

241. Hermann J. Becher: Zur Reaktion des Borfluorids mit Harnstoff

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der
Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 25. Januar 1956)

BF_3 wird von Harnstoff im Mol.-Verhältnis 1:1 angelagert. Das in Wasser leicht lösliche Additionsprodukt gibt mit Formalinlösung Kondensationsprodukte, die auf 2 Stickstoffatome 1 BF_3 enthalten. Oberhalb von 125° zersetzt es sich, wobei vorwiegend NH_4BF_4 und $(\text{HNC})_n$ entstehen.

Über die Reaktion des Borfluorids mit Säureamiden ist nur wenig bekannt. H. Bowlus und J. A. Nieuwland beobachteten, daß Acetamid BF_3 im Mol.-Verhältnis 1:1 anlagert und dabei eine farblose Flüssigkeit bildet, die sich beim Versuch einer Vakuumdestillation zersetzt¹⁾. Ähnliche Verhältnisse fanden J. Goubeau und H. Heise beim *N*-Methylacetamid²⁾ sowie E. L. Muetterties und E. G. Rochow beim Formamid³⁾. Etwas stabiler scheinen BF_3 -Addukte mit *N,N*-Dialkyl-säureamiden zu sein. So ist nach Muetterties und Rochow die Additionsverbindung aus BF_3 und Dimethylformamid recht beständig³⁾, und nach eigenen, unveröffentlichten Versuchen gilt das gleiche für das *N,N*-Dimethylacetamid- BF_3 -Addukt.

Diese Beobachtungen ließen für die Additionsverbindung des BF_3 mit Harnstoff von vornherein keine große Stabilität erwarten. Im Rahmen einer Untersuchung über das Schwingungsspektrum des Harnstoffs und seiner Salze nahmen wir trotzdem Gelegenheit, das Verhalten des BF_3 gegenüber Harnstoff zu untersuchen, da das BF_3 in mancher Hinsicht als Acceptor mit dem Proton verglichen werden kann.

Unsere Versuche zeigten, daß je Mol. Harnstoff maximal ein Mol. BF_3 angelagert werden kann. Die Reaktion geht mit beträchtlicher Wärmetönung vor sich. Man muß sie sorgfältig steuern, da sonst infolge örtlicher Überhitzung Zersetzung eintritt. Bei Einhaltung der richtigen Arbeitsbedingungen erhält man das $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ als kompakte, kristallinische Masse (Schmp. 82°), die an feuchter Luft sehr rasch zerfließt. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Es ist nicht möglich, durch Eindampfen der wäßrigen Lösung die Verbindung kristallin zurückzuerhalten.

Die wäßrige, konzentrierte Lösung des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ reagiert mit 36-proz. Formalinlösung ähnlich wie saure Harnstofflösungen. Bei Zugabe der Formalinlösung tritt sofort eine weiße Fällung auf. Bei größerer Verdünnung muß zunächst erwärmt werden. Gibt man umgekehrt die Lösung des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ zu überschüssiger Formalinlösung und erwärmt schwach, so erhält man eine viskose Lösung, die langsam zu einer zähen weißen Masse erstarrt. Die Analyse zweier im Trockenschrank auf 100° erhitzter Proben ergab ein angenähertes Atomverhältnis Stickstoff:Fluor = 1:1.5, wie es auch in der Additionsverbindung $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ vorliegt. Bei der Kondensation mit Formaldehyd bleibt also die Bindung des BF_3 an ein Stickstoffatom des Harnstoffs erhalten.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 3835 [1931].

²⁾ Unveröffentlicht.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 490 [1953].

In Hinblick auf die Instabilität der Addukte aus BF_3 und Säureamiden wurde die thermische Zersetzung des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ untersucht. Diese beginnt oberhalb von 125° unter geringer Gasentwicklung; unter den Gasen wurden Isocyansäure und BF_3 nachgewiesen. Nach kurzer Erhitzungsdauer auf $125\text{--}150^\circ$ erstarrt die geschmolzene Additionsverbindung zu einer festen, weißen Substanz, die nicht mehr schmilzt und auch bei weiterer Temperatursteigerung keine Veränderungen mehr zeigt. Sie hat nahezu die gleiche analytische Zusammensetzung wie die Ausgangsverbindung. Im Gegensatz zu dieser ist sie nur wenig hygroskopisch. In Wasser löst sie sich erst beim Erwärmen vollständig. Zur Identifizierung wurde ihr Debye-Scherrer-Diagramm und ihr Infrarotspektrum aufgenommen. Das erhaltene Debyeogramm stimmt, wie Tafel 1 zeigt, weitgehend mit dem des NH_4BF_4 überein. Die Abweichungen kann man auf die Meßungenauigkeit bei den z. T. diffusen Beugungsringen zurückführen.

Tafel 1. Debye-Scherrer-Diagramme des thermisch zersetzten $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ und des NH_4BF_4 (CuK_α -Strahlung)

Zers.-Prod.	$\vartheta =$	15.6 (m)	19.7 (st)	22.9 (m)	24.9 (st)	27.9 (st)
NH_4BF_4 ⁴⁾	$\vartheta =$	15.4 (m)	19.7 (sst)	23.1 (st)	25.0 (sst)	28.2 (sst)
Zers.-Prod.	$\vartheta =$	31.0 (st)		35.2 (mst)	38.8 (t)	39.6 (st)
NH_4BF_4	$\vartheta =$	30.9 (st)	31.3 (m)	35.4 (sst)	37.2 (ms)	39.3 (mst)
Zers.-Prod.	$\vartheta =$	41.5 (st)	45.0 (ms)	47.9 (s)	50.2 (ms)	53.2 (ms)
NH_4BF_4	$\vartheta =$	41.6 (sst)	43.2 (ms)	48.0 (ss)	50.3 (mst)	
Zers.-Prod.	$\vartheta =$	55.3 (m)	58.3 (m)		62.0 (s)	64.4 (s)
NH_4BF_4	$\vartheta =$	55.6 (sst)	56.7 (ss)	59.0 (s)	62.0 (ss)	65.3 (ss)
Zers.-Prod.	$\vartheta =$	68.3 (ms)	72.9 (s)			
NH_4BF_4	$\vartheta =$	68.7 (s)	70.3 (s)			

Das Infrarotspektrum des thermisch zersetzten $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ zeigt gleichfalls, daß NH_4BF_4 ein Hauptprodukt der Zersetzungsreaktion ist, da es Banden bei 767, 1035, 1084, 1123, 1296, 1401, 3170 und 3360 cm^{-1} enthält, die mit denen des reinen NH_4BF_4 übereinstimmen. Das Infrarotspektrum des Zersetzungsproduktes enthält aber noch zusätzliche Banden, unter ihnen im Bereich der C=O-Frequenzen. Da bei beginnender Zersetzung etwas Isocyansäure abgespalten wird, ist die C=O-Bindung wohl in einem Polymerisationsprodukt dieser Säure zu suchen. Da wir die Linien des Debyeogramms von Cyanursäure nicht in dem des zersetzten $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ fanden, handelt es sich wahrscheinlich um Cyamelid, das röntgenamorph ist, aber im Infrarotspektrum eine breite Carbonylfrequenz bei 1700 cm^{-1} zeigt.

Die thermische Zersetzung des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ läuft demnach mit großer Wahrscheinlichkeit über die folgende Zwischenstufe:



Das $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ zersetzt sich, wie schon Laubengayer gefunden hat, unter den vorliegenden Bedingungen weiter in NH_4BF_4 und Bornitrid⁵⁾. Die Isocyansäure polymerisiert sich zu einem röntgenamorphen Produkt.

⁴⁾ J. J. Klinkenberg u. J. A. A. Ketelaar Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 4, 959 [1935].

⁵⁾ A. W. Laubengayer u. G. F. Condikey, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2274 [1948].

Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob die Harnstoffsalze als Ammonium- oder Oxoniumsalze zu formulieren sind. Bei der Additionsverbindung aus Harnstoff und Bortrifluorid kann man aus dem Verlauf der Zersetzungsreaktion schließen, daß die Bindung des BF_3 über den Stickstoff erfolgt. Dafür spricht auch das Infrarotspektrum der Additionsverbindung, da in ihm die C-O-Frequenz etwas höher liegt als im freien Harnstoff.

Hrn. Professor Goubeau danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart. Die Infrarotmessungen wurden mit einem Leihgerät der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ wurde nach verschiedenen Vorversuchen wie folgt verfahren: In einem Schliffkolben mit seitlichem Gaseinleitungsrohr wurden etwa 25 g reiner Harnstoff eingewogen. Das Gaseinleitungsrohr stand über ein T-Stück mit einer Stickstoff- und einer BF_3 -Bombe in Verbindung. Beide Gase passierten zur Trocknung einen P_2O_5 -Turm und ein auf -78° gekühltes U-Rohr. Zunächst wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült, dann das BF_3 , anfangs schwach, dann etwas stärker, durchgeleitet. Wurde das Reaktionsgefäß zu heiß, so drosselte man den BF_3 -Strom. Das Reaktionsgut backte nach einiger Zeit zu einer harten Masse zusammen, wobei zumeist die BF_3 -Aufnahme nur etwa $\frac{2}{3}$ der erwarteten Menge betrug. Um sie zu vervollständigen, wurde durch ein 80° heißes Wasserbad zum Schmelzen gebracht und weiter BF_3 bis zum Mol.-Verhältnis 1:1 übergeleitet, dann mit Stickstoff gespült, das Reaktionsgefäß abgenommen und die Gewichtszunahme bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurde die Substanzprobe mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Fluoranalyse erfolgte durch Füllen der Fluorionen mit überschüssiger eingestellter Thoriumnitratlösung und konduktometrische Rücktitration mit Natriumfluoridlösung^{a)}.

Als Beispiel für einen so durchgeführten Versuch dienen die folgenden Ergebnisse:

Harnstoff eingewogen:	5.29 g = 0.0882 Mol
Gewichtszunahme:	5.95 g = 0.0880 Mol BF_3
Stickstoff gef.:	22.02%; ber. 21.9%
Fluor gef.:	44.5 %; ber. 44.6%

Die Versuche zur thermischen Zersetzung des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ erfolgten in einer Hochvakuumapparatur. Die Substanz befand sich in einem abnehmbaren Schliffgefäß, das langsam auf 150° aufgeheizt wurde. Die abgespaltenen flüchtigen Substanzen wurden in 3 Fällen bei 0° , -78° und -190° fraktioniert kondensiert. Durch Auswägen des Reaktionsgefäßes vor und nach der Erhitzung wurde die Gesamtmenge der abgespaltenen flüchtigen Produkte bestimmt. Sie lag bei allen Versuchen zwischen 2 und 4% des eingewogenen $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$. Flüchtige Produkte befanden sich in allen 3 Fällen des Fraktionierteils. In der 0° -Falle wurde etwas weiße Festsubstanz erhalten, die bei Raumtemperatur nicht mehr flüchtig war, Bor, Fluor und Stickstoff enthielt, aber nicht identifiziert werden konnte. In der -78° -Falle wurde eine Flüssigkeit erhalten, deren Molekulargewicht aus der Dampfdichte zu 44 bestimmt wurde. Bei Raumtemperatur polymerisierte sie rasch. In Wasser eingeleitet, löste sie sich mit saurer Reaktion. Fluor konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber nach Versetzen mit Natronlauge Ammoniak. Offenbar handelt es sich um Isocyansäure, HNCO . Das bei -180° Kondensierte zeigte bei den verschiedenen Versuchen Molekulargewichte zwischen 60 und 65, enthielt Fluor, Bor und wenig Stickstoff, war also wahrscheinlich BF_3 , verunreinigt durch etwas Isocyansäure.

Der feste weiße Rückstand der Zersetzung konnte aus Wasser umkristallisiert werden, ohne daß Veränderungen in seinem Röntgendiagramm auftraten. Er ist also nicht mehr hydrolysenempfindlich. Er wurde wie das $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ auf NH_3 und Fluor analysiert.

Das Infrarotspektrum des $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$, seines Zersetzungsproduktes und des NH_4BF_4 wurden mit einem Perkin-Elmer, Modell 21, registriert. Die Substanzen wurden dazu in KBr gepreßt.

^{a)} J. Goubeau, E. Allenstein u. F. Kampmann, unveröffentlicht.