

Über die Reaktion von Harnstoff mit Ammoniumhydrogenamidophosphat unter dem Atmosphärendruck

Choichiro SHIMASAKI* und Mitsunari HARA

Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Toyama, Nakagawasonomachi, Takaoka, Toyama 933

(Eingangsdatum: 22. Juni 1985)

Die Reaktion von Harnstoff mit Ammoniumhydrogenamidophosphat ($\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$) im Schmelzzustand unter dem Atmosphärendruck ergibt, daß die Bildung des Guanidiniumions (GH^+) zusammen mit dem Phosphation bei ca. 160 °C die maximale Hitze, und nach 7 Stunden die maximale Ausbeute erreicht. Aus IR Spektren und ^{31}P NMR-Spektren von Reaktionsgemischen und der Entwicklungsbetrag des Ammoniakgases wurde keine Zwischenprodukte, wie Ammoniumureidophosphat, aufgestellt. Die frühere Hauptreaktion der Bildung von GH^+ ist das Deamidieren von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$. Die gebildete GH^+ und das Phosphation bilden mit zunehmender Reaktionstemperatur jeweils die Ringverbindungen wie Triazinverbindungen und die Polymerisaten wie Pyro-, Tripoly-, und Metaphosphat. Das aus $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ isolierende Ammoniak unterdrückt die Zersetzung von Harnstoff zu Cyansäure und befördert die Transition zu Cyanamid. Die Bildung von GH^+ ist von der Reaktion von Cyanamid mit NH_4^+ abhängig.

Außer Dicyandiamid als Rohstoff sind die meisten Herstellungsmethoden der Guanidiniumsalze bekannt. Als eine durchführbare Methode für die Industrieherstellung des Guanidiniumsalzes wurde an den Gebrauch des Harnstoffs als Rohstoff gedacht. Unter dem Atmosphärendruck wurden die Reaktionen von Harnstoff mit Ammoniumsalz unter dem Silikagel-Katalysator¹⁾ und von Harnstoff mit Ammoniumamidosulfat,²⁾ Ammoniummetaphosphat,³⁾ oder Phosphorpentaoxyd⁴⁾ unter dem Nichtkatalysator festgestellt.

Bis jetzt ist die Reaktion von Harnstoff mit $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ nicht sehr bekannt. Auf der anderen Seite wurden in bezug auf Ammoniumamidosulfat die Literaturen von Boivin und Lovecy,⁵⁾ und von Tanihara⁶⁾ erkannt. In der jetzigen Abhandlung wird der Mechanismus der Reaktion von Harnstoff mit $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ untersucht und die Veränderung der physikochemischen Eigenschaften von Guanidiniumsalz diskutiert.

Durchführung der Experimente

Materialien. $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ wurde nach der Methode⁷⁾ zusammengesetzt, die in der früheren Abhandlung beschrieben ist. Das Produkt wurde unter 3333 Pa bei Raumtemperatur für zwei Tage getrocknet und mit Daten von IR Spektren,⁸⁾ Röntgenbeugungsbildern,⁹⁾ und Elementaranalysen identifiziert.

Apparate und Verfahren. Eine bestimmte Quantität von Harnstoff und $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ (Molenverhältnis=1.0, Gesamtsumme=3.0 g) wurde in einen Dreihalskolben mit einem Rührwerk hineingetan. Die Reaktion unter dem Atmosphärendruck wurde durchgeführt. Bevor das Reaktionsgemisch erwärmt wurde, wurde das System mit Stickstoffgas durchgefüllt. Die Erwärmung wurde mit dem Thermoregler des Ölbad durchgeführt. Während die Wärme konstant gehalten wurde, wurde die Temperatur mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min zur gewünschten Temperatur gebracht. Nach der vorgeschriebenen Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß vom Ölbad, während der Einleitung des Stickstoffgases, genommen und für eine Stunde liegengelassen wie es war. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend

im Vakuumexsikkator mittels P_2O_5 getrocknet. Auch die Abtrennung des entstehenden Ammoniakgases vom Reaktionsgemisch konnte durch dauerndes Durchleiten des trockenden Stickstoffgases ins Reaktionsgefäß erfolgen. Das Ammoniakgas wurde durch rasches Durchleiten des Gasgemisches durch eiskaltes 1 M H_2SO_4 (1 M=1 mol dm^{-3}) restlos absorbiert.

Der Ammoniakgehalt wurde mit Lösung der Schwefelsäure nach der Kjeldahl Methode bestimmt. Der Phosphorgehalt wurde mittels einer gravimetrischen Methode¹⁰⁾ analysiert und mittels Papierchromatographie¹¹⁾ mit sauren und basischen Lösungsmitteln getrennt. Der Guanidiniumionengehalt wurde mittels der kalorimetrischen Analyse bestimmt. Die DTA, DSC, und TG Kurven wurden in der Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min mit einem Rigaku TG-DTA Thermoflex aufgenommen. Für DTA und DSC wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Bezugsmittel gebraucht. Die Röntgenbeugungsbilder wurden mit einem Shimadzu-Beugungsmesser ($\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert) erhalten. Die IR Spektren wurden mittels Präparation von KBr-Presslingen mit einem Beugungsgitter IR Spektrometer der JASCO aufgenommen. Die ^{31}P NMR Spektren wurden mit einem JEOL JNM-FX 90 QFT Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde schweres Wasser verwendet.

Ergebnisse und Diskussionen

Thermische Reaktion. Die DSC und TG Kurven der Probe sind in Abb. 1 dargestellt. Die DSC Kurve ergibt komplizierte endotherme Spitzen zwischen 130 und 220 °C, unter denen die erste Spitze (zwischen 130 und 145 °C) aus dem eutektischen Punkt von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ und Harnstoff ist. Die folgenden Spitzen zwischen 160 und 220 °C werden komplizierter, da in diesem Temperaturgebiet die Schmelzreaktion zu entstehen beginnen. Im Temperaturgebiet über 220 °C werden die endotherme und exotherme Spitzen nicht beobachtet. In dieser Temperatur hat sich herausgestellt, daß die Reaktion zum Abschluß kommt. Die TG Kurve zeigt, daß der Prozeß der Gewichtsverluste von der Probe in der Nähe der Temperatur 130 °C anfängt und mit zunehmender Temperatur der Prozentsatz der Gewichtsverluste abnimmt.

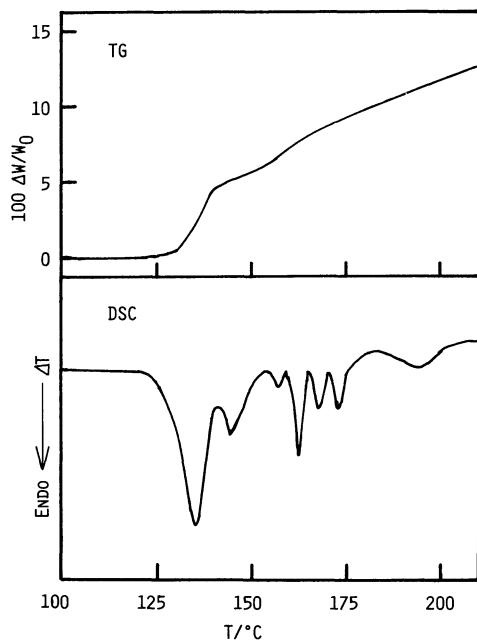


Abb. 1. DSC-TG-Kurven des äquimolekularen Gemisches von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ in Luft.

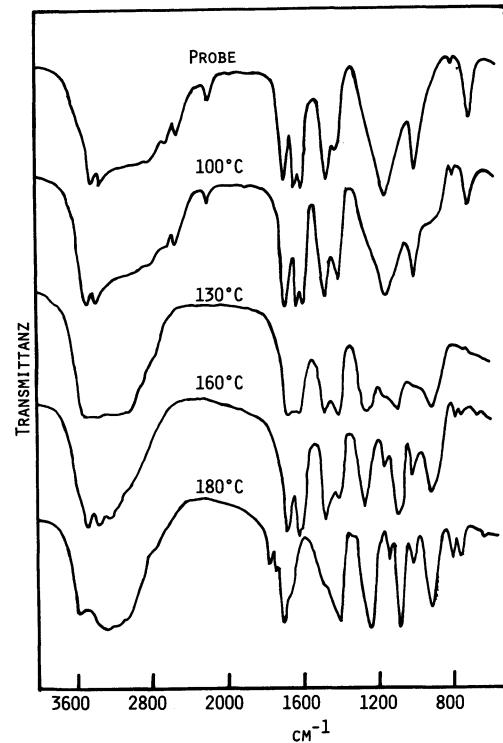


Abb. 2. IR-Spektren des äquimolekularen Gemisches von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ in verschiedenen Temperaturen.

TABELLE 1. PAPIERCHROMATOGRAPHIE VON HEIZPRODUKTE

Reaktionstemperatur / °C	R_f wert (Farbe)		
Probe	0.078 (Helles blau)	0.396 (Rot)	
100	0.078 (Helles blau)	0.400 (Rot)	
110	0.076 (Helles blau)	0.400 (Rot)	
120	0.074 (Helles blau)	0.398 (Rot)	
130	0.078 (Helles blau)	0.402 (Rot)	
140	0.074 (Helles blau)	0.400 (Rot)	
150		0.105 (Rot)	0.345 (Rot)
160		0.104 (Rot)	0.346 (Rot)
170		0.108 (Rot)	0.341 (Rot)
180		0.101 (Rot)	0.345 (Rot)
190		0.101 (Rot)	0.340 (Rot)
200		0.102 (Rot)	0.347 (Rot)
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$		0.410 (Rot)	
$\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$	0.077 (Helles blau)		
$(\text{NH}_2\text{CNH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$		0.103 (Rot)	0.342 (Rot)

IR Spektren. Abbildung 2 zeigt den Effekt der Heiztemperatur auf IR Spektren von der Probe. Die Absorption infolge eines Guanidiniumions zeigt sich bei 160°C , was mit den Ergebnissen der Papierchromatographie (Tabelle 1) übereinstimmt. Die Absorption infolge einer P-O-P Bindung zeigt sich und die Intensität der Absorption wird mit zunehmender Temperatur vergrößert, was mittels Papierchromatographie bei aller Reaktionsgemischen beobachtet wurde. Die Absorption eines Ammoniumions wird mit zunehmender Temperatur vergrößert, andererseits nehmen die entsprechenden Absorptionen von P-O-H

und P-N-H Bindungen mit zunehmender Temperatur ab. Dies bedeutet, daß eine Amido Gruppe ein Ammoniumion umwandelt und als Ammoniakgas langsam in die Luft freigegeben wird.

Röntgenbeugungsbild. Abbildung 3 zeigt das Röntgenbeugungsbild des thermischen Zerfallprodukts von der Probe. Die Intensitäten der Beugungslinien von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ und Harnstoff nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Die erstere geht bei 160°C und die letztere bei 170°C vollständig verloren. Bei 120°C werden neue Spalten erreicht, dann werden die Intensitäten vergrößert. Diese neuen Spalten entspre-

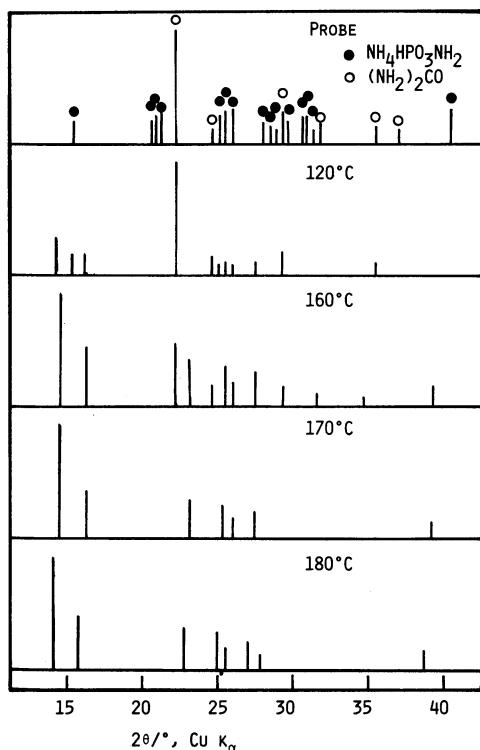


Abb. 3. Röntgenbeugungsbilder des äquimolekularen Gemisches von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ -(NH_2)₂CO in verschiedenen Temperaturen.

chen Guanidiniumsalz. Die bei 130—150°C gebildeten Heizprodukte sind hygroskopisch und adhäsiv, und noch dazu amorph. Die Resultate der Papierchromatographie deuten an, daß bei diesen Temperaturen $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ festgestellt wird und als eutektisches Gemisch existiert. Aus den Resultaten der Röntgenbeugungsbilder und Papierchromatographie wurde die Existenz von Biuret nicht festgestellt. Aus diesem Grunde wird der Schluß gezogen, daß die Reaktion der Kondensationspolymerisation nicht aus Harnstoff entstehen, sondern aus der Bildungsreaktion des Guanidiniumsalzes.

^{31}P NMR-Spektren. Die ^{31}P NMR-Spektren in Abb. 4 zeigen, daß die Heizprodukte Orthophosphat, Diphosphat, und Triphosphat auch noch bei 120°C $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ enthalten. Bei allen Heizprodukten wird die Spalte der P-NH-P Bindung in den Spektren nicht festgestellt. Man kommt zu dem Schluß gezogen, daß Imidophosphat weder stabil noch aktiv ist. Der Bildungsprozeß von Ortho-, Di-, und Triphosphat wurde auf die gleiche Weise ausgeführt, die in der vorliegenden Abhandlung¹²⁾ erwähnt ist. Das Polyphosphat entstand nach

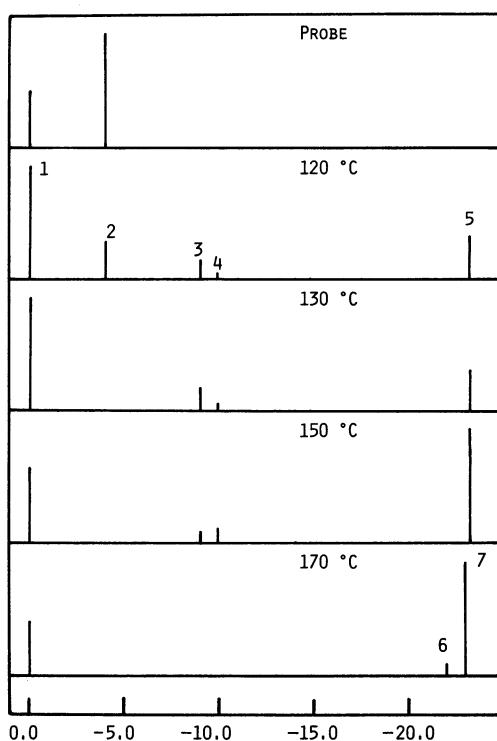
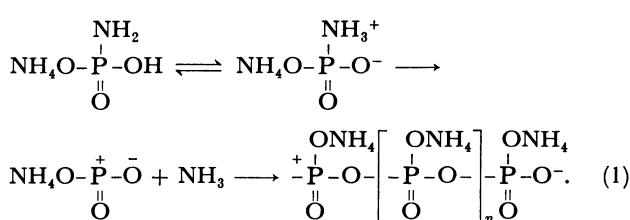
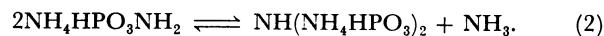


Abb. 4. ^{31}P NMR-Spektren des äquimolekularen Gemisches von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ -(NH_2)₂CO in verschiedenen Temperaturen.

1: Orthophosphat, 2: Amidophosphat, 3: Diphosphat, 4: Endgruppe des PO_4 von Triphosphat, 5: Mittegruppe des PO_4 von Triphosphat, 6: Endgruppe des PO_4 von Polyphosphat, 7: Mittegruppe des PO_4 von Polyphosphat.

Reaktionsmechanismus von Harnstoff mit $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$. Watt und Post¹³⁾ gehen vermutlich über den Bildungsprozeß von Harnstoff zu Guanidiniumsalz, daß zuerst durch die Dehydrierung des Harnstoffes Cyanamid gebildet wird und bei der Reaktion mit Ammoniumsalz Guanidiniumsalz ergibt. Trotzdem in unserem Experiment konnte Cyanamid als Zwischenprodukt nicht nachgewiesen werden. Aus der thermodynamischen Betrachtung über die Reaktionstemperatur unter 300°C ist es unmöglich, daß nach Dehydrierung und Ammoniakentzug aus Harnstoff Cyanamid und Cyansäure entstehen.¹⁴⁾ Aber man kann für möglich halten, daß Cyanamid sowohl gegen das System $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ -Harnstoff als auch gegen das System Ammoniumamidosulfat-Harnstoff²⁾ in der konjugierten Reaktion entsteht. Bei der thermischen Zersetzung von $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ ist zuerst durch Ammoniakentzug die Bildung von Imidodiphosphat möglich:



Es wird geschlossen, daß das Gebilde Imidodiphosphat ebenso leicht die Hydrolyse wie die Diammonium-imidobisulfat¹⁵⁾ beginnt. Der Effekt der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit auf die Bildung von Guanidiniumsalz ist in Abb. 5 gezeigt. Bis 120°C der

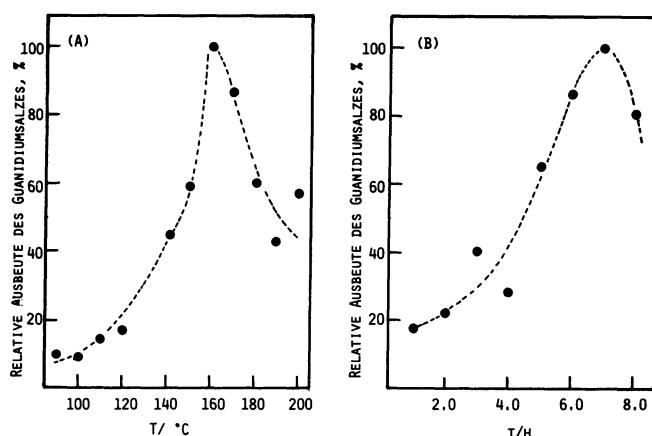


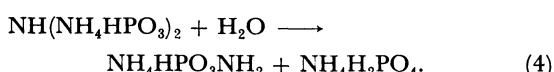
Abb. 5. Relative Ausbeute des Guanidiniumsalzes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (A) und dem Reaktionszeit (B).
 (A) Reaktionszeit bei der Durchführung aller Experimente: 5 h.
 (B) Reaktionstemperatur bei der Durchführung aller Experimente: 160°C.

Reaktionstemperatur wird die Bildung des Guanidiniumsalzes nicht festgestellt. Dieses Resultat stimmt mit den Resultaten von Röntgenbeugungsbildern und IR und ^{31}P NMR Spektren überein. Die Reaktion des Ammoniakentzuges bei 120°C stammt nicht aus dem Harnstoff, sondern $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$. Bei der Reaktionstemperatur über 130°C nimmt die Bildung des Guanidiniumsalzes bedeutend zu und bei 160°C erreicht die maximale Ausbeute des Guanidiniumsalzes. Zudem bei 170°C zeigt sich eine abnehmende Tendenz der Ausbeute des Guanidiniumsalzes. Aus den obigen Resultaten wird geschlossen, daß Ammoniakentzug besser ist als Dehydrierung aus Harnstoff und die Bildungsreaktion von Cyansäure vorwärtskommt. Außerdem wurde der Effekt der Reaktionszeit bei der Reaktionstemperatur 160°C untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß in sieben Stunden die maximale Ausbeute von Guanidiniumsalz erreicht wird. Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Entwicklungsmenge des Ammoniakgases bei einer Laufzeit der Reaktion bei 160°C bis zu sieben Stunden eine gleichmäßig steigende Kurve ergibt. Diese gefundene Ammoniakmenge entspricht gemäß Gl. 2 den berechneten Werten. In der Reaktionszeit über sieben Stunden fängt die Zersetzung des Guanidiniumsalzes an.

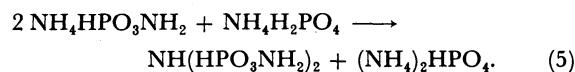
Der Bildungsmechanismus von Guanidiniumsalz braucht unbedingt die Dehydrierung aus Harnstoff nach



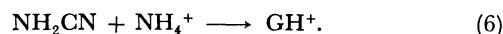
Die Hydrolysereaktion des Imidobiphosphates entsteht anschließend aus



Die Reaktion des gebildeten $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mit dem unreaktiven $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ ergibt Imidobiphosphat und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nach



Diese Reaktion trägt zu der Bildung von NH_2CN mäß Gl. 3 bei, gleich wie Gl. 4. Schließlich hat es dazu geführt, daß die Reaktion von Cyanamid mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Guanidiniumphosphat gebildet wird:



Dabei entstehen gleichzeitig als Nebenreaktion die gebildeten Phosphate wie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und aus dem unreaktiven Harnstoff wurden mit zunehmender Reaktionstemperatur die polymerisierten wie Pyro-, Tripoly-, und Metaphosphate und die Ringverbindungen wie Triazinverbindungen gebildet.

Literaturen

- 1) L. G. Boatright, U. S. Patent 2783276 (1957); N. Hamada, H. Sugahara, und T. Maebara, Japanisches Patent 45-28365 (1970).
- 2) J. S. Mackay, U. S. Patent 2464247 (1949); P. E. Gagnon, J. L. Boivin, und C. Haggart, *Can. J. Chem.*, **34**, 1662 (1956).
- 3) L. E. Craig und J. T. Minor, U. S. Patent 3009949 (1961).
- 4) J. S. Mackay, U. S. Patent 2469338 (1949).
- 5) J. L. Boivin und A. L. Lovecy, *Can. J. Chem.*, **33**, 1222 (1955).
- 6) K. Tanihara, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1979**, 486; **1980**, 1094.
- 7) F. A. Cotton, "Inorganic Syntheses," Vol. XIII, p. 23 (1972).
- 8) D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 493.
- 9) A. H. Herzog und M. L. Nielsen, *Anal. Chem.*, **30**, 1490 (1958).
- 10) "Bunseki Kagaku Binran," herausgegeben von der Japanischen Gesellschaft für Analytische Chemie, Maruzen, Tokyo (1971), pp. 204, 1492.
- 11) M. Takimoto und K. Koeda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 797 (1960).
- 12) C. Shimasaki, Y. Oono, F. Takai, M. Shoji, und M. Yoshizawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1982**, 376; C. Shimasaki, S. Ookawa, und R. Isizaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 592 (1985).
- 13) G. W. Watt und R. G. Post, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 846 (1953).
- 14) G. Ostrogovich und R. Bacaloglu, *Rev. Roum. Chim.*, **10**, 1125 (1965).
- 15) Y. Ito, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 281 (1970).