

**Zur Chemie des Maleinsäure-monoureides, 2. Mitt.:**

Reaktionen an der Doppelbindung der Maleinursäure

Von

**Hans Junek, Nicholas M. Jacobson, Peter Wiedner, Kurt Nordberg**

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I,  
Universität Graz, Österreich

und

**Harald Rauch-Puntigam**

Forschungszentrum der Vianova-Kunsthartz AG, Graz\*, Österreich

*(Eingegangen am 11. Juli 1977;  
in endgültiger Form am 14. Oktober 1977)*

*Maleic Acid Monoureide, II.: Reactions With the Double Bond of  
N-Carbamoyl-Maleamic Acid*

Electrolytic reduction of N-carbamoyl-maleamic acid and its N-alkyl derivatives (**1 a—c**) leads to mono-ureido-succinic acids in good yields, while alkylene-bis-N-carbamoyl-maleamic acids (**3 a—e**) are not attacked at the double bond under the same conditions. N-(Phenyl-carbamoyl)-maleamic acid (**4**) shows isomerisation to the fumaric acid derivative **5** with pyridine, while NaOH causes cyclisation to an imidazolidine acetic acid **6**.

Addition of formaldehyde to N-carbamoyl-maleamic alkyl esters **9** yields 3-carbamoyl-4-oxo-5-oxazolidine acetic acids (**10 a—c**).

Maleinsäuremonoureid (**1 a**), auch Maleinursäure genannt, läßt sich über die polymerisierbare Doppelbindung in Polymerisate bzw. über die Harnstoffgruppierung in Polykondensate einbauen. In beiden Fällen bleiben dabei noch jeweils zwei Funktionen zur Verfügung (Carboxyl- und Harnstoffrest bzw. Carboxylgruppe und Doppelbindung), die weitere Reaktionen an diesen Polymerbausteinen gestatten und deshalb besonders für die Verwendung in Lackkunstharzen interessant sind<sup>1, 2</sup>.

In Weiterführung der Arbeiten über organische Anodenreaktionen bei der Elektrotauchlackierung, insbesondere über das Verhalten carboxyl-

\* Forschungsschwerpunkt Kunstharze und Lacke, Graz.

gruppenhaltiger Verbindungen<sup>3</sup>, wurde nun auch die elektrochemische Veränderung bzw. Abscheidbarkeit von monomeren und polymeren Komponenten auf der Basis von **1 a** näher untersucht. Aus diesem Grunde wurden die Elektrolysebedingungen so gewählt, daß sie einen unmittelbaren Vergleich mit der Praxis der industriellen anodischen Elektrotauchlackierung erlauben.

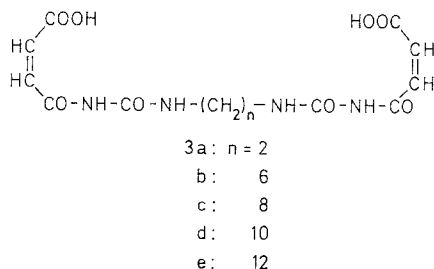
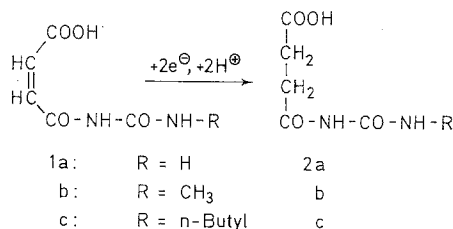
Maleinsäuremonoureid (**1 a**), Maleinsäure-mono-(N'-methyl)- (**1 b**) und Maleinsäuremono-(N'-butyl-ureid) (**1 c**)<sup>4</sup> sind daher in Form ihrer Natrium- bzw. Triethylaminsalze in etwa 10proz. wäßriger Lösung eingesetzt und bei konstanter Stromstärke (1 A) ohne Diaphragma mittels Eisen- oder Platinelektroden elektrolysiert worden. Dabei wird das Natriumsalz von **1 a** in hohen Ausbeuten glatt zu Bernsteinsäuremonoureid (**2 a**) hydriert. Eine katalytische Beeinflussung durch die Platinelektroden kann ausgeschlossen werden, da Eisenelektroden die gleichen Resultate ergeben. Bei Verwendung des Triethylaminsalzes sinkt die Ausbeute ab. Analoge Ergebnisse werden bei der Elektrolyse der Salze von **1 b** und **1 c** erhalten, wobei die substituierten Bernsteinsäureureide **2 b** und **2 c** resultieren.

Maleinsäure-mono-(N'-methylureid) (**1 b**) kann aus Methylharnstoff und Maleinsäureanhydrid in 64% Ausbeute erhalten werden. Im <sup>1</sup>HMR-Spektrum (*DMSO*) von **1 b** fällt die Kopplung zwischen CH<sub>3</sub>- und NH-Protonen der Methylaminogruppe auf ( $J = 6$  Hz). Bei Verwendung von D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel erscheinen beide Signale als Singulett. Damit können Rotamere als Grund für die Aufspaltung der Signale ausgeschlossen werden. Mit der kathodischen Hydrierung von Maleinsäure beschäftigten sich bereits mehrere Autoren<sup>5-7</sup>. Es ist bemerkenswert, daß bei den vorliegenden Versuchen an den Maleinsäureureiden keine Decarboxylierung zum Acrylsäureureid und keine Hydrodimerisierung beobachtbar ist. Unter ähnlichen Elektrolysebedingungen sind z. B. Maleinsäure bzw. Maleinsäuremonomethylester instabil<sup>8</sup>. Maleinsäure zerfällt dabei nahezu vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, während der Monomethylester teilweise in Acrylsäuremethylester übergeht.

Zum Unterschied von der mit hohen Ausbeuten verlaufenden elektrochemischen Hydrierung von **1 a** wird Maleinsäuremonoamid selbst nach extrem langer Elektrolysedauer unter den für **2 a** angegebenen Bedingungen kaum angegriffen und Bernsteinsäuremonoamid nur im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Ähnlich verhält sich auch Acrylamid, welches unter Zusatz von Natriumacetat als Leitsalz in wäßriger Lösung elektrolysiert wurde. Spektroskopisch kann ein Gemisch von Acrylamid und Propionsäureamid (4 : 1) identifiziert werden.

In weiterer Folge sind die Alkylen-bis-monoureido-maleinsäuren **3** dargestellt worden. Zur Synthese der dazu notwendigen Bisharnstoffe aus den entsprechenden Hydrochloriden der Diamine wurde fast durch-

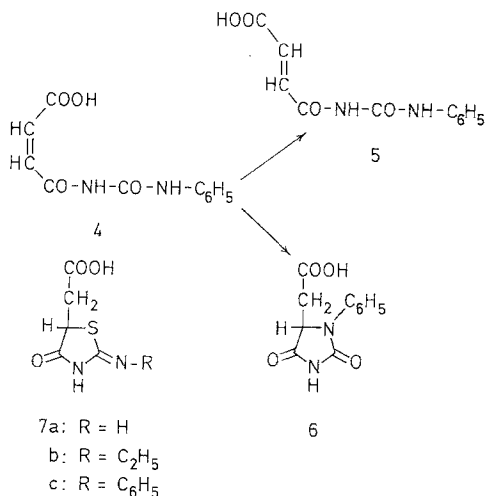
wegs nach einer Methode von *Niebergall* und *Seitz*<sup>8</sup> bzw. *Zahn* und *Waschka*<sup>9</sup> gearbeitet. Durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid in Eisessig gelangt man zu den Bisverbindungen **3 a—e**. Es ist interessant festzustellen, daß die Löslichkeit dieser Produkte, insbesondere die von **3 c** und **3 d**, sowohl in Wasser als auch in den meisten organischen Lösungsmitteln die von **1 a** bei weitem übertrifft. Da ähnlich struk-



turierte Bis-acrylamide zur gezielten Vernetzung von Polyacrylamiden<sup>10</sup> dienen, erscheint auch eine Verwendung von **3 a—e** in diesem Sinne möglich.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sind auch eine Reihe Maleinsäure-monoureid/Styrol-Copolymerer als Modellsubstanzen ausgewählt und auf ihre Abscheidbarkeit und gegebenenfalls chemische Veränderung unter den Bedingungen der Elektrotacklackierung geprüft worden. Für die Copolymeren wurde dabei ein Verhältnis **1 a** : Styrol von 1 : 1,7 bis 1 : 2,15 gewählt<sup>2</sup> und jeweils 5proz. Polymerdispersionen in 8proz. Triethylamin—Wasser-Lösung eingesetzt (60 V, 0,5 A, 20 °C, Platin- bzw. Eisenelektroden). Nach 20 Sek. Elektrolysedauer ist ein gleichmäßiger Film gebildet, der als Naßfilm gute Hafteigenschaften aufweist, beim Erhitzen auf 100 °C jedoch stark schrumpft. Nach 50 Min. Elektrolysedauer ist ein konstanter Stromfluß ohne Spannungserhöhung nicht mehr möglich. Die spektroskopische Untersuchung<sup>2</sup> des abgeschiedenen und in der Lösung verbliebenen Polymeren läßt jedoch keine chemische Veränderung erkennen.

Durch intramolekulare Addition des Amidstickstoffs an die Doppelbindung von **1** entstehen Hydantoinessigsäuren<sup>11</sup>. An Maleinsäuremono-(N'-phenylureid) (**4**)<sup>4, 12</sup> läßt sich hierbei der Einfluß verschiedener Basen deutlich zeigen. So kommt es beim Erhitzen von **4** in Pyridin in Analogie zum Verhalten von **1 a**<sup>1</sup> zu einer Isomerisierung, und es entsteht Fumarsäuremono-(N'-phenylureid) (**5**). Mit NaOH dagegen wird an **4** der erwähnte Ringschluß zur 2,5-Dioxo-3-phenyl-4-imidazolidin-essigsäure (**6**) vollzogen. Erhitzen von Maleinsäure mit Thio-



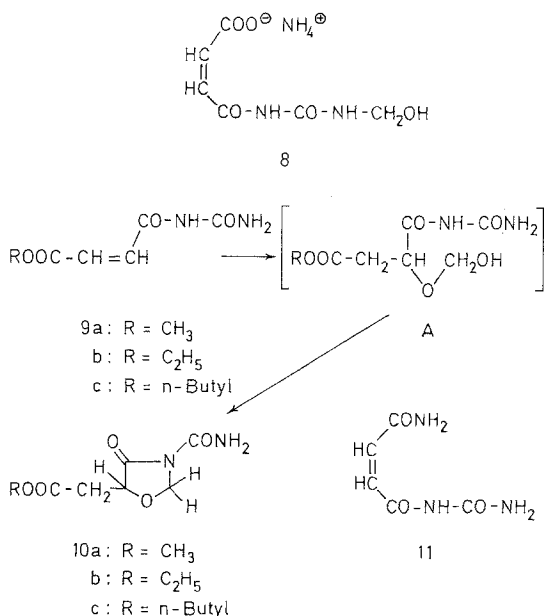
harnstoff in Eisessig ergibt **7 a** in quantitativer Ausbeute (siehe dazu auch *Andreasch*<sup>13</sup> und *Akelion et al.*<sup>14</sup>). Analog dazu wird aus N-Ethylthioharnstoff und Maleinsäureanhydrid **7 b** erhalten.

Eingehend sind auch die Reaktionen von Thioharnstoff und N-Phenylmaleinimiden untersucht worden, welche zu Aniliden der 2-Imino-4-oxo-5-thiazolidin-essigsäure (**7 c**) führen<sup>15, 16</sup>. Einem US-Patent<sup>17</sup> zufolge sollte bei der Reaktion von N-Phenylthioharnstoff mit Maleinsäureanhydrid Maleinsäuremono-N-phenylthioureid entstehen, eine Verbindung mit herbiziden Eigenschaften. Den spektroskopischen Daten nach handelt es sich dabei jedoch keinesfalls um die genannte offenkettige Verbindung, sondern auch hier tritt die Cyclisierung zu **7 c** ein.

Wie bereits kurz berichtet<sup>2</sup>, ist die Umsetzung von **1 a** mit Formaldehyd sowohl im basischen als auch im sauren Milieu möglich, wobei die säurekatalysierte Reaktion vorzuziehen ist und die N-Methylolverbindung **8** in Form des Ammoniumsalzes isoliert werden kann. Bei

Verwendung von Paraformaldehyd genügt z. B. bereits die Acidität von **1 a**, um die Reaktion in Gang zu setzen.

Blockiert man die freie Carboxylgruppe in **1 a** durch Veresterung (**9 a—c**)<sup>4</sup>, so werden mit wäßriger Formaldehydlösung in Gegenwart von Triethylamin stabile Addukte **10 c** erhalten. Diesen kommt auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur von 3-Carbamoyl-4-oxo-5-oxazolidininessigsäureestern **10 a—c** zu. Aus **9 a** kann mit Ammoniak das Maleinsäureamid-monoureid **11** erhalten werden, welches im Gegensatz zu **1 a** relativ leicht in Wasser löslich ist.



### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt, sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer 421 aufgenommen, für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stand ein Varian A 60 A und für die Massenspektren ein AEI-MS 20 zur Verfügung. Als Elektrolysezelle wurde eine Glaswanne (12 × 8 × 5 cm) verwendet, mit Schliffdeckel verschlossen und mit geeigneten Bohrungen zur Aufnahme von Elektrodenhalterungen (Abstand 8 cm), Thermometer und Rührer versehen. Als Elektroden dienten Eisen- bzw. Platinbleche (0,5 mm stark, 2 × 3 cm). Die Gleichstromquelle lieferte eine stufenlos einstellbare Spannung von 0—300 V und Stromstärken von 0—10 A mit Amperostat und Zeitautomatik. Bei allen Elektrolyseversuchen wurde mit konstanter Stromstärke gearbeitet, wobei die Spannung variiert werden muß; weiters wurde während der Elektrolyse mit konstanter Umdrehungszahl gerührt.

*Maleinsäure-mono-(N'-methyl-ureid) (1 b)*

3,7 g Methylharnstoff und 4,9 g Maleinsäureanhydrid (je 50 mMol) werden in 15 ml Eisessig 24 Stdn. auf dem Wasserbad auf 55° erhitzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. bilden sich Kristalle (4,2 g = 64%), die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Farblose Prismen aus MeOH, Schmp. 179°.

$C_6H_8N_2O_4$ . Ber. C 41,86, H 4,68, N 16,27.

Gef. C 41,75, H 4,75, N 16,20.

IR (KBr): 3330 (NH), 3220—2550 (COOH), 1720—1680  $cm^{-1}$  (CO).

$^1H$ -NMR (DMSO): 2,65 (d,  $CH_3$ ,  $J = 6$  Hz), 6,13 (s,  $CH=CH$ ), 7,78 (d,  $NHCH_3$ ), 10,68 ppm (NH, OH).

*Bernsteinsäure-monoureid (2 a)*

230 ml einer 9proz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes von **1 a**<sup>1</sup> werden 5 Stdn. elektrolysiert (23—27 V, 1 A, 28—30°, Platinelektroden). Danach wird die Elektrolytlösung in 3000 ml Aceton eingebracht und gekühlt. Das abgesaugte Na-Salz (Ausb. 16 g = 80,6 %, 98% Stromausbeute<sup>17</sup>) wird in wenig Wasser gelöst und mit verd. HCl auf pH 3 gebracht, wobei reines **2 a** ausfällt, Schmp. 210°.

$C_5H_8N_2O_4$ . Ber. C 37,50, H 5,03, N 17,50.

Gef. C 37,43, H 4,85, N 17,55.

IR (KBr): 3480 (OH), 3200 ( $NH_2$ ), 1700 (CO), 1640 (Amid).

$^1H$ -NMR (DMF): 2,6 (s,  $CH_2$ ), 8,0 (s,  $NH_2$ ), 10,2 ppm (s, OH).

MS [ $m/e$  (%]): 160 (42), 142 (63), 117 (25), 116 (11), 115 (100), 101 (91), 100 (21).

*Bernsteinsäure-mono-(N'-methylureid) (2 b)*

230 ml 9proz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes von **1 b**, Elektrolysedauer 17 Stdn. (25 V, 1 A, 28—30°, Platinelektrode). Die Badlösung wird im Vak. auf 50 ml eingengt und das Natriumsalz mit Aceton gefällt, Ausb. 14,4 g = 68,5%; es wird mit verd. HCl in **2 b** umgewandelt, Schmp. 190°.

$C_6H_{10}N_2O_4$ . Ber. C 41,38, H 5,78, N 16,08.

Gef. C 41,02, H 5,60, N 15,97.

IR (KBr): 3400 (NH), 2900 (CH), (CO) 1700—1650  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (DMSO): 2,5 (s, 2  $CH_2$ ), 2,8 (d,  $CH_3$ ), ppm 8,2 (NH).

*Bernsteinsäure-mono-(N'-butylureid) (2 c)*

230 ml 6proz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes von **1 c**, Elektrolysedauer 9 Stdn. 1 A, 35—45 V, 35—40°, Pt-Elektroden, Fällung durch Aceton, Ausb. 3,5 g; mit HCl wird **2 c** freigesetzt, Schmp. 185°.

$C_9H_{14}N_2O_4$ . Ber. C 50,46, H 6,59, N 13,08.

Gef. C 50,74, H 6,38, N 13,28.

IR (KBr): 3300 (NH), 2950 (CH), 1710 (CO), 1660 (Amid).

$^1H$ -NMR (DMSO): 0,9 (s,  $CH_3$ ), 1,4 (m, 2  $CH_2$ ), 3,1 (m,  $CH_2$ ), 8,1 (s, NH), 9,1 (s, NH), 10,9 ppm (s, OH).

*3,3'-Ethylen-bis-(monoureido-maleinsäure) (3 a)*

2,9 g Ethylendiharnstoff (20 mMol) und 3,9 g (40 mMol) Maleinsäureanhydrid werden in 20 ml Eisessig 24 Stdn. auf 55° erwärmt; 2,5 g (38% d. Th.) **3 a** werden abgesaugt, durch Lösen in verd. NaOH und Ausfällen mit verd. HCl gereinigt. Feine farblose Plättchen, Schmp. 193°.

$C_{12}H_{14}N_4O_8$ . Ber. C 42,11, H 4,12, N 16,37.  
Gef. C 42,21, H 4,17, N 16,50.

IR (KBr): 3320 (NH), 3100—2600 (COOH), 2950 (CH), 1700  $cm^{-1}$  (CO).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 3,35 (d, 2 CH<sub>2</sub>), 6,40 (s, 2 CH=CH), 8,48 und 10,73 ppm (s, acides H).

*3,3'-Hexamethylen-bis-(monoureido-maleinsäure) (3 b)*

6,0 g (30 mMol) Hexamethylen-diharnstoff und 5,8 g (60 mMol) Maleinsäureanhydrid werden in 20 ml Eisessig 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Danach können 9,7 g (81,7% d. Th.) eines Niederschlages abgesaugt werden, der durch Umfällen (NaOH/HCl) gereinigt wird. Farblose Prismen, Schmp. 181°.

$C_{16}H_{22}N_4O_8$ . Ber. C 48,24, H 5,57, N 14,06.  
Gef. C 46,97, H 5,65, N 14,32.

IR (KBr): 3320 (NH), 3080—2540 (b, COOH), 2900 (CH),  $cm^{-1}$  1690 (b, CO).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 1,2—1,60 (4 CH<sub>2</sub>-innen), 3,00—3,30 (m, 2 CH<sub>2</sub>, außen), 6,31 (s, 2 CH=CH), 8,01—8,13 (t, NH), 10,52 ppm (s, acide Protonen).

*3,3'-Decamethylen-bis-(monoureido-maleinsäure) (3 d)*

3,8 g (15 mMol) Decamethylenbisharnstoff und 2,9 g (30 mMol) Maleinsäureanhydrid werden in 15 ml Eisessig 24 Stdn. auf 55° erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird auf Eiswasser gegossen: 4,3 g (62% d. Th.) eines farblosen Niederschlages, der durch Umfällen mit NaOH/HCl gereinigt wird. Farblose Plättchen, Schmp. 113°.

$C_{20}H_{30}N_4O_8$ . Ber. C 52,86, H 6,65, N 12,33.  
Gef. C 53,10, H 7,13, N 12,74.

IR (KBr): 3320 (NH), 3100—2600 (COOH), 2910 und 2840 (CH<sub>2</sub>), 1700  $cm^{-1}$  (CO).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 1,2—1,50 (8 CH<sub>2</sub>-innen), 2,95—3,24 (m, 2 CH<sub>2</sub>-außen), 6,40 (s, 2 CH=CH), 8,48 und 10,73 ppm (acide Protonen).

*3,3-Dodecamethylen-bis-(monoureido-maleinsäure) (3 e)*

5,7 g (20 mMol) Dodecamethylenbisharnstoff und 3,9 g (40 mMol) Maleinsäureanhydrid werden in 20 ml Eisessig 24 Stdn. bei 50° gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen; 4,7 g (49,6% d. Th.) **3 e** werden abgesaugt und durch Umfällen mit NaOH/HCl gereinigt. Farblose Plättchen, Schmp. 115°.

$C_{22}H_{34}N_4O_8$ . Ber. C 54,76, H 7,10, N 11,61.  
Gef. C 54,83, H 7,67, N 12,40.

IR (KBr): 3300 (NH), 3120—2700 (COOH), 2900 und 2840 (CH<sub>2</sub>), 1700  $cm^{-1}$  (CO).

*Fumarsäure-mono-(N'-phenylureid) (5)*

3,2 g (13,6 mMol) Maleinsäure-mono-(N'-phenylureid) werden in 30 ml Pyridin bei 70 °C unter Rühren gelöst und 10 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird mit konz. HCl auf pH 1 gebracht und das Produkt mit viel Wasser gewaschen, Ausb. 2,5 g (78% d. Th.). Gelbliche Kristalle aus Wasser oder Butanol, Schmp. 218 °C.

$C_{11}H_{10}N_2O_4$ . Ber. C 56,41, H 4,30, N 11,96.  
Gef. C 56,68, H 4,41, N 11,88.

IR (KBr): 3220—2980 (NH, OH), 1710 (CO), 1590  $cm^{-1}$  (CONH).

$^1H$ -NMR (DMSO): 6,8 (dd, CH,  $J = 16$  Hz), 7,2 (m, Aromat), 10,4 (s, OH), 10,9 ppm (s, OH).

*2,5-Dioxo-3-phenyl-4-imidazolidin-essigsäure (6)*

2,0 g (8,5 mMol) Maleinsäure-mono-(N'-phenylureid) werden unter Rühren in 20 ml 2N-NaOH 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit konz. HCl auf pH 2 gebracht; 1,5 g (75% d. Th.) **6**, farblose Balken aus Wasser, Schmp. 206 °.

$C_{11}H_{10}N_2O_4$ . Ber. C 56,41, H 4,30, N 11,96.  
Gef. C 56,38, H 4,35, N 11,90.

IR (KBr): 3200—2490 (NH, OH), 1750 (CO), 1680  $cm^{-1}$  (CONH).

$^1H$ -NMR (DMSO): 2,7 (m,  $CH_2$ ), 4,9 (m, CH), 7,2 (m, Aromat), 10,9 (s, OH), 12,1 ppm (s, NH).

MS [ $m/e$ (%)]: 234 (20), 188 (70), 145 (17), 118 (17), 117 (57), 104 (100), 77 (86).

*2-Ethylimino-4-oxo-5-thiazolidin-essigsäure (7 b)*

9,8 g (100 mMol) Maleinsäureanhydrid und 10,4 g (100 mMol) N-Ethylthioharnstoff werden in 50 ml auf 60 °C erwärmtem Eisessig gelöst und 11 Stdn. auf dieser Temp. gehalten. Nach Eindampfen wird in Essigester angerieben und 7,0 g (35% d. Th.) **7 b** gewonnen. Farblose Sphärolite aus Butanol, Schmp. 184 °.

$C_7H_{10}N_2O_3S$ . Ber. C 41,53, H 4,98, N 13,85, S 15,86.  
Gef. C 41,83, H 5,08, N 13,78, S 15,64.

IR (KBr): 3190—2900 (NH, OH), 1700 (CO, COOH), 1610  $cm^{-1}$  (Amid).

$^1H$ -NMR (DMSO): 1,1 ( $CH_3$ ), 3,1 (m,  $CH_2$ ), 4,3 (m, CH), 9,1 ppm (s, OH).

*2-Phenylimino-4-oxo-5-thiazolidin-essigsäure (7 c)*

6,5 g (66,4 mMol) Maleinsäureanhydrid und 10,1 g (66,4 mMol) N-Phenylthioharnstoff werden in 20 ml Eisessig 10 Stdn. auf 55 ° erhitzt. 12,6 g (78% d. Th.) **7 c**; hellgelbe Nadeln aus 2-Propanol, Schmp. 210 °; Lit.<sup>18</sup>, Schmp. 211 °.

IR (KBr): 3100—2820 (NH, OH), 1690 (CO), 1660  $cm^{-1}$  (CONH).

$^1H$ -NMR (DMSO): 3,0 (m,  $CH_2$ ), 4,35 (dd, CH), 7,1 (m, Aromat), 11,0 ppm (s, OH).

MS [ $m/e$ (%)]: 250 (65), 204 (47), 145 (18), 119 (53), 118 (100), 91 (29), 77 (39), 51 (25,2).



*Ammonium-Salz des N'-Hydroxymethylen-maleinsäuremonoureids (8)*

Eine Suspension von 1,6 g **1 a** und 0,6 g Paraformaldehyd in 10 ml H<sub>2</sub>O wird 45 Min. bei 75 °C gerührt und danach im Vak. eingedampft. Nach Zusatz von konz. NH<sub>4</sub>OH bis zur alkal. Reaktion erstarrt der viskose Rückstand bei -12 °C. Vorsichtiges Umkristallisieren aus EtOH liefert farblose, flache Blättchen, Schmp. 133 ° (u. Zers.); Ausb. 1,5 g (73% d. Th.).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 35,12, H 5,36, N 20,58.  
Gef. C 35,50, H 5,17, N 20,25.

IR (KBr): 3300—2800 (NH, OH), 1710—1660 cm<sup>-1</sup> (CO).

*3-Carbamoyl-4-oxo-5-oxazolidin-essigsäuremethylester (10 a)*

3,5 g Maleinsäuremonoureid-methylester werden in 10 ml H<sub>2</sub>O aufgeschlämmt und unter Eiskühlung Et<sub>3</sub>N bis zur basischen Reaktion hinzugefügt. Man läßt sodann 1,7 ml einer 35proz. Formalinlösung zufließen und rührt 20 Min. bei 0 °C. **10 a** wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus EtOH umkristallisiert; Ausb. 2,9 g (72% d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 116°.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 41,58, H 4,99, N 13,85.  
Gef. C 41,73, H 4,87, N 13,80.

IR (KBr): 3360, 3200 (NH<sub>2</sub>), 1740, 1700 (CO), 1600 cm<sup>-1</sup> (Amid).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 2,88 (d, CH<sub>2</sub>), 3,68 (s, CH<sub>3</sub>), 4,83 (t, CH), 5,30 ppm (CH).

*3-Carbamoyl-4-oxo-5-oxazolidin-essigsäureethylester (10 b)*

Zu einer Suspension von 3,7 g Maleinsäuremonoureid-ethylester in 10 ml H<sub>2</sub>O wird bei 0 °C tropfenweise Et<sub>3</sub>N bis zur basischen Reaktion zugegeben; dann setzt man unter Rühren 1,7 ml 35proz. Formalinlösung zu, kühlt noch 20 Min. auf 0° und saugt ab. Nach dem Waschen mit Petroläther (P<sub>Ä</sub>) wird aus H<sub>2</sub>O oder EtOH umkristallisiert. Ausb. 3,2 g (75% d. Th.), farblose Platten, Schmp. 66°.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 44,44, H 5,60, N 12,96.  
Gef. C 44,65, H 5,53, N 12,92.

IR (KBr): 3380, 3220 (NH<sub>2</sub>), 1740—1710 (CO), 1600 cm<sup>-1</sup> (Amid).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 2,86 (d, CH<sub>2</sub>), 4,22, 3,97 (q, Ester), 4,82 (t, CH), 5,28 (CH<sub>2</sub>), 7,52 ppm (NH<sub>2</sub>).

*3-Carbamoyl-4-oxo-5-oxazolidin-essigsäurebutylester (10 c)*

2,1 g Maleinsäuremonoureid-butylester werden unter Eiskühlung in 10 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und Et<sub>3</sub>N bis zur basischen Reaktion zugefügt; dann rührt man mit 0,9 ml 35proz. Formalinlösung 20 Min. bei 0 °C. Der Niederschlag wird mit wenig H<sub>2</sub>O, dann mit P<sub>Ä</sub> gewaschen und aus EtOH/H<sub>2</sub>O umkristallisiert. Ausb. 1,9 g (78% d. Th.), farblose Schuppen, Schmp. 65 °C.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 49,17, H 6,60, N 11,47.  
Gef. C 49,31, H 6,44, N 11,47.

IR (KBr): 3380, 3220 (NH<sub>2</sub>), 1730, 1685 (CO), 1585 cm<sup>-1</sup> (Amid).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 1,68—0,78 (Butyl), 2,86 (d, CH<sub>2</sub>), 4,05 (t, CH<sub>2</sub>), 4,80 (t, CH), 5,28 (CH<sub>2</sub>-Ring), 7,50 ppm (NH<sub>2</sub>).

*Maleinsäureamid-ureid* (11)

1 g **9 a** wird mit 7 ml konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 Stdn. bei 20 °C umgesetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und Äther gewaschen, aus Wasser umkristallisiert; farblose Kristalle, Schmp. 170—171 °, Ausb. 0,7 g (76% d. Th.).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ . Ber. C 38,21, H 4,49, N 26,74.

Gef. C 38,17, H 4,32, N 26,58.

IR (KBr): 3400—3050 ( $\text{NH}_2$ , NH), 1700, 1690, 1660  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Junek, K. Nordberg und H. Sterk, *Tetrahedron* **28**, 4083 (1972).
- <sup>2</sup> H. Junek, P. Wiedner, N. M. Jacobson und H. Rauch-Puntigam, *farbe + lack* **82**, 19 (1976).
- <sup>3</sup> H. Junek, N. Wamser, H. Binder und H. Rauch-Puntigam, *farbe + lack* **78**, 1162 (1972).
- <sup>4</sup> P. O. Tawney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dowell, R. J. Kelly und C. H. Stiteler, *J. Org. Chem.* **25**, 56 (1960).
- <sup>5</sup> J. F. Norris und E. O. Cummings, *Ind. Eng. Chem.* **7**, 306 (1925).
- <sup>6</sup> R. Kanakam, M. S. V. Pathy und H. V. K. Udupa, *Elektrochim. Acta* **12**, 329 (1967).
- <sup>7</sup> R. A. Benkeser und S. J. Mels, *J. Org. Chem.* **34**, 3970 (1969).
- <sup>8</sup> H. Niebergall und H. Seitz, *Angew. Makromol. Chem.* **27**, 113 (1972).
- <sup>9</sup> H. Zahn und O. Waschka, *Makromol. Chem.* **18/19**, 213 (1956).
- <sup>10</sup> H. Determann, *Gelchromatographie*, S. 19—23. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.
- <sup>11</sup> Z. Jerzmanovska-Sienkiewiczowa, *Roczniki Chem.* **15**, 202 (1935); *Chem. Zbl.* **1936**, 1217.
- <sup>12</sup> R. I. Kelly und C. E. Bryan, *USP* 2 809 190 (1957); *Chem. Abstr.* **55**, 14316 (1961).
- <sup>13</sup> R. Andreasch, *Mh. Chem.* **16**, 790 (1895).
- <sup>14</sup> A. N. Arkelion, H. Dunn, L. L. Grieshammer und L. E. Coleman, *J. Org. Chem.* **25**, 465 (1960).
- <sup>15</sup> D. H. Marrian, *J. Chem. Soc. [London]* **1949**, 1797.
- <sup>16</sup> M. Augustin, W. D. Rudolf und R. Pasche, *Z. Chem.* **14**, 434 (1974).
- <sup>17</sup> F. Beck, *Elektroorganische Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie. 1974.
- <sup>18</sup> A. A. Hyatt, *Monsanto Research Corp. USP* 3 373 191 (1968); *Chem. Abstr.* **69**, 35686 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. H. Junek  
Institut für Organische Chemie  
Abteilung für Organische Chemie I  
Universität Graz  
Heinrichstraße 28  
A-8010 Graz  
Österreich*