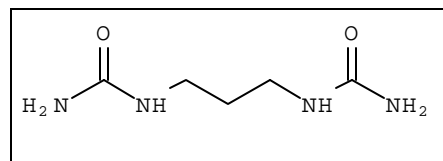
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 159,2 (s; 2C, NH-CO-NH₂); 40,0 (s; 2C, NH-CH₂-CH₂)

[unter DMSO Signal].

MS: m/z = 147 (M+1).

(C ₄ H ₁₀ N ₄ O ₂)	146,2 g/mol	Ber.	C 32,87	H 6,90	N 38,33
		Gef.	C 33,17	H 6,59	N 37,82

1,3-Trimethyldiharnstoff (50)



Darstellung:

74 g (1 mol) 1,3-Diaminopropan werden in 300 ml Wasser gelöst. Dann werden 300 g (2,05 mol) HCl (25 %ig) unter Eisbadkühlung zugetropft. Nach Zugabe von 162 g (2 mol) KOCN wurde kurz aufgekocht. Nach Abkühlen wird das ausgefallene weiße Produkt abgesaugt, 2 x mit je 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 122,4 g 76,5 %

Charakterisierung:

Schmp.: 186° C; weißes Pulver.

IR: ν (cm^{-1}) = 3440 (NH_2 -Valenzschwingung); 3342 / 3209 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2964 / 2948 / 2931 / 2885 (C-H-Valenzschwingung); 1647 / 1596 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

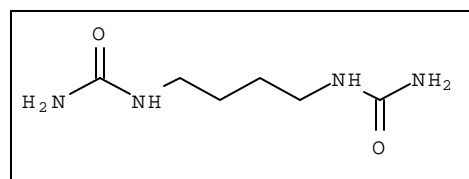
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 5,96 (s; 5Hz, 2H, CO-NH-CH₂); 5,50 (s; 4H, CO-NH₂); 2,96 (t; 5Hz/6Hz, 4H, NH-CH₂-CH₂); 2,96 (tt, 6Hz/6Hz; 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 158,9 (s; 2C, NH-CO-NH₂); 36,8 (t; 2C, NH-CH₂-NH); 31,0 (t; 1C, CH₂-CH₂-CH₂).

MS: m/z = 161 ([M+1]⁺).

(C ₅ H ₁₂ N ₄ O ₂)	160,2 g / mol	Ber.	C 37,49	H 7,56	N 34,98
		Gef.	C 37,74	H 7,15	N 34,60

1,4-Tetramethyldiharnstoff (51)



Darstellung:

85,4 g (0,98 mol) 1,4-Diaminobutan werden in 300 ml Wasser gelöst. Dann werden 300 g (2,05 mol) HCl (25 %ig) unter Eisbadkühlung zugetropft. Nach Zugabe von 162 g (2 mol) KOCN wird kurz aufgekocht. Nach Abkühlen saugt man das ausgefallene weiße Produkt ab, wäscht 2 x mit 200 ml Wasser und trocknet.

Ausbeute:

159,6 g

90 %

Charakterisierung:

Schmp.: 227°C; weißes Pulver, auch schlecht löslich in DMSO.

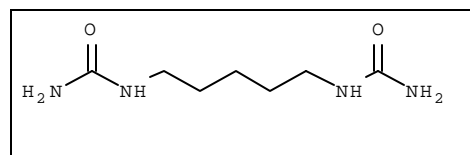
IR: ν (cm⁻¹) = 3399 (NH₂ -Valenzschwingung); 3345 / 3198 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2961 / 2939 / 2913 / 2873 (C-H-Valenzschwingung); 1651 / 1598 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

^1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 5,94 (t, 5Hz; 2H, CO-NH-CO); 5,35 (s; 4H, CO-NH₂), 2,90 (d, 5Hz; 4H, NH-CH₂-CH₂); 1,32 (s; 4H, CH₂-CH₂-CH₂).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 159,0 (s; 2C, CO); 39,1 (t; 2C, NH-CH₂CH₂[unter DMSO]); 27,7 (t; 2C, CH₂-CH₂-CH₂).

MS: m/z = 175 (M+1).

(C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂)	174,2 g / mol	Ber.	C 41,37	H 8,11	N 32,16
		Gef.	C 41,41	H 7,64	N 33,45

1,5 Pentamethyldiharnstoff (52)**Darstellung:**

85,4 g (0,414 mol) 1,5-Diaminopentan werden in 300 ml Wasser gelöst. Dann werden 121,5 g (0,83 mol) HCl (25 %ig) unter Eisbadkühlung zugetropft. Nach Zugabe von 67 g (0,83 mol) KOCN wurde kurz aufgeköcht. Nach Abkühlen wird das ausgefallene weiße Produkt abgesaugt, 2 x mit 200 ml Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**65,9 g****88 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 221°C ; weißes Pulver.

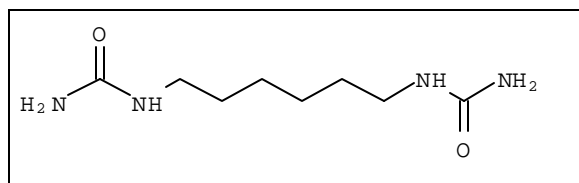
IR: ν (cm⁻¹) = 3388 (NH₂ -Valenzschwingung); 3200 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2939 / 2912 / 2873 (C-H-Valenzschwingung); 1662 / 1631 / 1605 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5,89 (t, 5Hz; 2H, CO-NH-CO); 5,34 (s; 4H, CO-NH₂), 2,91 (dt, 5Hz/6Hz; 4H, NH-CH₂-CH₂); 1,31 (m; 4H, CH₂-CH₂-CH₂); 1,21 (m; 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 158,8 (s; 2C, C=O); 39,0 (t; 1C, NH-CH₂CH₂[unter DMSO]); 29,8 (t, 2C, CH₂-CH₂-CH₂); 23,8 (t; 2C, CH₂-CH₂-CH₂).

MS: m/z = 189 (M+1).

(C ₇ H ₁₆ N ₄ O ₂)	188,2 g / mol	Ber.	C 44,66	H 8,57	N 29,76
		Gef.	C 44,62	H 8,24	N 29,05

1,6 Hexamethyldiharnstoff (53)**Darstellung:**

84,3 g (0,73 mol) 1,6-Diaminohexan werden in 300 ml Wasser gelöst. Dann werden 213 g (1,46 mol) HCl (25 %ig) unter Eisbadkühlung zugetropft. Nach Zugabe von 118,3 g (0,83 mol) KOCN wird 10 min aufgekocht. Nach Abkühlen wird das ausgefallene weiße Produkt abgesaugt, 2 x mit 200 ml Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**136,5 g****93 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 202° C; weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3431 (NH₂ -Valenzschwingung); 3345 / 3209 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2935 / 2859 / 2859 (C-H-Valenzschwingung); 1649 / 1599 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5,95 (t, 5Hz; 2H, CO-NH-CO); 5,36 (s; 4H, CO-NH₂); 2,91 (tt, 6Hz/5Hz; 4H, N-CH₂-CH₂); 1,30 / 1,20 (2m; je 4H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 158,9 (s; 2C, C=O); 39,17 (t; 2C, NH-CH₂CH₂ [unter DMSO]); 30,1 / 26,2 (t; je 2C, CH₂-CH₂-CH₂).

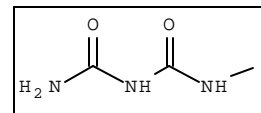
MS: m/z = 161 (M+1).

(C ₈ H ₁₈ N ₄ O ₂)	202,3 g/mol	Ber.	C 47,50	H 8,98	N 27,70
		Gef.	C 47,85	H 8,44	N 29,88

8.7 Biuretderivate

Die Schmelzpunkte einiger Werte werden in Literatur 1¹⁶⁶ (Lit1) bzw. mit Literatur 2¹⁶⁷ (Lit2) verglichen.

Methylbiuret (96)



Darstellung:

74,06 g (0,5 mol) Nitrobiuret wird 100 ml Ethanol aufgeschlämmt. Dann leitet man Methylamin im Überschuß ein. Nach kurzer Zeit hat sich der Nitrobiuret gelöst. Nach 1 h Nachrühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das entstandene Produkt kurz geschmolzen (Gasentwicklung). Die Schmelze wird in Wasser umkristallisiert.

Ausbeute:

75,5 g

61 %

Charakterisierung:

Schmp.: 175°C (Lit 1: 167-168°C, Lit 2: 190-191°C) ;weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3419 / 3392 (NH₂ -Valenzschwingung); 3311 / 3286 / 3244 / 3185 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 3023 / 2884 / 2806 (C-H-Valenzschwingung); 1683 / 1604 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,59 (s; 1H, NH-CO-NH); 7,36 (s; 1H, CO-NH-CH₃); 6,69 (s; 2H, CO-NH₂); 2,63 (s; 3H, CH₃).

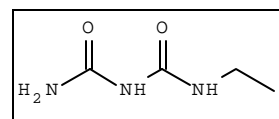
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 159,6 / 155,7 (2s; je 1C, C=O); 24,7 (q; 1C, C-CH₃).

MS: m/z = 118 (M+1).

(C₃H₇N₃O₂) g / mol

Ber. C 30,76 H 6,02 N 35,88

Gef. C 31,21 H 5,99 N 35,30

Ethylbiuret (97)**Darstellung:**

74,06 g (0,5 mol) Nitrobiuret wird in 100 ml Ethanol aufgeschlämmt. Dann leitet man Ethylamin im Überschuß ein. Kurze Zeit später hat sich der Nitrobiuret gelöst. Nach 1 h Nachrühren, wird das Lösungsmittel abdestilliert und das entstandene Produkt kurz geschmolzen (Gasentwicklung). Die Schmelze wird in Wasser umkristallisiert.

Ausbeute:**104,4****63 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 154°C (Lit 1: 154°C, Lit 2: 154°C); weißes Pulver.

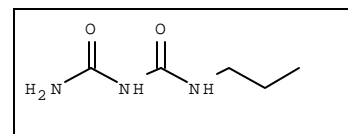
IR: ν (cm⁻¹) = 3418 / 3389 (NH₂ -Valenzschwingung); 3309 / 3244 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 3023 / 2884 / 2806 (C-H-Valenzschwingung); 1683 / 1604 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,50 (s, 5Hz; 1H, CO-NH-CH₂); 7,44 (s; 1H, CO-NH-CO); 6,71 (s; 2H, CO-NH₂), 3.09 (q, 6Hz; 2H, NH-CH₂-CH₂); 1,03 (t, 6Hz; 3H, CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 155,6 / 154.3 (2s; je 1C, C=O); 40,5 (t; 1C, NH-CH₂CH₃); 11,3 (q; 1C, CH₂CH₃).

MS: m/z = 146 (M+1).

(C ₄ H ₉ N ₃ O ₂) 131,1 g / mol	Ber.	C 36,61	H 6,91	N 32,03
	Gef.	C 36.14	H 6.73	N 31.00

Propylbiuret (98)**Darstellung:**

1) 50 g (0,49mol) Propylharnstoff werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril angelöst. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 162,9 g (1,1 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Methylharnstoff gelöst. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 1 h auf 35° C erwärmt. Man gießt das Produkt auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C 30 min erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**104,4****72 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 144°C (Lit 2: 147°C); weißes Pulver.

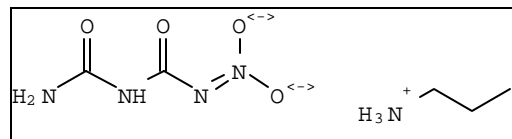
IR: ν (cm⁻¹) = 3396 (NH₂ -Valenzschwingung); 3301 / 3193 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2963 / 2937 / 2878 (C-H-Valenzschwingung); 1716 / 1692 / 1621 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,52 (s, 5Hz; 1H, CO-NH-CH₂); 7,48 (t, 5Hz; 1H, CO-NH-CH₂); 6,71 (s; 2H, CO-NH₂), 3,03 (tt, 6Hz/5Hz; 2H, O-CH₂-CH₂); 1,40 (m; 2H, CH₂-CH₂-CH₃); 0,81 (t, 6Hz; 3H, CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 155,6 / 154,5 (2s; je 1C, C=O); 40,5 (t; 1C, NH-CH₂CH₂); 22,7 (t; 1C, CH₂-CH₂-CH₂); 11,3 (q; 1C, CH₂CH₃).

MS: m/z = 146 (M+1).

(C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₂)	145,2 g / mol	Ber.	C 41,37	H 7,64	N 28,95
		Gef.	C 41,78	H 7,24	N 28,42

Nitrobiuretpropylamin (101)**Darstellung:**

14,8 g (0,1 mol) Nitrobiuret wird in 100 ml Ethanol aufgeschlämmt. Dann gibt man unter Eisbadkühlung 11,8 g (0,2 mol) Propylamin im Überschuß ein. Das Produkt wird in Wasser aufgenommen und mit Aceton überschichtet. Innerhalb von 2 Tagen bilden sich Kristalle aus.

Ausbeute:**13,2 g****64 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 135°C; weißes Pulver.

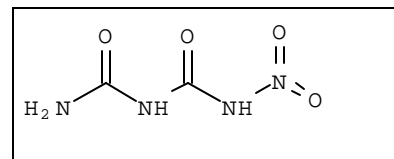
IR: ν (cm⁻¹) = 3426 (H₃N⁺ - Valenzschwingung); 3316 (N-H₂ -Valenzschwingung); 3129 / 3073 / 3047 (NH in der Amid-Valenz-schwingung); 1707, 1668, (C=O-Valenzschwingun-gen); 1589 / 1517 (N=O Valenzschwingung).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,12 (s; 1H, CO-NH-CO); 7,95 / 6,87 (2s; je 1H, CO-NH₂); 7,65 (s; 3H, CH₂-NH₃⁺), 2,76 (t, 6Hz; 2H, O-CH₂-CH₂); 1,54 (m; 2H, CH₂-CH₂-CH₃); 0,86 (t, 6Hz; 3H, CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 159,6 / 155,7 (2s; je 1C, CO); 40,7 (t; 1C, NH-CH₂CH₂); 20,5 (t; 1C, CH₂-CH₂-CH₂); 10,9 (q; 1C, CH₂CH₃).

MS: m/z = 146 (M+1).

(C ₅ H ₁₃ N ₅ O ₄) 207,19 g / mol	Ber.	C 28,99	H 6,32	N 33,80
	Gef.	C 29,59	H 6,33	N 33,92

1-Nitrobiuret (91)**Darstellung:**

46,35 g (0,45 mol) wasserfreier Biuret (getrocknet im Vakuum bei 90°C) wird in einem Zeitraum von 2 h in frisch hergestellte Lösung von 43,8 g (0,45 mol) 65 %-iger Salpetersäure gelöst in 170 g konz. Schwefelsäure eingetragen (der Biuret löst sich langsam auf). Die Lösung wird auf 500 ml gekühlten Ethanol gegossen, das Produkt abgesaugt, mit 200 ml Ethanol, dann mit 100 ml Wasser und zum Trocknen mit 300 ml Aceton gewaschen.

Ausbeute:**62,0 g****93 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 183°C (Zersetzung) (Lit 2: 186°C), weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3396 (NH₂ -Valenzschwingung); 3301 / 3193 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2963 / 2937 / 2878 (C-H-Valenzschwingung); 1716 / 1692 / 1621 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,48 (s, 1H, CO-NH-CO); 8,58 (breites s, 1H, CO-NH-NO₂); 7,38 / 7,08 (2s, 1H, CO-NH₂).

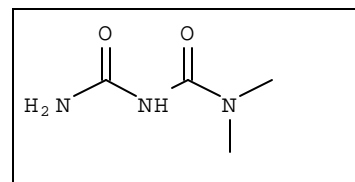
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,1 / 148,3 (2s, 1C, N-CO-N).

MS ((FAB): m/z = 148 (M).

(C₂H₄N₄O₄) 148,1 g / mol

Berechnet: C 16,22 H 2,72 N 37,84

Gefunden: C 17,08 H 2,57 N 36,22

1,1-Dimethylbiuret (81)**Darstellung:**

30 g (0,34 mol) Dimethylharnstoff wird bei 80°C im Vakuum 1 h getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 49,5 g (0,35 mol)

Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe von der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Dimethylbiuret gelöst. Die Zugabezeit beträgt 30 min. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Man gießt das Produkt auf ca 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C 30 min erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Dann wird mit 30 g Ammoniumcarbonat versetzt. Das Produkt fällt nach einiger Zeit als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: **40,7 g** **61 %**

Charakterisierung:

Schmp.: 141°C, weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3363 (N-H₂ -Valenzschwingung); 3266 / 3207 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2946 (C-H-Valenzschwingung); 1699, 1670, (C=O-Valenzschwingungen).

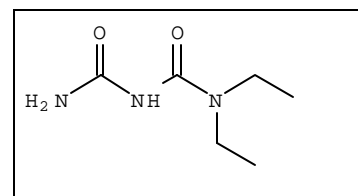
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,64 (s, 1H, CO-NH-CO); 7,96 / 6,86 (2s, 1H, CO-NH₂); 2,87 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 155,5 / 155,2 (2s, 1C, N-CO-N); 36,1 (2q, je 1C, CH₃).

MS: m/z =262 (2M+1); 132 (M+1).

(C ₄ H ₉ N ₃ O ₂) 131,1 g / mol	Ber.	36,61 C	6,91 H	32,03 N
	Gef.	35.85 C	6,84 H	33,05 N

1,1-Diethylbiuret (82)



Darstellung:

34,2 g (0,3 mol) Diethylharnstoff wird bei 80°C im Vakuum 1 h getrocknet. Dann schlämmt man mit 100 ml abs. Acetonitril auf. Es wird auf -10°C gekühlt, bevor man langsam 43,9 g

(0,31 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe von der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Diethylbiuret gelöst (die Zugabezeit beträgt 20 min.). Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stengelassen. Man gießt das Produkt auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C 30 min erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Dann wird mit 30 g Ammoniumcarbonat versetzt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

43,5 g

91 %

Charakterisierung:

Schmp.: 149°C , weißes Pulver.

IR: ν (cm^{-1}) = 3349 (N-H_2 -Valenzschwingung); 3219 (NH in der Amid-Valenz-schwingung); 2983 / 2931 / 2875 / 2819 (C-H-Valenzschwingung); 1694, 1664, (C=O-Valenzschwingungen).

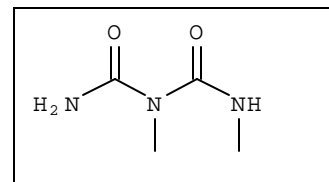
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 8,55 (s, 1H, CO-NH-CO); 8,07 / 6,85 (2s, 1H, CO-NH $_2$); 3,28 (q, 6Hz; 4H, CH_2); (t, 6Hz; 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 155.3 / 154.2 (2 s, je 1C, CO); 40,6 (t, 1C, CH_2); 13,5 (q, 1C, CH_3).

MS: m/z = 319 (2M+1), 160 (M+1).

($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$)	159,2 g / mol	C 45,27	H 8,23	N 26,40
		C 45,42	H 7,83	N 26,50

1,3-Dimethylbiuret



Darstellung:

31,13 g (0,305 mol) N,N'-Dimethylharnstoff wird bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C , bevor man langsam 93,9 g (0,65 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C

zutropft. Nach Zugabe von der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Dimethylharnstoff gelöst. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stengelassen. Man gießt das Produkt auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Dabei bildet sich eine klare Lösung. Es wird auf 75°C 30 min erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

31,2 g

64 %

Charakterisierung:

Schmp.: 141°C, weißes Pulver.

IR: ν (cm^{-1}) = 3371 (N-H₂ -Valenzschwingung); 3210 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2942 / 2908 / 2803 (C-H-Valenzschwingung); 1706 / 1666 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

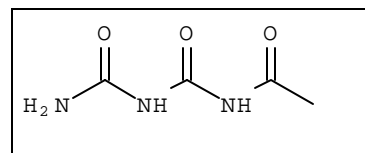
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,29 (s, 2H, CO-NH-CO); 7,23 (s, 2H, CO-NH₂); 3,00 / 2,72 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 157,3 / 156,6 (2s, 1C, N-CO-N); 30,2 / 26,9 (2q, je 1C, CH₃).

MS (EI 60ev): m/z = 263 (2M+1); 132 (M+1).

(C ₄ H ₉ N ₃ O ₂) 131,1 g / mol	Ber.	C 36,61	H 6,91	N 32,03
	Gef.	C 35,98	H 7,00	N 32,51

N-Acetylbiuret



Darstellung:

51,5 g (0,50 mol) Acetylharnstoff wird bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 93,9 g (0,65 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe von der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Ethylharnstoff gelöst. Die

Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stengelassen. Man gießt das Produkt auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C 30 min erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

56,3 g

77 %

Charakterisierung:

Schmp.: 195°C, weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3437 / 3393 (N-H₂ -Valenzschwingung); 3211 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2939 (C-H-Valenzschwingung); 1729 / 1692 / 1657 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,68 (s; 1H, CO-NH-CO-CH₃); 10,05 (s; 1H, CO-NH-CO-NH₂); 7,37 (s; 2H, CO-NH-CO-CH₃); 2,10 (s; 3H CO-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 173,1 (s; 2C, C=O-CH₃); 152,9 / 151,9 (2s, je 1C, C=O); 24,0 (q, 1C, CH₃).

MS: m/z = 146 (M+1).

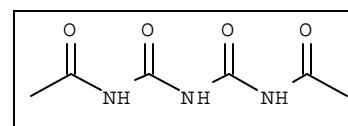
Elementaranalyse:

(C₄H₇N₃O₃) 145,1 g/mol

Berechnet: C = 33,11 %, H = 4,86 %, N = 28,96 %.

Gefunden: C.= 32,72 %, H = 4,68 %, N = 29,49 %.

Bis N, N''-Diacetylbiuret



Darstellung:

51,5 g (0,5 mol) Biuret wird zu 163 g (1,5 mol) Essigsäureanhydrid gegeben. Man erwärmt auf 80°C. Dann wird 1 ml einer 65 %-igen SO₃ Lösung in Schwefelsäure als Katalysator hinzugegeben und 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt fällt als weißer Nie-

erschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

93,0 g

99 %

Charakterisierung:

Schmp.: 203°C , weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3207 / 3157 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 3037 (C-H-Valenzschwingung); 1783 / 1720 (C=O-Amid- und Ester-Valenzschwingungen); 1514 / 1472.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 11,58 (s; 1H, CO-NH-CO); 10,74 (s; 2H, CO-NH-CO-CH₃); 2,09 (s; 6H CO-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 172,0 (s; 2C, CO-CH₃); 149,4 (s, 2C, CO); 24,1 (q, 1C, CH₃).

MS: m/z = 188 (M+1).

(C₆H₉N₃O₄) 187,2 g/mol

C = 38,51

H = 4,85

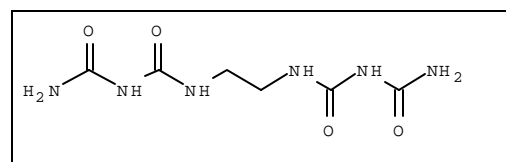
N = 22,45

C.= 38,86

H = 4,77

N = 22,20

1,2 Ethylendibiuret (85)



Darstellung:

42,8 g (0,293 mol) Ethylendiharnstoff werden bei -5° C in 150 ml Acetonitril aufgeschlämmt und anschließend mit 82,96 g (0,586 mol) Chlorsulfonylisocyanat langsam bei dieser Temperatur versetzt. Nach Entfernen der Kühlung erhält man schnell eine feste weiße Emulsion. Es wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die feste Masse wird vorsichtig auf 400 g Eis gegeben. Es wird auf 70°C 30 min erwärmt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

60,87 g

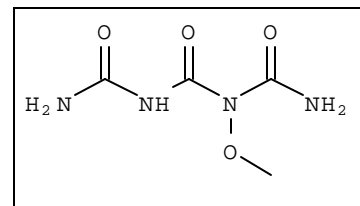
90 %

Charakterisierung:**Schmp.:** 241° C; weißes Pulver**¹H-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,60 / 7,54 (2s; 2H, CO-NH-CH₂); 6,76 (s; 4H, CO-NH₂); 3,16 (s; 4H, N-CH₂-N).**¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 155,4 / 154,6 (2s; je 2C, N-CO-N); 38,8 (s; 2C, NH-CH₂-CH₂).**MS:** m/z = 233 (M+1).

(C ₆ H ₁₂ N ₆ O ₄)	232.2 g / mol	Ber.	C 31,03	H 5,21	N 36,19
		Gef.	C 30,94	H 4,99	N 34,49

8.8 Triuretderivate

3-Methoxytriuret (116)



Darstellung:

36,0 g (0,4 mol) N-Methoxyharnstoff werden im Vakuum 2 h getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C , bevor man langsam 115,5 g (0,8 mol) 98 %iges Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte N-Methoxyharnstoff gelöst. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stengelassen. Man gießt das Produkt auf ca 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird 30 min auf 75°C erwärmt und dabei das Acetonitril im Vakuum abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

52,8 g

75 %

Charakterisierung:

Schmp.: 179°C (Zersetzung); weißes Pulver

IR: ν (cm^{-1}) = 3465 / 3355 (NH_2 -Valenzschwingung); 3224 / 3165 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2018 / 2083 (N=O-Schwingung); 2947 / 2925 (C-H-Valenzschwingung); 1747 / 1711 / 1677 (C=O-Valenzschwingungen [Amid C=O]).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,44 (s; 1H, CO-NH-CO); 7,70 / 7,35 (2s; 2H, CO-NH $_2$); 3,70 (s; 3H, OCH $_3$).

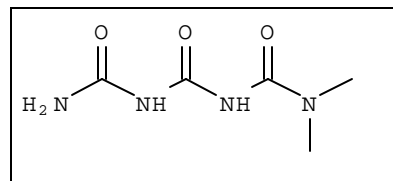
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 155,3 / 152,6 / 150,5 (3s; 1C, N-CO-N); 64,0 (q; 1C, CH $_3$).

MS: m/z = 529 ([3M+1] $^+$); 353 ([2M+1] $^+$); 177 ([M+1] $^+$); 147 ([M-OCH $_3$] $^+$); 134 ([M-CHNO+1] $^+$).

($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$) 176,1 g / mol

Ber. C 27,28 H 4,51 N 31,81

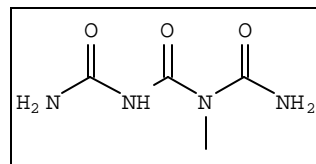
Gef. C 27,99 H 4,42 N 32,84

1,1-Dimethyltriuret (118)**Darstellung:**

33,71 g (0,257 mol) Dimethylbiuret werden bei 80° C im Vakuum 1 h getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 36,45 g (0,257 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich das gesamte Dimethylbiuret gelöst. Die Zugabezeit beträgt 30 min. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stengelassen. Man gießt das Produkt auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird 30 min auf 75°C erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Dann wird mit 30 g Ammoniumcarbonat versetzt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**40,7 g****91 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 184°C; weißes Pulver.**IR:** ν (cm⁻¹) = 3431 (N-H -Valenzschwingung); 3283 / 3185 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2949 (C-H-Valenzschwingung); 1696 / 1646, (C=O-Valenzschwingungen).**¹H-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,52 / 9,60 (2s; je 1H, CO-NH-CO); 7,43 / 7,26 (2s; 1H, CO-NH₂); 2,93 (s; 6H, CH₃).**¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 154,6 / 153,3 / 152,9 (3s; je 1C, C=O); 36,3 (q; 1C, CH₃).**MS:** m/z = 349 (2M+1), 175 (M+1), 158 (M- CH₃+1).

(C ₅ H ₁₀ N ₄ O ₃)	174,2 g / mol	Ber.	C 34,48	H 5,74	N 32,17
		Gef.	C 34,93	H 5,66	N 31,74

3-Methyltriuret (119)**Darstellung:**

31,13 g (0,305 mol) Methylharnstoff werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 93,9 g (0,65 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Methylharnstoff gelöst. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Man gießt das Produkt auf ca 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Das Produkt bildet eine klare Lösung. Es wird 30 min auf 75°C erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**31,2 g****64 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 194°C ; weißes Pulver.

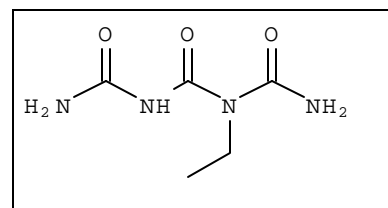
IR: ν (cm⁻¹) = 3409 (N-H₂-Valenzschwingung); 3294 / 3193 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2919 (C-H-Valenzschwingung); 1723 / 1682 (C=O-Valenzschwingungen).

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ (ppm) = 11,43 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,55 / 7,22 (2s; 1H, CO-NH₂); 7,36 (s; 2H, CO-NH₂); 3,10 (s; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 158,1 / 153,8 / 153,3 (3s; 1C, N-CO-N); 30,6 (q; 1C, CH₃).

MS (EI 70 ev): M⁺ = 160 (M-NH₃) = 143 (M-CHNO) = 117 (M-C₂H₂N₂O₂).

(C ₄ H ₈ N ₄ O ₃)	160,1 g / mol	Ber.	C 30,00	H 5,09	N 34,99
		Gef.	C 29,11	H 4,90	N 32,71

3-Ethyltriuret (120)**Darstellung:**

51,5 g (0,70 mol) Ethylharnstoff werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 93,9 g (0,65 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen 3 und -5°C zutropft. Nach Zugabe der Hälfte des Chlorsulfonylisocyanates hat sich der gesamte Ethylharnstoff gelöst. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 4 h bei Raumtemperatur stengelassen. Man gießt das Produkt auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird 30 min auf 75°C erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**56,3 g****46 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 134°C ; weißes Pulver.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ (ppm) = 11,50 (s; 1H, CO-NH-CO); 7,58 / 7,24 (2s; 1H, CO-NH₂); 7,37 (s, 2H, CO-NH₂); 3,68 (q, 6Hz; 2H, CH₂); 1,07 (t, 6Hz; 3H, CH₃).

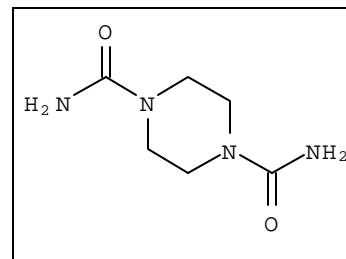
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 157,4 / 153,6 / 153,3 (s; 1C, N-CO-N); 38,1 (t; 1C, CH₂); 13,7 (q; 1C, CH₃).

MS: m/z = 175 (M+1).

(C ₅ H ₁₀ N ₄ O ₃)	174,2 g/mol	Ber.	C 34,48	H 5,79	N 32,17
		Gef.	C 34,94	H 5,54	N 32,48

8.9 sonstige Derivate

N,N'-Dicarbamoylpiperazin (42)



Darstellung:

50 g (0,581 mol) Piperazin und 70 g (1,166 mol) Harnstoff werden in 200 ml Wasser gelöst und bei 130° C Badtemperatur 15 h gekocht. Nach Abkühlen wird das weiße Produkt abgenußt und getrocknet.

Ausbeute:

97,51 g

98 %

Charakterisierung:

Schmp.: 303°C (unter Zersetzung), weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3396 (NH₂-Valenzschwingung); 3277 / 3190 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2902 / 2875 / 2852 (C-H-Valenzschwingung); 1671 / 1596 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

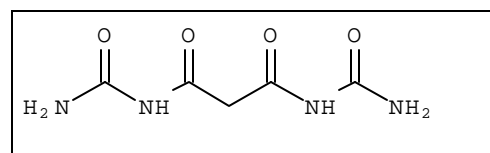
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 6,00 (s; 4H, CO-NH₂); 3,22 (s; 3H, N-CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 158,0 (s; 1C, NH₂-C=O-NH); 43,2 (t; 4C, N-CH₂).

MS: m/z = 173 (M+1).

(C ₆ H ₁₂ N ₄ O ₂)	172,2 g / mol	Ber.	C 41,85	H 7,02	N 32,54
		Gef.	C 42,52	H 6,72	N 32,41

Malondiureid (130)



Darstellung:

31,13 g (0,305 mol) Malondiamid werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 88 g (0,62 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur

zwischen -3 und -10°C zutropft. Nach Zugabe von 1/3 des Chlorsulfonylisocyanates hat sich das gesamte Malonsäurediamid gelöst. Bei Beendigung der Zugabe fällt ein weißes Produkt aus. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man gießt den weißen Kristallbrei auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung / Geruch nach SO₂). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C (20 min) erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und das Produkt getrocknet.

Ausbeute:

51,1 g

89 %

Charakterisierung:

Zersp.: 250°C, weißes Pulver.

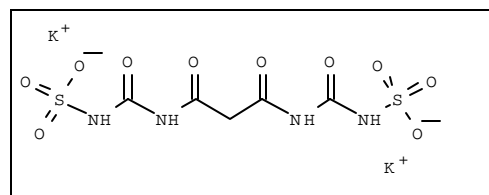
IR: ν (cm⁻¹) = 3396 (NH₂ -Valenzschwingung); 3277 / 3190 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2902 / 2875 / 2852 (C-H-Valenzschwingung); 1671 / 1596 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,3 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,6 / 7,3 (2s; 4H, CO-NH₂), 3,4 (s; 2H, CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 168,3 (s; NH₂-CO-NH); 153,4 (s; 1C, CO-NH-CO-CH₂); 1C, 45,0 (t; 1C, CH₂-[CO]₂-).

MS: m/z = 189 (M+1).

(C ₅ H ₈ N ₄ O ₄)	188,1 g / mol	Ber.	C 31,92	H 4,29	N 29,78
		Gef.	C 31,05	H 3,87	N 27,01

Biskaliummalondiureid (133)**Darstellung:**

51 g (0,5 mol) Malondiamid werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 149 g (1,05 mol) Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen -3 und -10°C zutropft. Nach Zugabe von 1/3 des Chlorsulfonylisocyanates hat sich das gesamte Malonsäurediamid gelöst. Bei Beendigung der Zugabe fällt ein weißes Produkt aus. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man gießt den weißen Kristallbrei auf ca. 2 kg Eis. Hierbei geht das Produkt klar in Lösung (nach Zugabe ist immer noch Eis vorhanden). Nach Zugabe von 138,2 g (1 mol) Kaliumcarbonat als konzentrierte Wasserlösung (CO₂-Entwicklung) fällt das Produkt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag erst mit 0,5 l Wasser und dann 0,5 l Aceton gewaschen und das Produkt getrocknet.

Ausbeute:**157 g****74 %****Charakterisierung:****Zersp.:** 210°C , weißes Pulver.

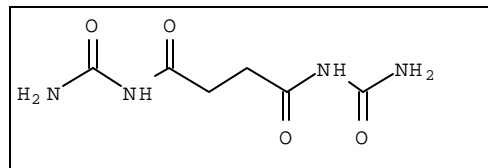
IR: ν (cm⁻¹) = = 3585, 3494 (OH aus Wasser); 3259 (NH₂ -Valenzschwingung); 3010 (C-H-Valenzschwingung); 1716/ 1629 (C=O-Amid-Valenzschwingungen); 1260 (O=S-Valenzschwingung).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,38 (s; 2H, CO-NH-SO₂); 9,89 (s; 2H, CO-NH-CO) 3,57 (s; 2H, CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 169,1 (s; 1C, NH₂-CO-NH); 150,2 (s; 1C, CO-NH-CO-CH₂); 39,6 (t; 1C, CH₂-[CO]₂-)[unter DMSO].

MS: m/z = 425 (M+1); 386 (M-K); 347 (M-2K).

(C ₅ H ₆ K ₂ N ₄ O ₁₀ S ₂) 424,4 g / mol	Ber.	C 14,15	H 1,42	N 13,20
	Gef.	C 13,08	H 1,78	N 11,89

Succindiureid (132)**Darstellung:**

61,6 g (0,305 mol) Succindiamid werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 300 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam das Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen -3 und -10°C zutropft. Bei Beendigung der Zugabe fällt ein weißes Produkt aus. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man gießt den weißen Kristallbrei auf ca. 600 g Eis (starke Wärmeentwicklung / Geruch nach SO₂). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C (20 min) erwärmt. Im Vakuum wird das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und das Produkt getrocknet.

Ausbeute:**56.1 g****91 %****Charakterisierung:****Zersp.:** 225°C, weißes Pulver.

IR: ν (cm⁻¹) = 3396 (NH₂-Valenzschwingung); 3277 / 3190 (NH in der Amid-Valenzschwingung); 2902 / 2875 / 2852 (C-H-Valenzschwingung); 1671 / 1596 (C=O-Amid-Valenzschwingungen).

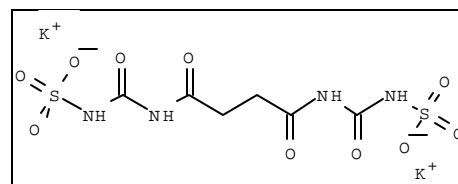
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,3 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,6 / 7,3 (2s; 4H, CO-NH₂), 3,4 (s; 2H, CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 168,3 (s; 1C, CO-NH-CO-CH₂); 153,4 (s; 1C, NH₂-CO-NH); 45,0 (t; 1C, CH₂-[CO]₂).

MS: m/z = 203 (M+1).(C₆H₁₀ N₄O₄) 202,2 g / mol

Ber. C 35,64 H 4,99 N 27,71

Gef. C 34,78 H 4,85 N 26,99

Bis-(N'Kaliumsulfamat)-succindiureid (135)**Darstellung:**

58 g (0,5 mol) Succindiamid werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam 149 g (1,05) mol Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen -3 und -10°C zutropft. Nach Zugabe von 1/3 des Chlorsulfonylisocyanates hat sich das gesamte Diamid gelöst. Bei Beendigung der Zugabe fällt ein weißes Produkt aus. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gießt den weißen Kristallbrei auf ca. 2 kg Eis. Hierbei geht das Produkt klar in Lösung (nach Zugabe ist immer noch Eis vorhanden). Bei Zugabe von 138 g (1 mol) Kaliumcarbonat als konzentrierte Wasserlösung (CO₂-Entwicklung), fällt das Produkt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird erst mit 0,5 l Wasser, dann mit 0,5 l Aceton gewaschen und das Produkt getrocknet.

Ausbeute:**136 g****62 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 250°C, weißes Pulver.

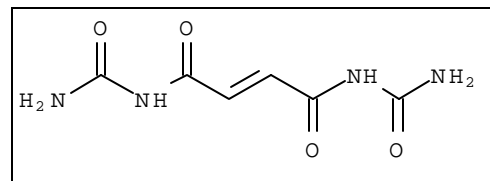
IR: ν (cm⁻¹) = 3482 (Valenzschwingung ausgebildete H-Brücke zur SO₃-Gruppe von Wasser); 3375 / 3324 (NH₂-Valenzschwingung); 2969 / 2939 (C-H-Valenzschwingung); 1688 / 1606 (C=O-Amid-Valenzschwingungen); 1274 / 1253 (O=S-Valenzschwingung).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,38 (s; 2H, CO-NH-SO₂); 9,89 (s; 2H, CO-NH-CO), 2,60 (s; 4H, CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 174,1 (s; 1C, NH₂-CO-NH); 149,9 (s; 1C, CO-NH-CO-CH₂); 35,4 (t; 1C, CH₂-[CO]₂-)[unter DMSO].

MS: m/z = 439 (M+1); 400 (M-K); 361 (M-2K).

(C ₆ H ₈ K ₂ N ₄ O ₁₀ S ₂) 438,5 g / mol	Ber.	C 16,43	H 1,84	N 12,78
	Gef.	C 14,78	H 2,67	N 11,89

Fumardiureid (137)**Darstellung:**

10 g (0,25 mol) Fumardiamid werden bei 70°C im Vakuum 30 min getrocknet. Dann wird mit 100 ml abs. Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) aufgeschlämmt. Man kühlt auf -10°C, bevor man langsam das Chlorsulfonylisocyanat bei einer Temperatur zwischen -3 und -10°C zutropft. Nach Zugabe von 1/3 des Chlorsulfonylisocyanates hat sich das gesamte Malonsäurediamid gelöst. Bei Beendigung der Zugabe fällt ein weißes Produkt aus. Die Zugabezeit beträgt 40 min. Danach wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man gießt den weißen Kristallbrei auf ca. 500 g Eis (starke Wärmeentwicklung / Geruch nach SO₂). Hierbei geht das Produkt klar in Lösung. Es wird auf 75°C (20 min) erwärmt. Hierbei wird unter Vakuum das Acetonitril abrotiert. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und das Produkt getrocknet.

Ausbeute:**50,3 g****89 %****Charakterisierung:****Zersp.:** 270°C, weißes Pulver.

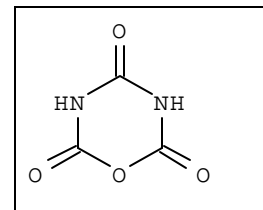
IR: ν (cm⁻¹) = 3365 / 3232 (NH₂ -Valenzschwingung); 2990 (C-H-Valenzschwingung); 1687 / 1601 (C=O-Amid-Valenzschwingungen); 1503 (C=C-Valenzschwingung).

Weitere Charakterisierung war auf Grund der zu geringen Löslichkeit nicht möglich.

(C₆H₈N₄O₄) 200,2 g / mol

Ber. C 36,01 H 4,03 N 27,99

Gef. C 34,99 H 3,87 N 27,01

Carbamidsäureanhydrid (128)**Darstellung:**

5,0 g (44,62 mmol) Carbonyldiisocyanat werden in 50 ml abs. THF vorgelegt. Dann werden bei -50°C 0,803g (44,62 mmol) Wasser verdünnt in 50 ml abs. THF langsam zugetropft (weißer Niederschlag). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung bis zur Trockene eingengt.

Ausbeute:**5,35 g****98 %****Charakterisierung:**

Das Produkt wird durch Luftfeuchtigkeit nicht hydrolysiert.

Schmp.: ca 340°C (Sublimation), weißes Pulver.

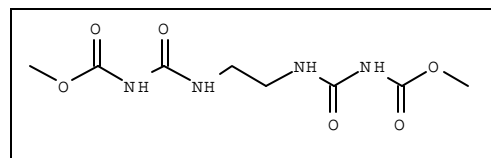
IR: ν (cm^{-1}) = 3251 / 3181 / 3156 (Amid N-H Valenzschwingung), 1859 / 1707 (C=O - Imid und Uretan Valenzschwingung).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 12,04 (s; 2H, CO-NH-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 149,0 (s; 1C, NH-CO-NH); 145,7 (s; 2C, O-CO-NH).

MS (EI 70ev.): M^+ = 130 (9%), 86 M - CO_2 (21%), 70 M - $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}$ (13%), 44 CO_2 (100%).

(C ₃ H ₂ N ₂ O ₄) 130,1 g / mol	Ber.	C 27,70	H 1,55	N 21,54
	Gef.	C 27,80	H 1,60	N 21,65

Bis (N'-Methoxycarbonyl) ethylendiharnstoff (84)**Darstellung:**

30 g (0,5) mol frisch destilliertes Ethylendiamin wird in 400 ml abs. THF gegeben. Dann werden vorsichtig 102 g (1 mol) Methoxycarbonylisocyanat hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute:**131,1 g****99 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 279°C, weißes Pulver.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,83 / 7,76 (2s; je 2H, CO-NH-CO); 3,63 (2s; 6H, O-CH₃), 3,27 (s; 4H, CH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 154,8 (s; 2C, CO-NH-CO-NH₂); 153,1 (s; 2C, NH-CO-NH); 52,3 (q; 2C, CH₃); 39,2 (t; 2C, CH₂-[CO]).

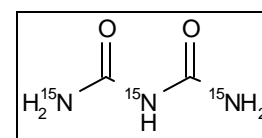
MS: m/z = 263 (M+1).

(C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₆) 262,2g / mol	Ber.	C 36,64	H 5,38	N 21,37
	Gef.	C 36,60	H 4,92	N 20,84

8.10 ¹⁵N-markierte Derivate

Da die IR-Spektren die gleichen Linien aufweisen wie die unmarkierten Substanzen, wurden sie nicht zur Charakterisierung herangezogen. Bei den CHN-Analysen wird auf die nicht markierten Verbindungen verwiesen. Der markierte Biuret war mit geringen Mengen Triuret verunreinigt, die jedoch bei der weiteren Reaktion keine Rolle spielten. Laut Literatur stammt die Verunreinigung von Cyanursäure.¹⁶⁸

Biuret (143)



Darstellung:

2 g (32,25 mmol) ¹⁵N, ¹⁵N'-Harnstoff werden geschmolzen. Dann wird langsam Chlor eingeleitet bis die Masse sich verfestigt. Der Rückstand wird mit 5 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute:

0,87 g

51 %

Charakterisierung:

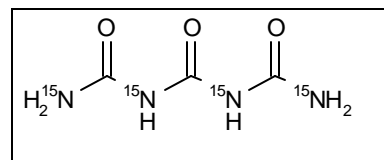
Schmp.: 230°C, weißes Pulver.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,51 (d, Kopp. ¹⁵N-H 90 Hz; 1H, CO-NH-CO); 6,91 (d, Kopp. ¹⁵N-H 90 Hz; 4H, CO-NH₂).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 155,3 (s, [Kopp. ¹⁵N-¹³C 21 Hz]; 2C, NH-CO-NH₂).

¹⁵N-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm bezogen auf Nitromethan) = -249,3 (d, Kopp. H -¹⁵N 90 Hz; 1N, CO-NH-CO); -289,7 (t, Kopp. H -¹⁵N 90 Hz; 2N, NH₂).

MS: m/z = 107 (M+H).

Triuret (142)**Darstellung:**

3 g (32,25 mmol) $^{15}\text{N},^{15}\text{N}'$ -Harnstoff werden in 15 ml Toluol aufgeschlämmt. Dann wird das Toluol azeotrop andestilliert (ca. 5 ml). Die Lösung wird mit Phosgen gesättigt, 3h auf 100°C erwärmt und nach Abkühlen dekantiert. Der Rückstand wird mit Wasserdampf behandelt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute:**1,92 g****89 %****Charakterisierung:**

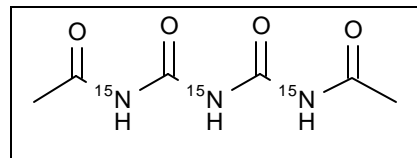
Schmp.: 303°C (Zersetzung), weißes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,68 (d, [Kopp. $^{15}\text{N-H}$ 90 Hz]; 2H, CO-NH-CO); 7,25 / 6,95 (2d, [Kopp. $^{15}\text{N-H}$ 91 Hz]; 4H, CO-NH $_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 154,3 (t, [Kopp. $^{15}\text{N-}^{13}\text{C}$ 21 Hz]; 2C, NH-CO-NH $_2$); 153,0 (t, [Kopp. $^{15}\text{N-}^{13}\text{C}$ 21 Hz]; 1C, NH-CO-NH).

$^{15}\text{N-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm bezogen auf Nitromethan) = -247,8 (d, Kopp. H - ^{15}N 90 Hz; 2N, CO-NH-CO); -286,6 (t, Kopp. H - ^{15}N 90 Hz; 2N, NH $_2$).

MS: $m/z = 151$ (M+H).

Diacetylburet (144)**Darstellung:**

1 g (9,4 mmol) Biuret wird zu 3,06 (30 mmol) Essigsäureanhydrid gegeben. Man erwärmt auf 80°C. Dann wird 1 Tropfen einer 65 %-igen SO₃ Lösung in Schwefelsäure als Katalysator hinzugegeben und 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:**1,64 g****91 %****Charakterisierung:**

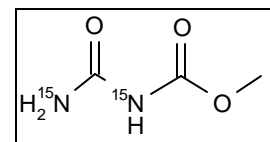
Schmp.: 303°C (Zersetzung), weißes Pulver.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 11,58 (d, [Kopp. ¹⁵N-H 90 Hz]; 1H, CO-NH-CO); 10, (d, [Kopp. ¹⁵N-H 90 Hz]; 2H, CO-NH-CO); 2,09 (s; 6H CO-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 172,0 (t, [Kopp. ¹⁵N-¹³C 21 Hz]; 2C CO-CH₃); 149,4 (t, [Kopp. ¹⁵N-¹³C 21 Hz]; 1H, NH-CO-NH); 24,1 (q, 1C, CH₃).

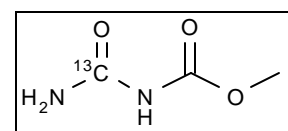
¹⁵N-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm bezogen auf Nitromethan) = -221,9 (t, Kopp. H -¹⁵N 90 Hz; 2N, CO-NH-COCH₃); -243,1 (t, Kopp. H -¹⁵N 90 Hz; 1N, CO-NH-CO).

MS: m/z = 191 (M+1).

¹⁵N', ¹⁵N-Methoxycarbonylharnstoff (146)**Darstellung:**

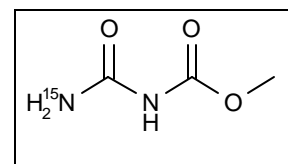
2,0 g (32 mmol) ¹⁵N, ¹⁵N'-Harnstoff werden im Vakuum getrocknet. Er wird nach Zugabe von 1,03 g (11 mmol) Chlorameisensäuremethylester bei 100°C 1h erhitzt. Das Produkt wird aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute:**0,68 g****51,5 %**

Charakterisierung:**Schmp.:** 303°C (Zersetzung), weißes Pulver.**¹H-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,87 (s [Kopp. ¹⁵N-H 91 Hz]; 1H, CO-NH-CO); 7,21 / 7,13 (s [Kopp. ¹⁵N-H je 91 Hz]; je 1H, NH₂); 3,64 (s, 3H, CH₃).**¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 168,3 (t, [Kopp. ¹⁵N-¹³C 21 Hz]; 1C, CO-NH-CO-CH₂); 153,4 t, [Kopp. ¹⁵N-¹³C 21 Hz]; 1C, CO-NH₂) 45,0 (t; 1C, CH₂-[CO]₂-).**¹⁵N-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm bezogen auf Nitromethan) = -285,3 (t, Kopp. H -¹⁵N 90 Hz; 2N, CO-NH-COCH₃); -289,4 (d, Kopp. H -¹⁵N 90 Hz; 1N, CO-NH-CO).**MS:** m/z = 121 (M+1).**Methoxycarbonylharnstoff ¹³C₁****Darstellung:**

3g (49 mmol) ¹³C-Harnstoff werden im Vakuum getrocknet. Man gibt 1,51 g (16 mmol) Chlormeisensäuremethylester zu. Dann wird das Produkt bei 120°C Badtemperatur 1 h unter Rückfluß gekocht. Schließlich wird aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute:**1,05 g****54 %****Charakterisierung:****Schmp.:** 303°C (Zersetzung), weißes Pulver.**¹H-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,88 (s; 1H, CO-NH-CO); 7,22 / 7,13 (s; je 1H, NH₂); 3,62 (s, 3H, CH₃).**¹³C-NMR** (DMSO-d₆): δ (ppm) = 153,6 (s; 1C, NH₂-CO-NH).**MS:** m/z = 120 (M+1).

^{15}N , N-Methoxycarbonylharnstoff (150)**Darstellung:**

1 g (18 mmol) Ammoniumchlorid und 1,06 g KOH werden in 100 ml THF vorgelegt. Nach Zugabe von 3,64 g (36 mmol) Methoxycarbonylisocyanat wird 2h gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in Wasser umkristallisiert. (Problematisch ist, daß der entstandene Methoxycarbonylharnstoff mit weiterem Isocyanat reagieren kann, der Lösungsvorgang des Salzes jedoch zu langsam ist.

Ausbeute:**0,54 g****25 %****Charakterisierung:**

Schmp.: 303°C (Zersetzung), weißes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,86 (s; 2H, CO-NH-CO); 7,20 / 7.16 (2s [Kopp. $^{15}\text{N-H}$ je 91 Hz]; 4H, CO-NH $_2$), 3,4 (s; 2H, O-CH $_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 168,3 (s; 1C, CO-NH-CO-CH $_2$); 153,4 (s; 1C, NH $_2$ -CO-NH); 45,0 (t; 1C, CH $_2$ -[CO] $_2$ -).

$^{15}\text{N-NMR}$ (Feststoff Wasserstoffentkopplung): δ (ppm bezogen auf Nitromethan) = 305,6 ($^{15}\text{NH}_2$).

MS: m/z = 120 (M+1).