

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 13/14 · Seite 299-350 · 7. Juli 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Die neuen Harnstoff-Additionsverbindungen

Von Dr. W. SCHLENK jr., Ammoniaklaboratorium der BASF, Ludwigshafen/Rh.

Die Harnstoff-Additionsprodukte bilden eine neue systematische Verbindungsklasse, die auch für die Technik Interesse gewinnt. Die Entdeckung, Bildungsweise, Struktur und die praktischen Anwendungsmöglichkeiten werden dargelegt.

Entdeckung der Harnstoff-Additionsverbindungen

Auch in unseren Tagen ist es noch möglich, einem bescheiden ausgerüsteten Chemikalienschrank Stoffe zu entnehmen, sie im Reagenzglas zu mischen, umzuschütteln und dabei zu neuen Körpern zu kommen, die nicht nur zur Bereicherung der, wie *P. Walden* einmal gesagt hat, ohnehin an Überernährung leidenden Systematik beitragen, sondern an denen grundsätzlich Neues zu lernen ist und die zudem auch noch für die Technik interessant sind. Die von *M. F. Bengen* entdeckten Harnstoff-Additionsverbindungen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate sind ein Beispiel hierfür! So überraschend die Existenz dieser Stoffe ist – wer hätte erwartet, daß *n*-Oktan oder *Cetan* mit Harnstoff wohlkristallisierte und beständige Verbindungen bilden! –, so amüsant und aufzeichnenswert ist die Geschichte ihrer Entdeckung.

*M. F. Bengen*¹⁾ war mit Untersuchungen pasteurisierter Milch beschäftigt. Als er gelegentlich Proben mit Harnstoff versetzte, beobachtete er, daß sich hierbei unter gewissen Bedingungen das Fett in einer Form abschied, die zu dem Versuch ermutigte, auf den Harnstoff-Zusatz ein Verfahren zur Fettbestimmung in der Milch aufzubauen. Um gewisse, zunächst als Emulsion gedeutete Erscheinungen, die bei dem Verfahren störten, zu verhindern, setzte *Bengen* einer der Proben eine Spur Oktylalkohol zu. Zufällig blieb das Röhrchen mit dem Alkohol-Zusatz einige Zeit stehen. Dabei schieden sich an der Berührungsfläche der Schichten kleine Krystalle ab, deren Untersuchung ergab, daß sie einerseits Harnstoff und andererseits eine organische Substanz enthielten. Ein Vergleichsversuch der Mischung von wässriger Harnstoff-Lösung mit *n*-Oktylalkohol ohne Milch ergab, daß die Krystalle aus Harnstoff und Oktylalkohol bestanden. Als auch einige andere höhere Alkohole, Säuren und Ester Abscheidung ähnlicher Krystalle hervorriefen, war es zu den Kohlenwasserstoffen nur noch ein Schritt. Mit *n*-Oktan fiel die Probe positiv aus, mit *iso*-Oktan negativ. Damit war das Prinzip des unterschiedlichen Verhaltens der geradkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffe gegen Harnstoff entdeckt. Da die gewonnene Erkenntnis versprach, für die Trennung von anderweitig nicht oder nur schwierig zerlegbaren Stoffgemischen verwertbar zu sein, faßte *Bengen* seine Beobachtungen in einer Patentanmeldung zusammen, die er 1940 beim damaligen Deutschen Reichspatentamt einreichte und bald darauf an die IG.-Farbenindustrie A.-G. übertrug.

Im Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik konnten die neuen Harnstoff-Additionsverbindungen nunmehr mit größeren experimentellen Hilfsmitteln, als sie *Bengen* zur Verfügung standen, näher untersucht werden. Die technisch wichtigen Befunde wurden in weiteren Patentanmeldungen niedergelegt; über die wissenschaftlich interessierenden Ergebnisse wurde erstmals 1948 bzw. 1949 in der Zeitschrift *Experientia*²⁾, sodann auf der Hauptversammlung 1949 der Gesellschaft

Deutscher Chemiker³⁾ und in Liebigs Annalen⁴⁾ berichtet. Durch die Übergabe des deutschen Patentbesitzes (1945) an die Alliierten waren schon vorher auch andernorts die neuen Harnstoff-Verbindungen bekannt geworden und so hat mittlerweile in weiteren Laboratorien eine umfangreiche Bearbeitung der Entdeckung *Bengens* eingesetzt^{5), 6, 7, 8, 9)}.

In dem vorliegenden, auf Bitte dieser Zeitschrift verfaßten Aufsatz sollen die wichtigsten bereits publizierten⁴⁾ Ergebnisse kurz zusammengefaßt und die technischen Möglichkeiten des „Harnstoff-Verfahrens“ etwas eingehender erörtert werden.

Bildung und Struktur der Additionsprodukte

Die auffälligsten Tatsachen, auf die man beim Studium des Additionsvermögens des Harnstoffs stieß, und die es zu deuten galt, waren folgende: Für den Eintritt der Addition spielt die chemische Natur der Addenden, das heißt die Art und Anzahl ihrer funktionellen Gruppen, nur eine untergeordnete Rolle: Paraffine, Olefine, Halogenide, Amine, Carbonsäuren, Ester, Ketone, Alkohole, Mercaptane und andere Verbindungsklassen sind gleichermaßen zur Addition an Harnstoff befähigt. Das ausschlaggebende Moment ist die molekulare Gestalt der Addenden: zur Addition befähigt sind geradkettige Verbindungen, nicht oder nur in Ausnahmefällen dagegen Körper mit verzweigter oder cyclischer Struktur. In der Beständigkeit der Addukte der genannten Verbindungsklassen bestehen Unterschiede. Bei den Addukten homologer Reihen steigt die Beständigkeit mit zunehmender Kettenlänge der addierten Moleküle; die untere Grenze für die Existenzfähigkeit der Addukte bei gewöhnlicher Temperatur liegt in der Regel bei einer Länge von etwa 6 Å der Partnermolekülen. Das Molverhältnis der Komponenten in den Additionsverbindungen ist, unabhängig von etwaiger „Wertigkeit“ der Komponenten, sehr angenähert eine lineare Funktion der Kettenlänge der addierten Moleküle. Es binden z. B. Produkte mit einer Kette von 4 C-Atomen etwa 4, solche mit einer Kette von 10 C-Atomen etwa 8 Moleküle Harnstoff pro Mol. Für die Zusammensetzung der Addukte gilt das Gesetz der konstanten Proportionen, sie sind also nach herkömmlichem Brauch eindeutig als echte Verbindungen zu bezeichnen. Das Molverhältnis ist jedoch, allem Herkommen widersprechend, bei diesen Additionsverbindungen in der Regel nicht ganzähnlich.

Den Schlüssel für das Verständnis dieser merkwürdigen, zum Teil bisher analogielen Befunde lieferte die röntgenographische Krystallstrukturuntersuchung. Pulverdiagramme zeigten zunächst, daß die meisten der Produkte – einige wenige nehmen

¹⁾ W. Schlenk Jr., diese Ztschr. 61, 447 [1949].

²⁾ W. Schlenk Jr., Liebigs Ann. Chem. 565, 204 [1949].

³⁾ W. J. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, A. W. Weitkamp u. R. F. Marschner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2947 [1949].

⁴⁾ O. Redlich, A. E. Smith, G. M. Gable, A. K. Dunlop u. R. H. Millar, ebenda 1950 im Druck.

⁵⁾ A. Bailey Jr., R. A. Bannerot, L. C. Fetterly u. A. G. Smith, ebenda 1950, im Druck.

⁶⁾ H. Schlenk u. T. H. Holman, Science [New York] 1950, im Druck.

⁷⁾ H. A. Newey, E. C. Shokal, A. C. Mueller, Th. F. Bradley, J. Amer. Chem. Soc. 1950, im Druck.

¹⁾ Die folgende Schilderung der Entdeckung ist einer brieflichen Mitteilung Dr. Bengens entnommen.

²⁾ F. Bengen u. W. Schlenk Jr., Experientia 5, 200 [1949].

eine Sonderstellung ein – die gleiche Struktur besitzen (M. Herbst und C. Peters).

Diese Struktur ist, nach dem Ergebnis der von C. Hermann ausgeführten Untersuchung, folgender Art: Die Harnstoffmoleküle bilden ein invariables Grundgitter, das kanaliforme Hohlräume birgt, in denen die Moleküle der Verbindungspartner ihren Platz haben. Bild 1 gibt schematisiert die hexagonale Elementarzelle wieder ($a = 8,20$; $c = 11,1$; $Z = 6$ Moleküle Harnstoff). Bild 2 zeigt proportionalgetreu einen Ausschnitt aus dem Kristall des Harnstoff-Adduktes von n-Oktan, wobei die Moleküle durch die üblichen Kästchenmodelle versinnbildlicht sind.

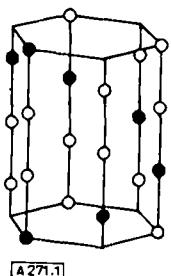


Bild 1
Die Elementarzelle des hexagonalen Grundgitters der Harnstoff-Addukte

Das von C. Hermann entwickelte Strukturbild des Harnstoff-Grundgitters ließ sich aufs beste mit den analytisch ermittelten Molverhältnissen der Verbindungspartner in Einklang bringen. Daß bei kanaliformer Struktur dieser Art angenäherte Proportionalität zwischen der Länge der eingelagerten Molekülen und Menge des jeweils gebundenen Harnstoffs zu verstehen ist, bedarf keiner weiteren Erörterung. Für den Abstand *head to tail* zwischen den eingelagerten Partnermolekülen errechnet sich bei Zugrundelegung der analytisch ermittelten Molverhältnisse und der von Hermann ermittelten Gitterdimensionen ein von Größe und Art der eingelagerten Molekülen fast unabhängiger Wert von etwa 2,4 Å, wenn man annimmt, daß die Moleküle idealgestreckt in den Kanälen liegen. Die zunächst so überraschende Nichtganzzahligkeit der Molverhältnisse ist als einfache Konsequenz des Packungsprinzips der Aneinanderreihung der Moleküle unter durchgängiger Einhaltung des offenbar dem

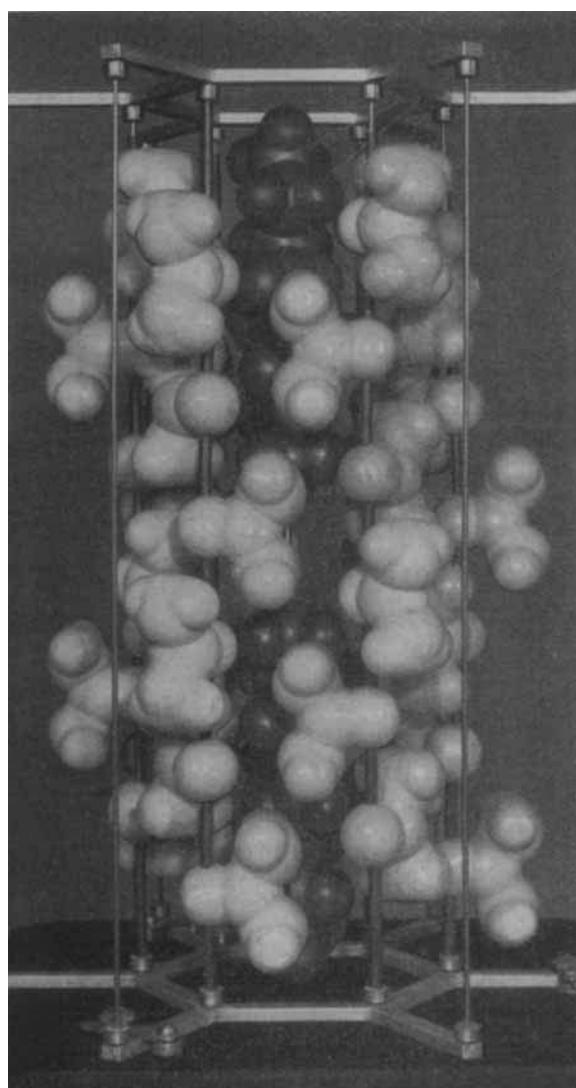
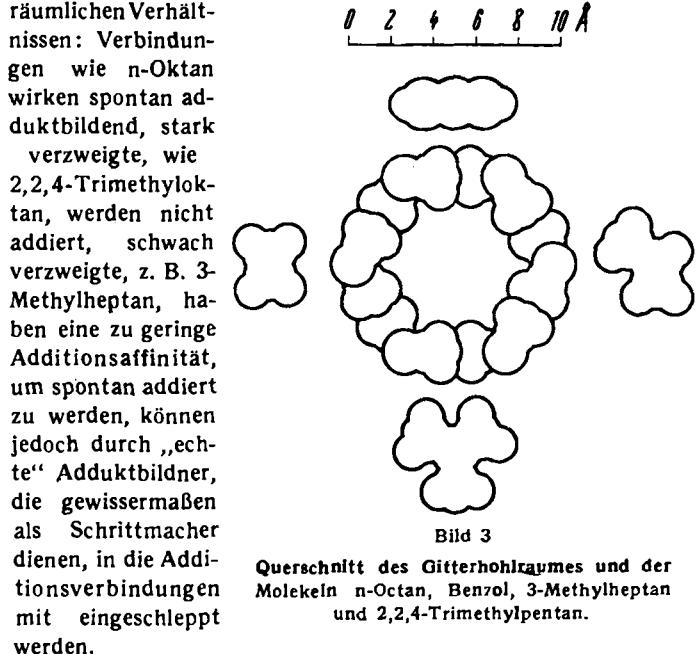


Bild 2

Potentialminimum entsprechenden konstanten Molekelaabstandes zu verstehen. Eine einleuchtende Deutung durch das röntgenographisch ermittelte Strukturbild erfuhr auch die sonderbare Selektivität des Harnstoffs im Additionsvermögen gegenüber geradkettigen und verzweigten bzw. cyclischen Molekülen: Unverzweigte Verbindungen finden in den Kanälen des Grundgitters leicht Platz, schwach verzweigte sowie einfache Benzol-Derivate sind nur knapp, mehrfach verzweigte jedoch nicht mehr in den Hohlräumen unterzubringen, ohne daß es zu einer Überschneidung der Wirkungssphären kommt. Der Sachverhalt wird durch Bild 3 verdeutlicht. Die experimentellen Ergebnisse entsprechen genau den räumlichen Verhältnissen: Verbindungen wie n-Oktan wirken spontan adduktbildend, stark verzweigte, wie 2,2,4-Trimethyloktan, werden nicht addiert, schwach verzweigte, z. B. 3-Methylheptan, haben eine zu geringe Additionsaffinität, um spontan addiert zu werden, können jedoch durch „echte“ Adduktbildner, die gewissermaßen als Schrittmacher dienen, in die Additionsverbindungen mit eingeschleppt werden.



Querschnitt des Gitterhohlräumes und der Moleküle n-Octan, Benzol, 3-Methylheptan und 2,2,4-Trimethylpentan.

Experimentelle Bestimmung der Wärmetönungen der Additionsreaktionen, Errechnung der Umwandlungsenergie des Harnstoff-Gitters und der Inkremepte der Anlagerungswärme für die Gruppen CH_2 , CO , COOH usw. und einfache thermodynamische Überlegungen ermöglichen auch eine Deutung der Unterschiede in der Beständigkeit der Harnstoff-Addukte von Homologen verschiedenem Molekulargewichtes und der Addukte mit Komponenten aus verschiedenen Verbindungsklassen, sowie schließlich der Tatsache, daß eine gewisse Mindest-Kettenlänge der Partnermoleküle für den Eintritt der Addition Voraussetzung ist.

Technische Verwendung der Reaktion

Im folgenden sei nun noch etwas ausführlicher auf das technisch interessierende Problem, das den Ausgangspunkt für die Untersuchung gebildet hat, eingegangen: Inwieweit ist es möglich, auf Grund des selektiven Additionsverhaltens des Harnstoffs Stoffgemische zu trennen?

Es ist zweckmäßig, zur Erörterung des Grundsätzlichen folgende drei einfachen Fälle herauszugreifen.

1) Das zu trennende Gemisch besteht aus Verbindungen, die sämtlich von Harnstoff addiert werden, deren Tendenz zur Anlagerung jedoch graduell verschieden ist.

2) Das Gemisch enthält neben spontan addierbaren Stoffen solche, die nicht addiert werden.

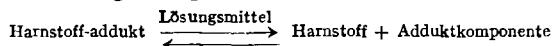
3) Das Gemisch besteht aus spontan addierbaren und aus solchen Verbindungen, die eingeschleppt werden können.

Sind die Bedingungen von Fall 1 gegeben, so lassen sich Trennungen nach zwei verschiedenen, evtl. kombinierbaren Methoden vornehmen. Man behandelt die Gemische stufenweise mit Harnstoff; in den ersten so erhältlichen Adduktfraktionen finden sich die Komponenten mit der stärksten Anlagerungstendenz. Oder man führt, thermisch oder extraktiv, eine fraktionierte Zersetzung des Gesamt-Adduktgemisches durch.

Behandelt man z. B. ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen n-Oktan und n-Hexadekan mit 10% der zur Gesamtfüllung nötigen Menge Harnstoff, so findet sich im erhaltenen Addukt etwa 10 mal soviel Hexadekan als Oktan.

Wie *H. Schlenk* und *H. T. Holman*⁸⁾ sowie *H. A. Newey, E. C. Shokal, A. C. Müller* und *Th. F. Bradley*⁹⁾ fanden, sinkt die Tendenz zur Harnstoff-Addition bei den Carbonsäuren mit dem Grad der Ungesättigtheit, also im Sinne der Reihe Stearinäure > Oleinsäure > Linolsäure > Linolensäure. Auf Grund dessen ist es möglich, Gemische von Fettsäuren in Anteile zu zerlegen, die verschieden hohe Jod-Zahl aufweisen. Z. B. konnte ein Sojabohnen-Fettsäuregemisch, das die Jodzahl 132 aufwies, zu etwa gleichen Teilen in Produkte mit der Jodzahl 77 und der Jodzahl 169 zerlegt werden.

Bestehen die zu zerlegenden Gemische aus addierbaren und aus nicht-addierbaren Substanzen (Fall 2), so ist bisweilen eine vollständige, häufiger jedoch nur eine teilweise Abtrennung der addierbaren Anteile möglich, da die nicht addierbaren für die anderen als Lösungsmittel wirken und zur Ausbildung von Dissoziationsgleichgewichten



Anlaß geben. Der Dissoziationsgrad ist abhängig von der Temperatur (hohe Temperatur steigert die Dissoziation), von der Art des Lösungsmittels und von der Art der Adduktkomponenten. Der letztgenannte Einfluß ist bedingt durch die Affinität der betr. Additionsreaktion, die ihrerseits durch die Molekelgestalt, durch die Verdampfungswärme und durch die Summe der Anlagerungswärme-Inkreme der die Molekeln zusammensetzen- den Gruppen (CH_2 , $\text{CH}=$, CO und so fort) bestimmt wird. Für die Addukte homologer Reihen gilt innerhalb der bis jetzt genau untersuchten Bereiche die einfache Regel, daß der Dissoziationsgrad mit steigender Molekellänge sinkt.

In besonders einfach gelagerten Fällen läßt sich die Gleichgewichtslage thermodynamisch errechnen. Für die häufigeren und für die Technik interessanten Fälle kompliziert zusammengesetzter Gemische reicht das bisher gewonnene Erfahrungsmaterial für eine exakte Vorausberechnung der Gleichgewichtslagen noch nicht aus. Um großenordnungsmäßig einen Eindruck von den erzielbaren Trenneffekten zu vermitteln, seien folgende Beispiele aufgeführt.

Gemische von n-Heptan und 2,2,4-Trimethylpentan lassen sich mittels Harnstoff in einen Anteil zerlegen, der in reinem Heptan besteht und in einem Anteil, in dem das Isooctan bis auf einen Gehalt von etwa 80% angereichert ist.

Hexadekan dagegen läßt sich von Isooctan so vollständig abtrennen, daß das Isooctan etwa 99 proz. rein ist. Für n-Kohlenwasserstoffe zwischen Heptan und Hexadekan liegen die erzielbaren Trenneffekte zwischen den genannten Zahlen.

Verbindungen, die Gruppen enthalten, deren Inkrement der Anlagerungswärme größer ist als das der CH_2 -Gruppe, lassen sich im allgem. aus Gemischen mit nicht addierbaren Bestandteilen vollständiger abtrennen als die Kohlenwasserstoffe mit gleicher C-Atomzahl. Das trifft z. B. für Ketone und Paraffin-carbonsäuren zu.

Liegen Gemische von spontan addierbaren und von „einschleppbaren“ Verbindungen vor (Fall 3), so ist die Einschleppungsrate von der Art der „echten“ Addenden in dem Sinn abhängig, daß Stoffe mit geringer Additionsaffinität relativ viel, solche mit hoher dagegen weniger Begleitsubstanz in die Krystallverbindung einschleppen. Thermodynamisch ist dieses auf den ersten Blick vielleicht überraschende Ergebnis leicht zu verstehen. In bildlicher Ausdrucksweise kann man sagen: Die notwendige Umwandlung des Harnstoffgitters aus dem Zustand der tetragonalen in den der hexagonalen Anordnung wird in jedem Fall zunächst von den echten Addenden besorgt. Bei dem sich sodann entspinnenden „Kampf um die Plätze“ lassen die Substanzen mit geringerem Eigen-additions-bestreben den Lösungsgenossen mehr Chance zur Miteinwanderung als die besonders additionsbegierigen. Selbstverständlich wird der Einschleppeneffekt auch durch das Mengenverhältnis der Gemischpartner sowie durch die relative Menge des angewandten Harnstoffs bestimmt. Das Gesagte wird durch die folgenden Zahlenwerte für die Einschleppung von 3-Methylheptan durch n-Paraffine verschiedener Kettenlänge – d. h. verschieden großer Additionsaffinität – erläutert. Zur Adduktbildung wurden jeweils 200 cm³ Kohlenwasserstoff-Gemisch bei 10° C mit 50 g Harnstoff behandelt.

Mengenverhältnis der Kohlenwasserstoffe			
im Ausgangsgemisch		im Addukt	
25% n-Hexan,	75% 3-Methylheptan	25% n-Hexan,	75% 3-Methylheptan
50% n-Octan,	50% 3-Methylheptan	50% n-Octan,	50% 3-Methylheptan
5% n-Dekan,	95% 3-Methylheptan	60% n-Dekan,	40% 3-Methylheptan
5% n-Hexadekan,	95% 3-Methylheptan	97% n-Hexadekan,	3% 3-Methylheptan

Dem Techniker ist das geschilderte Verhalten der schwach verzweigten Verbindungen mittlerer Molekelgröße sehr unwillkommen. Denn ihre Anwesenheit ist es vor allem, welche die erzielbaren Trenneffekte, z. B. bei der Zerlegung von Benzinen, ungünstig beeinflußt: sie verunreinigen die abtrennbaren geradkettigen Gemischanteile, andererseits bleiben aber immer nennenswerte Mengen unaddiert und vermindern den technischen Wert der hochverzweigten Anteile. Inwieweit durch das Harnstoff-Verfahren die Oktanzahl eines Benzin verbessert werden kann, hängt, wie nach dem Gesagten verständlich ist, in hohem Maß von der Art seiner Zusammensetzung ab.

Ausführung des Harnstoff-Verfahrens

In der Ausführung ist die präparative Darstellung der Harnstoffadditionsverbindungen wie auch die Zerlegung von Gemischen mittels Harnstoff höchst einfach. Ist es auf die Gewinnung gutkrystallisierter, von beigemengtem „leeren“ Harnstoff freien Addukten abgesehen, so wendet man den Harnstoff zweckmäßig in gelöster Form an. Als Lösungsmittel kann besonders Methanol empfohlen werden. Beim Mischen der zu addierenden Verbindung mit der konzentrierten oder gesättigten methanolischen Harnstoff-Lösung erfolgt meist augenblicklich Ausfällung des Adduktes; unter gelindem Anwärmen wird der krystalline Niederschlag umkrystallisiert, bei langsamer Abkühlung scheidet sich das Produkt meist in prächtigen hexagonalen Prismen aus.

Handelt es sich um die Zerlegung von Gemischen, so arbeitet man in der Regel ganz ohne Lösungsmittel oder man setzt Harnstoff-Löser in nur verhältnismäßig geringer Menge zu.

Die Additionsverbindungen – sie enthalten durchschnittlich 30% organische Substanz – können auf dreierlei Weise in die Komponenten zerlegt werden: Durch thermische Zersetzung (bei denjenigen Addukten durchführbar, deren organische Komponenten verhältnismäßig hohe Dampfdrücke haben); durch Extraktion mit Lösungsmitteln, die die organische Komponente, dagegen nicht den Harnstoff lösen, z. B. Äther oder Kohlenwasserstoffe; schließlich durch Behandlung mit Harnstoff-Lösern, am einfachsten Wasser. Wasser wirkt, bedingt durch das hohe Lösevermögen für Harnstoff, sehr stark dissoziierend, so daß zur Zerlegung der Addukte, besonders in der Wärme, schon geringe Mengen genügen. Es versteht sich, daß die Durchführung im technischen Maßstab in Einzelheiten recht verschieden gestaltet werden kann, je nach der Art der zu verarbeitenden Produkte. Zweckmäßig und in der Regel leicht zu bewerkstelligen ist es, den Harnstoff im Kreis zu führen und das Verfahren ganz oder halb kontinuierlich zu gestalten.

Ob sich das „Harnstoff-Verfahren“ in der Technik in der bisher entwickelten einfachen Form einen bleibenden Platz erringen wird, ist noch nicht zu entscheiden. Sicher aber ist, daß die Entdeckung *Bengens* wissenschaftlich wie technisch gleich interessante neue Perspektiven eröffnet hat. Wie weit immer in der Folge die wissenschaftliche und technische Arbeit, die auf dem neu erschlossenen Teilgebiet der Krystallchemie eingesetzt hat, von den einfachen Reagenzglasversuchen fort, auch über den Harnstoff selber hinaus führen wird, und wie groß bei den künftigen Erfolgen das Verdienst sein mag, das dem Fleiß und Scharfsinn der einzelnen Bearbeiter gebühren wird: es sollte darüber nicht vergessen werden, daß der Anfang dieser Entwicklung der Beobachtungsgabe und der Intuition *F. M. Bengens* zu verdanken ist.

Eingeg. am 16. Mai 1950.

[A 271]