

Über die Einwirkung von Fluor auf Harnstoff

VON OSKAR GLEMSEK UND HORST LÜDEMANN¹⁾

Inhaltsübersicht

Bei der Einwirkung von Fluor auf Harnstoff entstehen bei -30°C Hydrazodicarbonamid $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, HF, NH_3 , COF_2 und CO_2 . Bei Raumtemperatur ist das Hauptprodukt Hydrazodicarbonamid neben HF, NH_3 , COF_2 , CO_2 und Biuret. Hydrazodicarbonamid gibt beim Verseifen mit halbkonzentrierter Schwefelsäure Hydrazinsulfat.

Aus dem Fluorgenerator stammendes OF_2 bildet mit NH_3 als Nebenprodukt NO und NO_2 .

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Einwirkung von Fluor auf Harnstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, bei -30°C und bei Raumtemperatur untersucht.

Während bei -196°C keine Reaktion beobachtet wird, setzt diese bei den anderen genannten Temperaturen sofort unter starker Wärmeabgabe ein.

Reaktion bei -30°C

Läßt man mit Stickstoff verdünntes Fluor (Verhältnis 2:1) auf Harnstoff einwirken, dann färbt sich dieser an der Berührungszone Harnstoff-Fluor gelb. Es bildet sich dabei flüssiger Fluorwasserstoff, in dem sich Harnstoff ohne chemische Veränderung auflöst, wie schon FREDENHAGEN²⁾ erkannt hat. Im Verlauf des Versuchs ging die gelbe Farbe der Harnstofflösung in karminrot über; gleichzeitig fiel aus der Lösung ein farbloser Stoff aus.

Hinter dem kupfernen Reaktionsgefäß³⁾ befanden sich einige Quarzfallen, in denen die flüchtigen Produkte fraktioniert kondensiert wurden. Bei der anschließenden Destillation im Hochvakuum wurde aus einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle, in der sich eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit befand, OF_2 isoliert. In zwei anderen Fallen (-120 und -183°C) war ein Gemisch aus CO_2 und COF_2 vor-

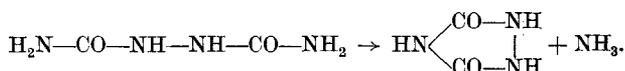
¹⁾ Diplomarbeit, Göttingen 1955.

²⁾ K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem., Abt. A **164**, 176 (1933).

³⁾ Zur Beobachtung der Umsetzung im Reaktionsgefäß wurde dieses zuerst aus Quarzglas hergestellt.

handen, das, wie RUFF und MILTSCHITZKI⁴⁾ beschreiben, durch Destillation oder fraktionierte Kondensation sehr schwer zu trennen ist. Übrigens entsteht das Gemisch beider Gase immer bei der Fluorierung organischer Stoffe, die eine Carbonylgruppe enthalten⁴⁾.

Die rote Lösung des flüssigen Fluorwasserstoffs im Reaktionsgefäß gab bei +15° C unter Entfärbung neben Fluorwasserstoff noch NO₂ und im Vergleich dazu etwas mehr NO ab. Aus der nunmehr farblosen Lösung wurde der Fluorwasserstoff im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in Wasser aufgenommen; ein geringer Teil davon blieb ungelöst. In der wäßrigen Lösung konnten Ammoniumfluorid und sehr wenig unveränderter Harnstoff nachgewiesen werden. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand des Reaktionsproduktes war nach dem Schmelzpunkt von 244–245° C und der Analyse Hydrazodicarbonamid. Durch 5stündiges Erhitzen auf 200–210° C konnte Hydrazodicarbonamid unter Abspaltung von NH₃ in Urazol verwandelt werden nach



Urazol wurde in verd. Schwefelsäure von konzentrierter Salpetersäure wie Bleidioxyd in die Azoverbindung überführt⁵⁾, die in Äther mit roter Farbe löslich und beständig ist.

Reaktion bei Raumtemperatur

Auch bei diesem Versuch wurde Harnstoff an der Berührungzone Harnstoff–Fluor gelb; er schmolz an dieser Stelle und wurde langsam verbraucht, wobei nach kurzer Zeit eine intensiv blaue Lumineszenz entstand, die erst aufhörte, als der ganze Harnstoff verschwunden war. Nach Beendigung der unter starker Wärmeabgabe verlaufenden Umsetzung fand sich im Reaktionsgefäß eine farblose feste Substanz und wenig einer farblosen Flüssigkeit. Die hinter dem Reaktionsgefäß angebrachten, gekühlten Quarzfallen enthielten eine weiße, feste Substanz, die als Gemisch von CO₂ und COF₂ identifiziert wurde. Stickoxyde waren — im Gegensatz zum Versuch bei –30° C — nur in Spuren nachzuweisen.

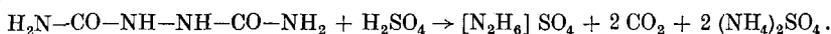
Der Hauptbestandteil der bei der Umsetzung entstandenen Produkte blieb als Rückstand im Reaktionsgefäß. Der davon in Wasser unlösliche Anteil war Hydrazodicarbonamid (Hauptmenge des Reak-

⁴⁾ O. RUFF u. G. MILTSCHITZKI, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 154 (1935).

⁵⁾ J. THIELE u. O. STANGE, Liebigs Ann. Chem. **283**, 41 (1894).

tionsprodukts); in der Lösung wurden NH_4^+ - und F^- -Ionen und, im Gegensatz zum vorigen Versuch, auch Biuret festgestellt.

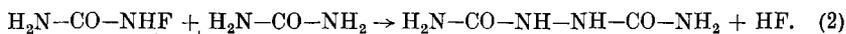
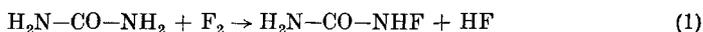
Durch Verseifung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure bei 100°C bildete sich aus Hydrazodicarbonamid unter Abspaltung von CO_2 Hydrazinsulfat nach



Bei der Einwirkung von Fluor auf Harnstoff kann man also über Hydrazodicarbonamid Hydrazin gewinnen.

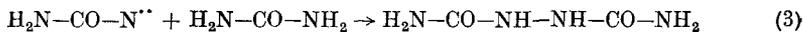
Deutung des Reaktionsverlaufs

Bei der Einwirkung von Fluor auf Harnstoff wurden folgende Verbindungen nachgewiesen: CO_2 , COF_2 , NO , NO_2 , NH_3 , Biuret (nur bei Raumtemperatur) und Hydrazodicarbonamid. Das weiter gefundene OF_2 stammt sicher aus dem Fluorgenerator. Die Entstehung des Hydrazodicarbonamids läßt sich folgendermaßen formulieren:



Die Umsetzungen (1) und (2) sind analog einer von KREFFT⁶⁾ gegebenen Reaktion. Durch Einleiten von NH_2F (durch Elektrolyse von $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ gewonnen) in 10proz. Ammoniaklösung, der ein Tropfen Leim zugesetzt war, erhielt der Autor Hydrazin mit 65proz. Ausbeute. Die Reaktion ähnelt sehr der Hydrazinsynthese von RASCHIG.

Man könnte aber auch an das Imidradikal NH'' als Zwischenverbindung denken, wie dies BREDIG und KÖNIG⁷⁾ bei der Synthese von Hydrazin im gekühlten Hochspannungslichtbogen, HOFMANN und KORPIUM⁸⁾ beim oxydativen Abbau des Ammoniaks und FICHTER und GOLDBACH⁹⁾ bei der Einwirkung von Fluor auf wäßrige Lösungen von Ammoniak getan haben. In diesem Falle würde Monofluorharnstoff sofort unter Abspaltung von HF in das substituierte Imidradikal übergehen, das seinerseits mit Harnstoff nach



reagiert. Dies wäre auch damit in Einklang, daß außer dem von RUFF und STAUB¹⁰⁾ beschriebenen NH_2F kein Derivat des Typs $\text{R}-\text{NHF}$ bekannt ist. So hatten wir vergebens versucht, dem Mono- bzw. Dichlorharnstoff entsprechende Verbindungen herzustellen¹¹⁾.

⁶⁾ O. TH. KREFFT, Franz. P. 735020 (1933).

⁷⁾ G. BREDIG u. A. KÖNIG, Naturwiss. **16**, 493 (1928).

⁸⁾ K. A. HOFMANN u. J. KORPIUM, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3000 (1931).

⁹⁾ FR. FICHTER u. A. GOLDBACH, Helv. chim. Acta **15**, 1511 (1932).

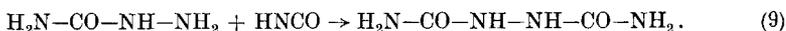
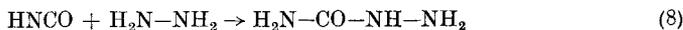
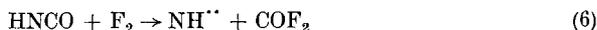
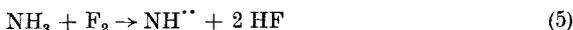
¹⁰⁾ O. RUFF u. A. STAUB, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 32 (1931).

¹¹⁾ O. GLEMSER u. H. LÜDEMANN, nicht veröffentlicht.

Die anderen bei der Reaktion noch entstandenen Produkte, sowie die Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Ausbeute an Hydrazodicarbonamid zunimmt, macht die Zersetzung des Harnstoffs nach



sehr wahrscheinlich. Nimmt man wieder die Bildung von NH^{\bullet} -Radikalen an, dann kann man formulieren:



Das nach (4) entstandene HNCO konnte nicht nachgewiesen werden, da es vermutlich sofort weiter reagiert. So ist auch die Bildung von Biuret durch Anlagerung von Harnstoff an Cyansäure zu erklären.

CO_2 wird aus der Hydrolyse von COF_2 (verursacht durch vorhandene Feuchtigkeit) stammen. Das Auftreten von Stickoxyden ist durch die Einwirkung von OF_2 (aus dem Fluorgenerator) auf NH_3 zu erklären. Bei dem Versuch bei Raumtemperatur waren Stickoxyde nur in Spuren nachzuweisen. Da kein OF_2 kondensiert werden konnte, dürfte OF_2 nur in Spuren zugegen gewesen sein. Daß Stickoxyde aus OF_2 und NH_3 entstehen können, haben schon v. WARTENBERG und KLINKOTT¹²⁾ beobachtet.

Beschreibung der Versuche

I. Reaktion bei -30°C

Die Apparatur bestand aus einer Kupferente mit aufgesetztem Vorratsgefäß für Harnstoff und 4 Quarzfallen, die der Reihe nach auf -80 , -120 , -183 und -183°C gekühlt wurden. Nachdem in das Vorratsgefäß 3 g Harnstoff eingefüllt wurden, die zuvor 24 Stunden über P_2O_5 bei 75°C im Vakuum getrocknet worden waren, wurde die Apparatur ausgeheizt und dann mit N_2 durchspült. Anschließend wurde der Harnstoff in das Reaktionsgefäß gegeben und Fluor zusammen mit N_2 (im Verhältnis 1:2) eingeleitet.

Die Reaktion setzt dann in der bereits oben geschilderten Weise ein. Im Verlauf des Versuchs wird die Harnstofflösung karminrot und ein farbloser Stoff fällt aus der Lösung aus (Beobachtungen in der Quarzente). Nach 2 Stunden ist der Versuch zu Ende.

Die Fallen -120 und -183° enthalten eine weiße feste Substanz, letztere zudem noch eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit. Diese wird im Hochvakuum fraktioniert. Der Siedepunkt der Substanz lag bei -145 – -148° .

Molekulargewicht: Einwaage 0,0973 g; $T = 294,8^\circ \text{K}$; $V = 369,84 \text{ ml}$; $p = 89,0 \text{ Torr}$. Molekulargewicht gefunden 54,35; berechnet für OF_2 54,0 (Siedepunkt $-144,8^\circ \text{C}$)

Analyse: Umsatz der im Dichtekolben eingewogenen Gasmenge mit salzsaurer KJ-Lösung. Das freigewordene Jod wird mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert:



¹²⁾ H. v. WARTENBERG u. G. KLINKOTT, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 413 (1930).

Einwaage: 97,3 mg; 71,3 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Entsprechen 96,25 mg OF_2 . Die Einwaage enthält 98,9% OF_2 .

Die weiße feste Substanz in den Fallen -120 und -183°C wird vereinigt und ein Teil davon in eine mit Kalilauge gefüllte Bürette destilliert. Es tritt vollständige Absorption ein. In der Lösung werden mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ CO_3^{3-} -Ionen und mit Ca^{2+} F^- -Ionen nachgewiesen. Die Substanz riecht stechend. Offenbar Mischung aus CO_2 und COF_2 .

Molekulargewicht: Einwaage 0,2138 g. $T = 293,65^\circ\text{K}$; $V = 369,84$ ml; $p = 183,7$ Torr. Molekulargewicht gefunden 57,63.

Analyse: Die im Dichtekolben eingewogene Gasmenge wird mit verd. Kalilauge hydrolysiert und das entstandene F^- -Ion als PbFCl nach SPECHT¹³⁾ gefällt und gewogen.

Auswaage PbFCl 1,0665 g; entspr. 77,4 mg F. Dem Molekulargewicht von 57,63 entsprechen 38,09% $\text{CO}_2 = 81,4$ mg CO_2 und 61,91% $\text{COF}_2 = 131,4$ mg COF_2 . Für ein solches Gemisch berechnet sich der F-Gehalt zu 76,2 mg, was in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert von 77,44 mg ist.

Die konzentriert flußsaure Lösung im Reaktionsgefäß wird auf $+15^\circ\text{C}$ erwärmt und das entwickelte Gas in einer Quarzfalle zu einer rotvioletten Substanz kondensiert. Zur Entfernung von mitgerissenem HF wird nochmals über NaF destilliert. Das Gas entfärbt KMnO_4 -Lösung und scheidet Jod aus KJ-Lösung aus. Ein Teil des braunen Gases wird in eine Bürette mit verd. Kalilauge destilliert. Es tritt teilweise Absorption ein. Das über der Kalilauge stehende Gas ist farblos, wird aber durch zugegebenen Sauerstoff sofort braun. Nach Schütteln mit der Bürettenlösung erfolgt erneut Absorption unter Entfärbung des Restgases. Die Bürettenlösung gibt die bekannten Reaktionen auf NO_2^- und NO_3^- . Die Versuche zeigen, daß mehr NO als NO_2 entstanden ist.

Aus dem Reaktionsgefäß wird sodann der Fluorwasserstoff im Vakuum abgezogen und in einem Kupferrohr mit NaF-Füllung absorbiert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und man filtriert vom Ungelösten ab. In der wäßrigen Lösung befinden sich Harnstoff, NH_4^+ - und F^- -Ionen.

Der ungelöste Rückstand wird zweimal aus konzentrierter Sodalösung umkristallisiert. Danach zeigt er den Schmelzpunkt $244-245^\circ\text{C}$. Bei rascher Erhitzung liegt der Zersetzungspunkt bei 255°C . Bei längerem Erwärmen oberhalb von 200° wird langsam NH_3 abgegeben. Ammoniakalische Silbersalzlösung wird in der Kälte reduziert.

Analyse: Einwaage 5,051 mg. 3,78 mg CO_2 ; 2,37 mg H_2O . Gefunden 20,42% C; 5,25% H. Berechnet für $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$: 20,34% C; 5,12% H. Stickstoffbestimmung: Einwaage 1,883 mg. 0,805 ml N_2 bei $23,8^\circ$ und 748 Torr. Gefunden 48,39% N; berechnet 47,44% N.

Bei 5stündigem Erhitzen auf $200-210^\circ$ entsteht unter Abgabe von NH_3 das Urazol. Dies wird in verd. Schwefelsäure mit PbO_2 in die Azoverbindung überführt, die in Äther mit roter Farbe löslich ist.

II. Reaktion bei Raumtemperatur

Die Reaktion wurde wie bei I durchgeführt. Der Harnstoff wird an der Berührungszone mit Fluor gelb gefärbt und schmilzt, wobei eine intensive Lumineszenz auftritt, die beim Abkühlen auf -20°C verschwindet. Nach Beendigung der Reaktion (2 Stunden) findet man eine farblose, feste Substanz und wenig einer farblosen Flüssigkeit im Reaktionsgefäß. Die mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Quarzfallen enthalten eine weiße, feste Substanz.

¹³⁾ F. SPECHT, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 181 (1937).

Die im Reaktionsgefäß verbliebenen Produkte werden in Wasser aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom unlöslichen Rückstand ist Harnstoff im Filtrat nur durch die empfindliche Furfurol-Acetonprobe zu erkennen. Biuret wird durch den Schmelzpunkt von 193°C und durch die Biuretreaktion nachgewiesen. Der unlösliche Rückstand, die Hauptmenge des Reaktionsprodukts, wird wieder wie bei I) durch Umkristallisation gereinigt. Schmelzpunkt $244\text{--}245^{\circ}\text{C}$.

Analyse: Einwaage 4,952 mg. 3,77 mg CO_2 ; 2,30 mg H_2O . Gefunden 20,77% C; 5,20% H. Berechnet für $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$: 20,34% C; 5,12% H. Stickstoffbestimmung: Einwaage 2,417 mg. 1,034 ml N_2 bei 24°C und 745 Torr. Gefunden 48,31% N; berechnet 47,44% N.

In der auf -80°C gekühlten Quarzfalle wird HF festgestellt; die Substanz in den tiefer gekühlten Fallen wird wie bei I) aufgearbeitet. Auch hier liegt ein Gemisch von CO_2 und COF_2 vor.

Molekulargewicht: Einwaage 0,2317 g. $T = 293,3^{\circ}\text{K}$; $V = 369,84$ ml; $p = 190,9$ Torr. Molekulargewicht 60,03.

Analyse: Die im Dichtekolben befindliche Gasmenge wird mit verd. Kalilauge hydrolysiert. Bestimmung des entstandenen F^- -Ions wie bei I). Auswaage PbFCl 1,3535 g. Entspricht 98,28 mg F.

Das Molekulargewicht von 60,03 entspricht einem Gemisch von 27,18% CO_2 und 72,82% COF_2 . Für ein solches Gemisch errechnet sich der F-Gehalt zu 97,13 mg.

In der Bürettenlösung konnten Spuren von NO_2^- mit α -Naphthylamin und Sulfanilsäure festgestellt werden. NO_2^- -Ionen sind also bei der Hydrolyse nur in geringer Menge entstanden.

Hydrazinsulfat aus Hydrazodicarbonamid: Etwas Hydrazodicarbonamid wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure längere Zeit auf 100°C erhitzt. Das Fortschreiten sowie das Ende der Reaktion wird durch die CO_2 -Entwicklung verfolgt. Nach dem Erkalten kristallisiert aus der schwefelsauren Lösung Hydrazinsulfat aus. Zur Identifizierung wurde dieses mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd umgesetzt: Benzalazin Schmelzpunkt 93°C (Literaturwert 93°); Salicylalazin Schmelzpunkt $214\text{--}215^{\circ}\text{C}$ (Literaturwert 213°).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Farbwerken Hoechst und dem Fonds der Chemie danken wir sehr für wertvolle Unterstützung.

Göttingen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1956.