

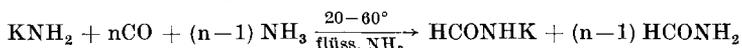
## Zur Kenntnis der Reaktionsweisen des Kohlenoxids in ammonobasischen Systemen

VON H. BEHRENS und E. RUYTER

### Inhaltsübersicht

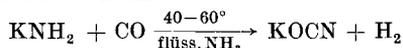
Die Reaktionen von CO mit Lösungen von  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  werden unter zwei Gesichtspunkten untersucht:

1. Das Molverhältnis  $\text{KNH}_2:\text{CO}$  ist kleiner als 1:1. Gemäß:

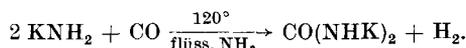


entstehen Formamid und Kaliumformamid nebeneinander. Es wird gezeigt, daß  $\text{KNH}_2$  die Bildung von Formamid aus CO und  $\text{NH}_3$  zwischen 20 und 60° zu katalysieren vermag.

2. Das Molverhältnis von  $\text{KNH}_2:\text{CO}$  ist größer als 1:1. Während zwischen 40 und 60° Kaliumcyanat und  $\text{H}_2$  gebildet werden:



entstehen bei 120° Dikaliumharnstoff und  $\text{H}_2$ :



Die Reaktionsmechanismen dieser Umsetzungen werden diskutiert.

### Summary

The interaction of CO with a solution of  $\text{KNH}_2$  in liquid  $\text{NH}_3$  yields

a) at mole ratios  $\text{KNH}_2:\text{CO} < 1:1$  and 20–60°C: both formamide and potassium formamide (see the first equation in „Inhaltsübersicht“);  $\text{KNH}_2$  catalysing the formation of formamide;

b) at  $\text{KNH}_2:\text{CO} > 1:1$  and 40–60°C: potassium cyanate and  $\text{H}_2$ ; and

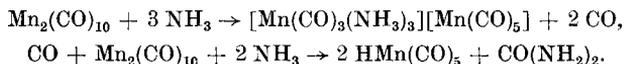
c) at  $\text{KNH}_2:\text{CO} > 1:1$  and 120°C: dipotassium urea and  $\text{H}_2$  (see above for the corresponding equations).

Bei zahlreichen Umsetzungen von Metallcarbonylen bzw. deren Derivaten im Ammonosystem ist bereits früher aufgefallen, daß das erwartete CO nicht oder nur teilweise gasförmig freigesetzt wird und damit verschiedene Sekundärreaktionen mit dem flüssigen  $\text{NH}_3$  eingehen muß. In manchen Fällen wurde hierbei die direkte Bildung von Formamid aus CO und  $\text{NH}_3$  angenommen, ohne daß hierfür ein exakter Beweis erbracht werden konnte<sup>1)</sup>. Bei den Umsetzungen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>2)</sup> sowie der zweikernigen Carbonyle des

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. L. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 214 (1956).

<sup>2)</sup> H. BEHRENS u. H. WAKAMATSU, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 30 (1963).

Mangans<sup>3)</sup>, Eisens<sup>2)</sup> und Kobalts<sup>4)</sup> mit flüssigem NH<sub>3</sub> konnte dagegen eindeutig gezeigt werden, daß das eliminierte CO noch nicht umgesetztes Carbonyl zur Carbonylmetallstufe reduziert und dabei selbst zu Harnstoff oxidiert wird, z. B.:



Speziell bei der Reaktion von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> mit flüssigem NH<sub>3</sub> konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, daß das primär gebildete [Mn(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kation die Umsetzung von CO mit flüssigem NH<sub>3</sub> zu Harnstoff im Sinne der Gleichung:



zu katalysieren vermag.

Diese Reaktionen sind der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen, die sich mit Umsetzungen von CO mit flüssigem NH<sub>3</sub> — bei Abwesenheit von Metallcarbonylen — in verschiedenen pH-Bereichen befassen. Zu diesem Zweck wird reines CO bei Atmosphärendruck mit flüssigem NH<sub>3</sub> bzw. mit Lösungen von Ammonosäuren (z. B. NH<sub>4</sub>Cl) oder Ammonobasen (z. B. KNH<sub>2</sub> und NaNH<sub>2</sub>) bei Temperaturen bis 120° und verschiedenen Konzentrationen der Reaktionspartner umgesetzt.

### I. Das Verhalten von Kohlenoxid gegenüber flüssigem Ammoniak

Wie durch eigene Versuche nochmals bestätigt werden konnte, läßt sich bei der Einwirkung von CO auf flüssiges NH<sub>3</sub> auch nach längeren Reaktionszeiten und bei Temperaturen bis 120° keinerlei Reaktion feststellen, wenn das CO bei Atmosphärendruck bzw. geringem Überdruck vorliegt. Dies gilt im übrigen auch, wenn man die Versuche bei Gegenwart von Pt-Asbest durchführt; in allen Fällen wird die eingesetzte CO-Menge quantitativ wiedergefunden.

Die Synthese von Formamid aus CO und NH<sub>3</sub> ist nämlich nur durch Einwirkung von UV-Licht oder stillen elektrischen Entladungen bzw. durch geeignete Katalysatoren bei höheren Drucken und Temperaturen möglich<sup>5-10)</sup>. Im Gegensatz hierzu entsteht CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> neben HCN z. B. beim Erhitzen von CO mit wäßrigem NH<sub>3</sub> unter hohem Druck bei Gegenwart von Eisenbimsstein<sup>11)</sup>.

<sup>3)</sup> H. BEHRENS, E. RUYTER u. H. WAKAMATSU, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 241 (1967).

<sup>4)</sup> H. BEHRENS u. H. WAKAMATSU, Chem. Ber. **99**, 2753 (1966).

<sup>5)</sup> S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 135 (1897).

<sup>6)</sup> D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 1690 (1910).

<sup>7)</sup> D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **155**, 207 (1912).

<sup>8)</sup> K. H. MEYER u. L. ORTHNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1705 (1921).

<sup>9)</sup> K. H. MEYER, Dtsch. Reichs-Pat. 390798; Chem. Zbl. **1924** I, 1868.

<sup>10)</sup> R. WITZEL, Dtsch. Reichs-Pat. 550749; Chem. Zbl. **1932** II, 4390.

<sup>11)</sup> A. STÄHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 909 (1914).

Vor kurzem konnte auf einem grundsätzlich anderen Weg aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  Harnstoff dargestellt werden, wenn man die beiden Gase bei Gegenwart von Schwefel in einem Lösungsmittel (z. B. Methanol) einige Stunden lang erhitzt<sup>12)</sup>:



## II. Das Verhalten von Kohlenoxid gegenüber flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Ammonosäuren bzw. -basen

Umsetzungen von  $\text{CO}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von Ammonosäuren sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, findet bei niedrigem  $\text{CO}$ -Partialdruck keinerlei Reaktion statt, auch dann nicht, wenn man die Temperatur bis kurz unterhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels ( $132,4^\circ$ ) steigert.

Nachdem somit sämtliche Versuche mit neutralem flüssigen  $\text{NH}_3$  bzw. in ammonosäuren Systemen negativ verlaufen, soll nun das Verhalten des  $\text{CO}$  gegenüber ammonobasischen Medien untersucht werden. Entsprechend der Eigendissoziation des flüssigen  $\text{NH}_3$  gemäß:



fungieren Metallamide im Ammonosystem bekanntlich basenanalog. Da sämtliche Metallamide — mit Ausnahme von  $\text{KNH}_2$ <sup>13)</sup><sup>14)</sup> — in flüssigem  $\text{NH}_3$  schwerlöslich sind, erscheinen daher Lösungen von  $\text{KNH}_2$  für die Umsetzungen mit  $\text{CO}$  besonders geeignet.

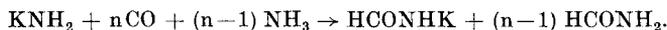
Die Untersuchungen werden in zwei verschiedenen Versuchsreihen durchgeführt, bei denen

1. das molare Verhältnis  $\text{KNH}_2:\text{CO}$  kleiner ist als 1:1 (d. h.  $\text{CO}$  liegt im Überschuß vor).

2. das molare Verhältnis  $\text{KNH}_2:\text{CO}$  größer ist als 1:1 (d. h.  $\text{KNH}_2$  liegt im Überschuß vor).

Sämtliche Umsetzungen werden in der gleichen Weise durchgeführt wie die Reaktionen der Metallcarbonyle bzw. deren Derivate im Ammonosystem, bei denen stets in Einschlußrohren von etwa 50 ml Inhalt gearbeitet wird, ohne daß die Reaktionspartner durch Schütteln, Rühren und dgl. durchmischt werden<sup>2)</sup>. Bezüglich der speziellen Experimentier-technik wird auf den Versuchsteil verwiesen.

Im ersten Fall ( $\text{CO}$  im Überschuß) erhält man bei der Einwirkung von  $\text{CO}$  auf  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  zwischen  $20$  und  $60^\circ$  gemäß:



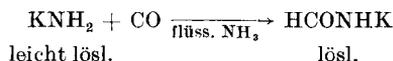
Formamid und Kaliumformamid nebeneinander, die analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert werden.

<sup>12)</sup> R. A. FRANZ u. F. APPLGATH, J. org. Chemistry **26**, 3304 (1961).

<sup>13)</sup> E. C. FRANKLIN, Z. physik. Chem. **69**, 272 (1909).

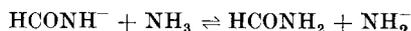
<sup>14)</sup> P. W. SCHENK u. H. TULHOFF, Angew. Chem. **74**, 943 (1962).

Diese Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, daß sich das in flüssigem  $\text{NH}_3$  gelöste  $\text{KNH}_2$  primär mit CO gemäß:



zu Kaliumformamid umgesetzt, das zuerst FRANKLIN und Mitarbeiter aus  $\text{HCONH}_2$  und  $\text{KNH}_2$  im Ammonosystem dargestellt haben<sup>15)16)</sup> und das sie als thermisch verhältnismäßig instabile Verbindung beschreiben.

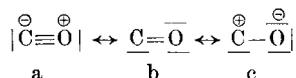
Im Sinne des protolytischen Gleichgewichtes



greift das vorliegende Amidion von neuem in die Reaktion ein, so daß schließlich, besonders im Temperaturbereich von 40–60°, sämtliches CO in Formamid überführt werden kann. Somit ist es möglich, durch verhältnismäßig kleine Mengen von  $\text{KNH}_2$  die Carbonylierung des  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HCONH}_2$  zu katalysieren. So lassen sich in einem Rotierautoklaven (Inhalt 1 Liter) z. B. 100 g flüssiges  $\text{NH}_3$  bei einem Betriebsdruck von etwa 150 atü bei 60° in Gegenwart von nur 0,4 g  $\text{KNH}_2$  innerhalb von 4 Tagen praktisch quantitativ in Formamid überführen, wobei die tägliche Druckabnahme 20 bis 30 Atmosphären beträgt. Eingehende Versuche haben gezeigt, daß die optimale Temperatur bei 60° liegt, während bei 120° bereits teilweise Zersetzung eintritt.

Die Annahme, daß das  $\text{KNH}_2$  als Katalysator fungiert, steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Autoren, wonach die Darstellung von alkylierten Formamiden aus Alkylaminen und CO unter Druck in Gegenwart von Alkali-alkylamiden erfolgt<sup>17)18)</sup>.

Bekanntlich lassen sich für die CO-Molekel die folgenden drei mesomeren Grenzstrukturen diskutieren:



Auf Grund von IR- und RAMAN-Spektren sowie zahlreicher Reaktionen des CO konnte gezeigt werden, daß die dreibindige Grenzstruktur a) am Grundzustand überwiegend beteiligt ist. Für die Deutung des Mechanismus der Reaktion von  $\text{KNH}_2$  mit CO geht man jedoch am besten von der zweibindigen Struktur b) aus, die ungeladen ist und ein Elektronensextett am C-Atom aufweist. Dadurch ist die CO-Molekel in der Lage, als LEWIS-Säure zu

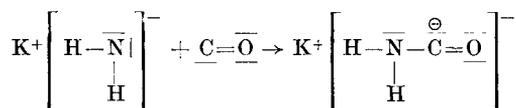
<sup>15)</sup> E. C. FRANKLIN u. O. F. STAFFORD, J. Amer. chem. Soc. **28**, 83 (1902).

<sup>16)</sup> E. C. FRANKLIN, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4915 (1933) und die dort zit. Lit.

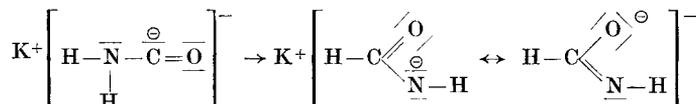
<sup>17)</sup> F. ASINGER, B. FELL u. R. ULBRICH, Synthesen mit Kohlenmonoxid, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1303, Köln und Opladen 1964 und die dort zit. Lit.

<sup>18)</sup> H. WINTELER, A. BIELER u. A. GUYER, Helv. chim. Acta **37**, 2370 (1954).

fungieren und mit nucleophilen Gruppen, wie dem  $\text{NH}_2^-$ -Ion, ein Elektronenoktett zu bilden, wobei wahrscheinlich ein instabiles Carbeniatsalz entsteht:



Dieses lagert sich dann durch eine inter- bzw. intramolekulare Protonenwanderung in das resonanzstabilisierte Kaliumformamid um:

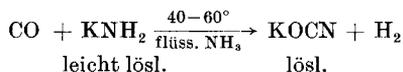


Verwendet man an Stelle von  $\text{KNH}_2$  das in flüssigem  $\text{NH}_3$  schwerlösliche  $\text{NaNH}_2$ , das man zweckmäßig durch doppelte Umsetzung von  $\text{KNH}_2$  und  $\text{NaN}_3$  im Ammonosystem darstellt, so verläuft die Reaktion mit  $\text{CO}$  grundsätzlich in der gleichen Weise, nur daß an Stelle von  $\text{HCONHK}$  das schwerer lösliche und stabilere  $\text{HCONHNa}$  gebildet wird.

### III. Die Reaktionen von Kohlenoxid mit überschüssigem Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

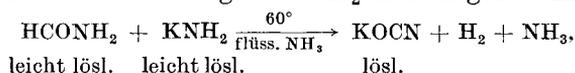
Auf Grund der obigen Versuchsergebnisse kann somit festgestellt werden, daß sich bei der Reaktion von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  zwischen  $20$  und  $60^\circ$  bei Anwesenheit von  $\text{KNH}_2$  ausschließlich  $\text{HCONH}_2$  bzw.  $\text{HCONHK}$  bildet, wenn das Molverhältnis  $\text{KNH}_2:\text{CO}$  kleiner als  $1:1$  ist.

Grundsätzlich andersartig verlaufen jedoch Versuche, bei denen mit überschüssigem  $\text{KNH}_2$  gearbeitet wird, das Molverhältnis  $\text{KNH}_2:\text{CO}$  also größer als  $1:1$  ist. Hierbei ist es entscheidend, ob die Untersuchungen im Temperaturbereich von  $40-60^\circ$  oder bei  $120^\circ$  durchgeführt werden. Im ersten Fall wird gemäß:



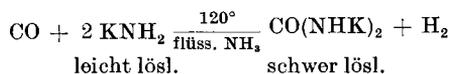
quantitativ Kaliumcyanat gebildet, das beim Abkühlen der Lösung auf  $-33^\circ$  zum größten Teil in farblosen Kristallen ausfällt. Infolge der unterschiedlichen Löslichkeiten von  $\text{KOCN}$  und  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  ist es daher ohne weiteres möglich, diese beiden Verbindungen voneinander zu trennen, was für die analytische und IR-spektroskopische Identifizierung des gebildeten  $\text{KOCN}$  von Bedeutung ist. Die nach der obigen Gleichung erwartete Menge von  $1$  Mol  $\text{H}_2$ /Mol  $\text{CO}$  wird bei allen Versuchen auch tatsächlich quantitativ gefunden.

Bemerkenswerterweise entsteht Kaliumcyanat auch bei der Umsetzung von Formamid mit überschüssigem  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$ :



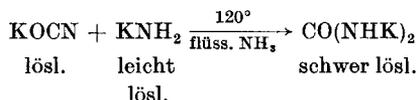
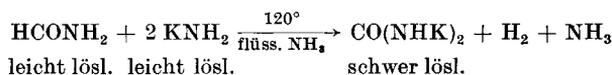
wobei ebenfalls genau  $1$  Mol  $\text{H}_2$ /Mol  $\text{HCONH}_2$  freigesetzt wird.

Führt man die Reaktion zwischen  $\text{KNH}_2$  und  $\text{CO}$  bei  $120^\circ$  durch, so entsteht unter Eliminierung von 1 Mol  $\text{H}_2$ /Mol  $\text{CO}$  gemäß:



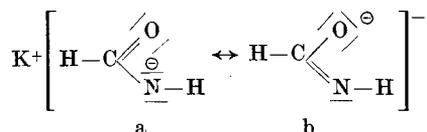
farbloser, feinkristalliner, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Dikaliumharnstoff, der in flüssigem  $\text{NH}_3$  nahezu unlöslich ist und mit Wasser und Alkoholen der sofortigen Solvolyse unterliegt. Nach entsprechend langen Reaktionszeiten läßt sich bei  $120^\circ$  kein  $\text{KOCN}$  mehr nachweisen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Dikaliumharnstoff auch bei der Umsetzung von überschüssigem  $\text{KNH}_2$  mit Formamid bzw. Kaliumcyanat bei  $120^\circ$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  gebildet wird:

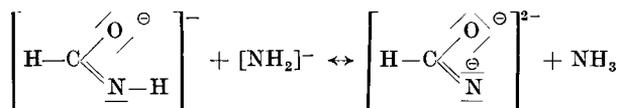


Dikaliumharnstoff konnte im übrigen bereits früher aus der schwachen Ammonosäure Harnstoff und  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  als gelatinöse Verbindung dargestellt werden<sup>15)19)</sup>.

Bei der Bildung von  $\text{KOCN}$  aus  $\text{CO}$  und überschüssigem  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  zwischen  $40$  und  $60^\circ$  dürfte primär Kaliumformamid entstehen, das infolge der Anwesenheit freier Amid-Ionen in der mesomeren Grenzform b) reagieren kann:



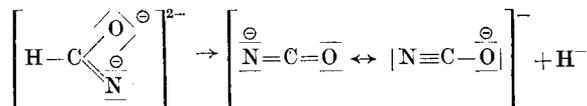
Im Sinne des Schemas



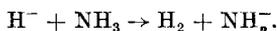
entsteht unter Protonenabspaltung das infolge seiner negativen Ladungen am Sauerstoff und Stickstoff äußerst instabile Ion  $\left[ \begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}^\ominus \end{array} \right]^{2-}$ , das unter

<sup>19)</sup> J. S. BLAIR, J. Amer. chem. Soc. 48, 96 (1926).

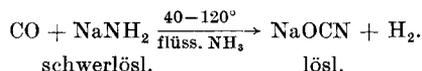
Bildung des resonanzstabilisierten Cyanations  $\text{H}^-$ -Ionen abspaltet:



Letztere unterliegen mit den Protonen des Lösungsmittels einer Synproportionierung zu molekularem  $\text{H}_2$ :



Führt man die gleichen Versuche mit  $\text{NaNH}_2$  durch, so erhält man zwischen  $40$  und  $120^\circ$  ausschließlich  $\text{NaOCN}$ :



Es ist somit charakteristisch, daß im Gegensatz zu der Reaktion mit  $\text{KNH}_2$  bei  $120^\circ$  kein Dinatriumharnstoff, sondern stets  $\text{NaOCN}$  gebildet wird, was auf die geringere Basizität von  $\text{NaNH}_2$  zurückzuführen ist.

### Beschreibung der Versuche

Das für die Umsetzungen benötigte flüssige  $\text{NH}_3$  wird vor seiner Verwendung über metallischem Na destilliert. Zur Reinigung muß das CO aus der Stahlflasche nach der Vorschrift von NAST und v. KRAKKAY<sup>20</sup>) nacheinander mit alkalischen Lösungen von  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und Pyrogallol gewaschen werden. Feuchtigkeit und die letzten Spuren von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  werden in einer auf  $-78^\circ$  gekühlten Falle ausgefroren.

Zur Darstellung von  $\text{KNH}_2$  werden 1–2 g metallisches Kalium, das vorher zur Reinigung in absolutem Dioxan auf  $60-70^\circ$  erwärmt wird, mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von Pt-Asbest umgesetzt<sup>21</sup>). Nach dem Abfiltrieren durch eine G3-Fritte und Abdampfen des Lösungsmittels wird die Verbindung bei  $50^\circ$  im Hochvakuum getrocknet<sup>22</sup>).

Die Darstellung des in flüssigem  $\text{NH}_3$  schwerlöslichen  $\text{NaNH}_2$  erfolgt am besten durch doppelte Umsetzung der Lösungen von 5,5 g  $\text{KNH}_2$  (0,1 Mol) und 6,5 g  $\text{NaN}_3$  (0,1 Mol), das vorher bei  $120^\circ$  im Hochvakuum getrocknet wird. Der erhaltene Niederschlag des entstandenen  $\text{NaNH}_2$  wird zur Entfernung von überschüssigem  $\text{KNH}_2$  bzw.  $\text{NaN}_3$  mehrmals mit flüssigem  $\text{NH}_3$  gewaschen.

Ausbeute: 3,5 g  $\text{NaNH}_2$  (0,09 Mol), das sind etwa 90%.

### I. Umsetzungen von CO mit Lösungen von $\text{KNH}_2$ in flüssigem $\text{NH}_3$ bei 20 bis $60^\circ$ (Molverhältnis $\text{KNH}_2$ : CO kleiner als 1:1)

In einem Einschlußrohr wird eine genau eingewogene Menge von  $\text{KNH}_2$  in 7 ml flüssigem  $\text{NH}_3$  unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gelöst und die entstandene Lösung mit flüssigem

<sup>20</sup>) R. NAST u. T. v. KRAKKAY, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 233 (1953).

<sup>21</sup>) F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1545 (1924).

<sup>22</sup>) Über die Löslichkeiten von  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaN}_3$  sowie von  $\text{KOCN}$ ,  $\text{NaOCN}$  und  $\text{CO}(\text{NHK})_2$  s. J. JANDER, Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak, Bd. I, Teilbd. 1, der Monographienreihe „Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln“, Braunschweig 1966.

Stickstoff eingefroren. Anschließend wird mit Hilfe einer TÖPLER-Pumpe ein genau abgemessenes Volumen von CO einkondensiert, das Rohr abgeschmolzen und auf die entsprechende Temperatur gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wird mit flüssiger Luft ausgefroren, eventuell nicht umgesetztes CO quantitativ bestimmt und das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende Gemisch von HCONH<sub>2</sub> und HCONHK wird bei -33° mit flüssigem NH<sub>3</sub> gewaschen, wobei ein Teil des schwerer löslichen HCONHK zurückbleibt. Aus dem Filtrat, das das gebildete HCONH<sub>2</sub> quantitativ neben dem gelösten Anteil von HCONHK enthält, wird das flüssige NH<sub>3</sub> abgedampft und HCONH<sub>2</sub> im Hochvakuum abdestilliert, was nur unter gewissen Verlusten möglich ist. Das im Rückstand verbleibende HCONHK wird hierbei wegen seiner thermischen Unbeständigkeit zersetzt. Die Versuchsergebnisse unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die für HCONHK berechneten Werte beziehen sich auf die KNH<sub>2</sub>-Einwaage, die gemäß: KNH<sub>2</sub> + CO → HCONHK quantitativ verbraucht wird; den für HCONH<sub>2</sub> berechneten Werten liegen die jeweils umgesetzten CO-Mengen abzüglich der CO-Anteile für die Bildung von HCONHK zugrunde.

Tabelle 1

Versuchsergebnisse der Umsetzungen von CO mit Lösungen von KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> (Molverhältnis KNH<sub>2</sub>:CO kleiner als 1:1)

Temp. °C	Zeit in Tagen	Eingesetztes CO		Nach Versuchsende abgepumptes CO		Also umgesetztes CO		Einwaage KNH <sub>2</sub>	
		ml	mMol	ml	mMol	ml	mMol	mg	mMol
20	20	488,2	21,8	65,5	2,92	422,7	18,87 (87%)	575	10,4
40	10	383,0	17,2	—	—	383,0	17,2	493,4	8,99
60	2,5	689,3	30,8	—	—	689,3	30,8	222,2	4,05

ber. mMol	Gebildetes HCONHK			ber. mMol	Gebildetes HCONH <sub>2</sub>		
	mg	gef. mMol	% d. Th.		mg	gef. mMol	% d. Th.
10,4	405,6	4,88	46,9	8,47	339,6	7,54	89
8,99	210,0	2,53	28,1	8,21	332,6	7,38	90
4,05	107,0	1,3	31,8	26,75	1035,0	23,0	86

Die Verbindungen HCONHK und HCONH<sub>2</sub> werden IR-spektroskopisch und analytisch identifiziert; so wurde z. B. gefunden:

HCONHK (83,1) ber.: C 14,45 (gef.: 14,32); H 2,43 (2,91); N 16,85 (17,06); K 47,03 (46,8)%.  
 HCONH<sub>2</sub> (45,0) ber.: C 26,66 (gef.: 26,92); H 6,71 (6,71), N 31,10 (31,55)%.

In einem besonderen Versuch dieser Reihe wird eine Lösung von 0,42 g KNH<sub>2</sub> (0,0076 Mol) in 100 g flüssigem NH<sub>3</sub> (etwa 5,9 Mol) mit CO unter einem Betriebsdruck von 150 atü in einem Rotierautoklaven (11 Inhalt) 4 Tage bei 60° zur Reaktion gebracht. Die CO-Aufnahme beträgt 20–30 at/Tag, wobei dafür Sorge getragen wird, daß der Betriebsdruck von 150 atü erhalten bleibt. Nach dieser Zeit wird das CO abgeblasen und die entstandene hellbraune Flüssigkeit im Vakuum destilliert (Sdp<sub>2mm</sub> etwa 95°).

Ausbeute: 200 g (4,4 Mol) HCONH<sub>2</sub>; entspr. 79% (bezogen auf die eingesetzte NH<sub>3</sub>-Menge).

## II. Umsetzungen von CO mit flüssigem NH<sub>3</sub> bei Gegenwart von NaNH<sub>2</sub> bei 40 und 60° (Molverhältnis NaNH<sub>2</sub>:CO kleiner als 1:1)

Die in Tab. 2 zusammengefaßten Versuche, bei denen an Stelle von KNH<sub>2</sub> das in flüssigem NH<sub>3</sub> schwerer lösliche NaNH<sub>2</sub><sup>22)</sup> verwendet wird, werden, wie vorher beschrieben, durchgeführt. Die Abtrennung des entstandenen HCONHN<sub>a</sub> gelingt in diesem Falle leichter, da die Verbindung erheblich schwerer löslich ist als HCONHK.

Tabelle 2

Versuchsergebnisse der Umsetzungen von CO mit flüssigem NH<sub>3</sub> bei Gegenwart von NaNH<sub>2</sub> (Molverhältnis NaNH<sub>2</sub>:CO kleiner als 1:1)

Temp. °C	Zeit in Tagen	Eingesetztes CO		Nach Versuchsende abgepumptes CO		Also umgesetztes CO		Einwaage NaNH <sub>2</sub>	
		ml	mMol	ml	mMol	ml	mMol	mg	mMol
40	2	232,8	10,4	43,0	1,9	189,8	8,5 (82%)	209	5,35
60	10	260,8	11,64	3,7	0,17	257,1	11,48 (99%)	199	5,1

Gebildetes HCONHN <sub>a</sub>				Gebildetes HCONH <sub>2</sub>			
ber. mMol	mg	gef. mMol	% d. Th.	ber. mMol	mg	gef. mMol	% d. Th.
5,35	302	4,5	84	3,15	123	2,73	87
5,1	304	4,54	89	6,38	256	5,8	90

Die entstandenen Verbindungen werden IR-spektroskopisch und analytisch identifiziert; so wurde z. B. gefunden:

HCONHN<sub>a</sub> (67,0) ber.: C 17,92 (gef.: 17,66); H 3,00 (2,78); N 20,90 (20,72); Na 34,30 (34,06)%.

## III. Umsetzungen von CO mit Lösungen von KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> bei 40 und 60° (Molverhältnis KNH<sub>2</sub>:CO größer als 1:1)

In Tab. 3 sind die bei 40 und 60° durchgeführten Umsetzungen von CO mit Lösungen von KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> wiedergegeben, bei denen das Molverhältnis KNH<sub>2</sub>:CO größer als 1:1 ist und bei denen KOCN und H<sub>2</sub> gebildet werden. Bei allen Versuchen wird die einge-

Tabelle 3

Versuchsergebnisse der Umsetzungen von CO mit Lösungen von KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> (Molverhältnis KNH<sub>2</sub>:CO größer als 1:1)

Temp. °C	Zeit in Tagen	Eingesetztes CO		Einwaage KNH <sub>2</sub>	
		ml	mMol	mg	mMol
40	12	277,9	12,4	686,7	12,45
60	3,5	234,2	10,46	644,2	11,7

Gebildetes H <sub>2</sub>			Gebildetes KOCN			
ber. mMol	ml	gef. mMol	ber. mMol	mg	gef. mMol	% d. Th.
12,4	277,1	12,37	12,4	541,0	6,68	54
10,46	234,9	10,48	10,46	712,7	8,79	84

setzte CO-Menge quantitativ verbraucht, so daß nach Versuchsende ausschließlich  $H_2$  abgepumpt werden kann. Infolge seiner geringeren Löslichkeit in flüssigem  $NH_3$  läßt sich das entstandene KOCN vom überschüssigen  $KNH_2$  abtrennen, wobei allerdings nicht unerhebliche Verluste auftreten, insbesondere, wenn die Verbindung mikrokristallin auftritt<sup>23</sup>).

Die Identifizierung des gebildeten KOCN erfolgt IR-spektroskopisch und analytisch<sup>23</sup>); so wurde z. B. gefunden:

KOCN (81,1) ber.: C 14,81 (gef.: 15,03); N 17,27 (17,52); K 48,25 (48,25)%.

Zum Nachweis, daß sich KOCN und  $H_2$  auch bei der Umsetzung von  $HCONH_2$  und überschüssigem  $KNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  bildet, wird eine Lösung von 476,5 mg  $KNH_2$  (8,64 mMol) und 170,3 mg  $HCONH_2$  (3,8 mMol) in 10 ml flüssigem  $NH_3$  bei  $60^\circ$  umgesetzt. Nach 40 Stunden lassen sich 86,2 ml  $H_2$  (3,8 mMol) abpumpen (ber. 3,8 mMol).

Das KOCN wird in der üblichen Weise abgetrennt und identifiziert.

#### IV. Umsetzung von CO mit einer Lösung von $KNH_2$ in flüssigem $NH_3$ bei $120^\circ$ (Molverhältnis $KNH_2:CO$ größer als 2:1)

Führt man die Umsetzung von CO mit überschüssigem  $KNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  bei  $120^\circ$  durch, so entsteht unter Eliminierung von  $H_2$  an Stelle von KOCN Dikaliumharnstoff<sup>22</sup>). Hierzu wird eine Lösung von 2,018 g  $KNH_2$  (36,5 mMol) in 10 ml flüssigem  $NH_3$  mit 264,8 ml CO (11,8 mMol) bei  $120^\circ$  40 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung des Versuches, bei dem das verwendete Einschlußrohr in einem Handautoklaven mit flüssigem  $NH_3$  als Gegendruck erwärmt wird, lassen sich 263,5 ml  $H_2$  (11,54 mMol) abpumpen (ber. 11,8 mMol). Die in flüssigem  $NH_3$  sehr schwer lösliche<sup>22</sup>), feinkristalline, farblose Verbindung erweist sich als Dikaliumharnstoff, der durch  $H_2O$  unter Bildung von  $CO(NH_2)_2$  sofort hydrolysiert wird.

Ausbeute: 1520 mg  $CO(NHK)_2$ , das sind etwa 95% d. Th.

$CO(NHK)_2$  (136,24) ber.: C 8,82 (gef.: 9,35); H 1,51 (1,65); N 20,56 (20,12); K 57,39 (57,02)%.

Dikaliumharnstoff bildet sich im übrigen auch, wenn man 701,3 mg KOCN (8,65 mMol) mit einer Lösung von 771,0 mg  $KNH_2$  (13,98 mMol) in 10 ml flüssigem  $NH_3$  bei  $120^\circ$  9 Tage lang reagieren läßt. Zur Entfernung des überschüssigen  $KNH_2$  wird mit flüssigem  $NH_3$  gewaschen und das gebildete  $CO(NHK)_2$  direkt ausgewogen. Ausbeute: 943,0 mg  $CO(NHK)_2$ , das sind etwa 80% d. Th.

Schließlich entsteht Dikaliumharnstoff unter  $H_2$ -Entwicklung auch dann, wenn  $KNH_2$  und  $HCONH_2$  im Molverhältnis 2:1 bei  $120^\circ$  miteinander reagieren.

#### V. Umsetzungen von CO mit $NaNH_2$ in flüssigem $NH_3$ bei 40 bis $120^\circ$ (Molverhältnis $NaNH_2:CO$ größer als 1:1)

Bringt man CO mit überschüssigem  $NaNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  zur Reaktion, so wird unter  $H_2$ -Entwicklung ausschließlich  $NaOCN$  gebildet, ganz gleich, ob man bei 40, 60 oder  $120^\circ$  arbeitet. Die Umsetzungen werden jeweils in 10 ml flüssigem  $NH_3$  durchgeführt. Da das gebildete  $NaOCN$  löslicher als das im Überschuß verwendete  $NaNH_2$  ist, wird ersteres zweckmäßig aus flüssigem  $NH_3$  umkristallisiert und so abgetrennt<sup>22</sup>).

<sup>23</sup>) F. FEIGL, Tüpfelanalyse, Bd. 1.: Anorganischer Teil, 4. Aufl., S. 289, Frankfurt am Main 1960.

Tabelle 4  
 Versuchsergebnisse der Umsetzungen von CO mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  
 $\text{NH}_3$  (Molverhältnis  $\text{NaNH}_2$ :CO größer als 1:1)

Temp. °C	Zeit in Tagen	Eingesetztes CO		Einwaage $\text{NaNH}_2$	
		ml	mMol	mg	mMol
40	3,7	90,5	4,04	183,0	4,69
60	2,5	410,9	18,34	831,3	21,23
120	4,5	262,3	11,71	962,4	24,68

ber. mMol	Gebildetes $\text{H}_2$		ber. mMol	Gebildetes NaOCN		
	ml	gef. mMol		mg	gef. mMol	% d. Th.
4,04	87,8	3,92	4,04	173,0	2,66	66
18,34	401,3	17,92	18,34	908,0	13,97	76
11,71	261,5	11,68	11,71	410,0	6,3	54

Das gebildete NaOCN wird IR-spektroskopisch und analytisch<sup>23)</sup> identifiziert; so wurde z. B. gefunden:

NaOCN (65,0) ber.: C 18,47 (gef.: 18,46); N 21,55 (21,37); Na 35,36 (35,20)%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh., sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Erlangen, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1966.