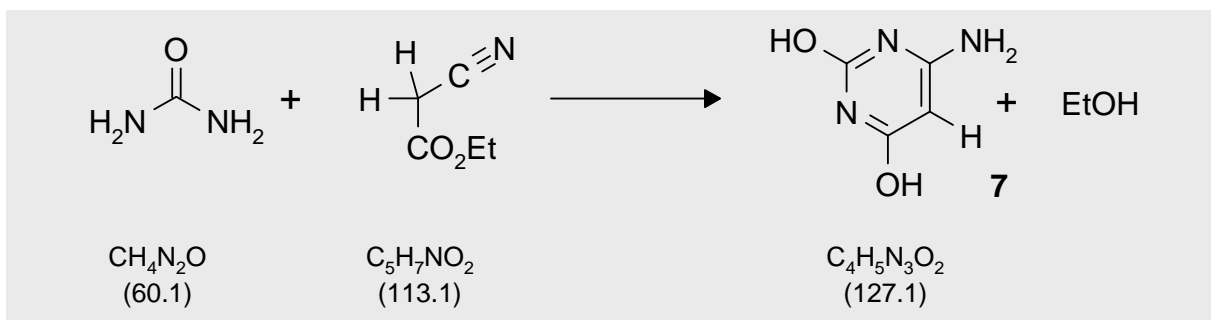


4.2.2.7 Umsetzung von Ethylcyanacetat mit Harnstoff zum 6-Aminourazil (7)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

Harnstoff	Schmp. 132–135 °C.
Ethylcyanacetat	Sdp. 203 °C, $d = 1.06 \text{ g/ml}$.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C 59 hPa.
Natrium	Das Alkalimetall (Schmp. 97.8 °C) reagiert heftig mit Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff. Selbstentzündung ist möglich. Arbeiten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit.
Eisessig	Sdp. 118 °C, $d = 1.05 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht schwere Verätzungen .

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Metallrückflusskühler mit Trockenrohr legt man 70 ml wasserfreies Ethanol vor und setzt dann portionsweise mit 0.10 mol (2.30 g) krustenfreiem Natrium um ($\rightarrow \text{E}_1$).^{1,2} Wenn das Natrium abreagiert hat, gibt man mit Hilfe eines Pulvertrichters 50 mmol (3.00 g) Harnstoff, anschließend 50 mmol (5.66 g, 5.33 ml) Ethylcyanacetat zu und erhitzt 4 h bei kräftigem Rühren unter Rückfluss zum Sieden. Hierauf versetzt man vorsichtig unter Rühren mit 50 ml ca. 80 °C heißem Wasser. Man erhitzt noch 15 min auf 80 °C, lässt erkalten und neutralisiert dann vorsichtig mit Eisessig gegen Lackmuspapier.³ Das 6-Aminourazil kristallisiert in der Kälte aus.

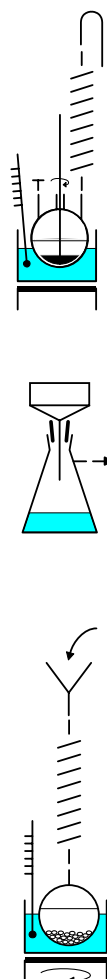
Isolierung und Reinigung

Das Kristallisat wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und mit 50 ml Eiswasser nachgewaschen ($\rightarrow \text{E}_2$). Das Produkt wird auf dem Trichter durch Andrücken mit einem Spatel und Durchsaugen von Luft weitgehend getrocknet, abschließend trocknet man im Exsikkator über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute, Schmelzpunkt Rohprodukt?

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ($\rightarrow \text{E}_3$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \text{E}_3$)
- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ($\rightarrow \text{E}_2$)

Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert und im Exsikkator über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt des



umkristallisierten Reinprodukts (Mutterlauge → **E**₂) werden bestimmt.
Ausbeute an **7**: 60–70%, Schmp. > 330 °C (Zers.).

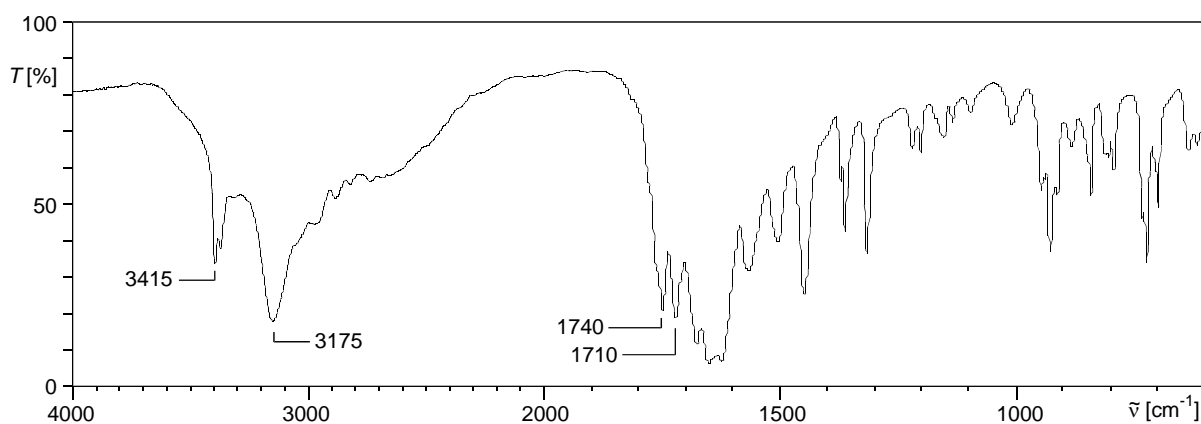
- ¹ Warum muss die Kruste auf dem Natrium entfernt werden? Woraus besteht sie?
- ² Wie wird Natrium so abgewogen, dass die Metalloberfläche glänzend bleibt?
- ³ Warum kristallisiert **7** erst nach der Neutralisation mit Eisessig?

Hinweise zur Entsorgung (E)

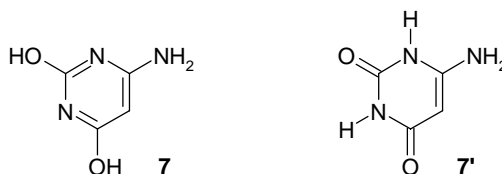
- E**₁: Natriumreste werden mit 2-Propanol umgesetzt. Nach Neutralisation mit verd. Schwefelsäure → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₂: Filtrat und Waschwasser → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₃: Organische Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

IR-Spektrum von **7** (KBr):

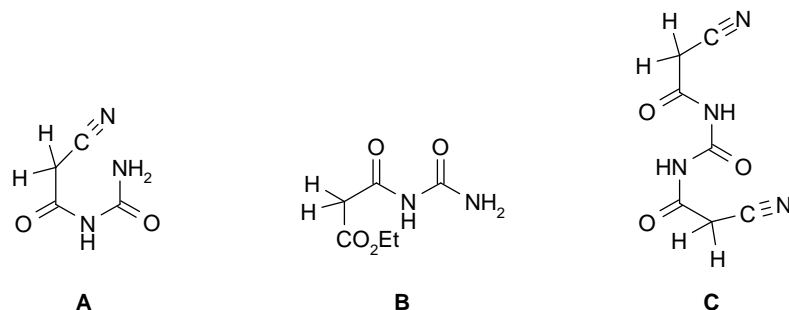


- * Aminouracil liegt in der tautomeren Form **7'** vor. Begründen Sie diese Tautomerie. Kann **7'** von **7** spektroskopisch unterschieden werden?



- * Formulieren Sie den zu **7** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
 * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A** und **C**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

J.T. Bojarski, J.L. Mokrosz, H.J. Barton, M.H. Paluchowska, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1985**, 38, 229–297.