

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

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

angefertigt im Institut für
Organische Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Frank Börner
aus Berlin

-1999-

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

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

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

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

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

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

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

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

Abkürzungen

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

Inhaltsverzeichnis

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

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