

## 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)

$\text{BF}_3$  wird von Harnstoff im Mol.-Verhältnis 1:1 angelagert. Das in Wasser leicht lösliche Additionsprodukt gibt mit Formalinlösung Kondensationsprodukte, die auf 2 Stickstoffatome 1  $\text{BF}_3$  enthalten. Oberhalb von  $125^\circ$  zersetzt es sich, wobei vorwiegend  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  und  $(\text{HNCO})_n$  entstehen.

Über die Reaktion des Borfluorids mit Säureamiden ist nur wenig bekannt. H. Bowlus und J. A. Nieuwland beobachteten, daß Acetamid  $\text{BF}_3$  im Mol.-Verhältnis 1:1 anlagert und dabei eine farblose Flüssigkeit bildet, die sich beim Versuch einer Vakuumdestillation zersetzt<sup>1)</sup>. Ähnliche Verhältnisse fanden J. Goubeau und H. Heise beim *N*-Methylacetamid<sup>2)</sup> sowie E. L. Muettteries und E. G. Rochow beim Formamid<sup>3)</sup>. Etwas stabiler scheinen  $\text{BF}_3$ -Addukte mit *N,N*-Dialkyl-säureamiden zu sein. So ist nach Muettteries und Rochow die Additionsverbindung aus  $\text{BF}_3$  und Dimethylformamid recht beständig<sup>3)</sup>, und nach eigenen, unveröffentlichten Versuchen gilt das gleiche für das *N,N*-Dimethylacetamid- $\text{BF}_3$ -Addukt.

Diese Beobachtungen ließen für die Additionsverbindung des  $\text{BF}_3$  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  $\text{BF}_3$  gegenüber Harnstoff zu untersuchen, da das  $\text{BF}_3$  in mancher Hinsicht als Acceptor mit dem Proton verglichen werden kann.

Unsere Versuche zeigten, daß je Mol. Harnstoff maximal ein Mol.  $\text{BF}_3$  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.  $82^\circ$ ), 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 viscose Lösung, die langsam zu einer zähen weißen Masse erstarrt. Die Analyse zweier im Trockenschränke auf  $100^\circ$  erhitzter Proben ergab ein angenehmeres 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  $\text{BF}_3$  an ein Stickstoffatom des Harnstoffs erhalten.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 3835 [1931].

<sup>2)</sup> Unveröffentlicht.

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 490 [1953].

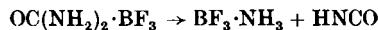
In Hinblick auf die Instabilität der Addukte aus  $\text{BF}_3$  und Säureamiden wurde die thermische Zersetzung des  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$  untersucht. Diese beginnt oberhalb von  $125^\circ$  unter geringer Gasentwicklung; unter den Gasen wurden Isocyansäure und  $\text{BF}_3$  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  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  überein. Die Abweichungen kann man auf die Meßgenauigkeit bei den z. T. diffusen Beugungsringen zurückführen.

Tafel 1. Debye-Scherrer-Diagramme des thermisch zersetzenen  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$  und des  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

Zers.-Prod.	$\vartheta =$	15.6 (m)	19.7 (st)	22.9 (m)	24.9 (st)	27.9 (st)
$\text{NH}_4\text{BF}_4^4$ )	$\vartheta =$	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)
$\text{NH}_4\text{BF}_4$	$\vartheta =$	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)
$\text{NH}_4\text{BF}_4$	$\vartheta =$	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)
$\text{NH}_4\text{BF}_4$	$\vartheta =$	55.6 (sst)	56.7 (ss)	59.0 (s)	62.0 (ss)	65.3 (ss)
Zers.-Prod.	$\vartheta =$	68.3 (ms)	72.9 (s)			
$\text{NH}_4\text{BF}_4$	$\vartheta =$	68.7 (s)	70.3 (s)			

Das Infrarotspektrum des thermisch zersetzenen  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$  zeigt gleichfalls, daß  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  ein Hauptprodukt der Zersetzungsreaktion ist, da es Banden bei  $767, 1035, 1084, 1123, 1296, 1401, 3170$  und  $3360 \text{ cm}^{-1}$  enthält, die mit denen des reinen  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  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 zersetzenen  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$  fanden, handelt es sich wahrscheinlich um Cyamelid, das röntgenamorph ist, aber im Infrarotspektrum eine breite Carbonylfrequenz bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  und Bornitrid<sup>5)</sup>. Die Isocyansäure polymerisiert sich zu einem röntgenamorphen Produkt.

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

<sup>5)</sup> A. W. Laubengayer u. G.F. Condike, 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  $\text{BF}_3$  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 Gasleitungsrohr wurden etwa 25 g reiner Harnstoff eingewogen. Das Gasleitungsrohr stand über ein T-Stück mit einer Stickstoff- und einer  $\text{BF}_3$ -Bombe in Verbindung. Beide Gase passierten zur Trocknung einen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Turm und ein auf  $-78^\circ$  gekühltes U-Rohr. Zunächst wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült, dann das  $\text{BF}_3$ , anfangs schwach, dann etwas stärker, durchgeleitet. Wurde das Reaktionsgefäß zu heiß, so drosselte man den  $\text{BF}_3$ -Strom. Das Reaktionsgut backte nach einiger Zeit zu einer harten Masse zusammen, wobei zumeist die  $\text{BF}_3$ -Aufnahme nur etwa  $\frac{2}{3}$  der erwarteten Menge betrug. Um sie zu vervollständigen, wurde durch ein  $80^\circ$  heißes Wasserbad zum Schmelzen gebracht und weiter  $\text{BF}_3$  bis zum Mol.-Verhältnis 1:1 übergeleitet, dann mit Stickstoff gespült, daß Reaktionsgefäß abgenommen und die Gewichtszunahme bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurde die Substanzprobe mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Fluoranalyse erfolgte durch Fällen der Fluorionen mit überschüssiger eingestellter Thoriumnitratlösung und konduktometrische Rücktitration mit Natriumfluoridlösung<sup>a)</sup>.

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 $\text{BF}_3$
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  $150^\circ$  aufgeheizt wurde. Die abgespaltenen flüchtigen Substanzen wurden in 3 Fällen bei  $0^\circ$ ,  $-78^\circ$  und  $-190^\circ$  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  $0^\circ$ -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  $-78^\circ$ -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,  $\text{HNCO}$ . Das bei  $-180^\circ$  kondensierte zeigte bei den verschiedenen Versuchen Molekulargewichte zwischen 60 und 65, enthielt Fluor, Bor und wenig Stickstoff, war also wahrscheinlich  $\text{BF}_3$ , 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  $\text{NH}_3$  und Fluor analysiert.

Das Infrarotspektrum des  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{BF}_3$ , seines Zersetzungsproduktes und des  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  wurden mit einem Perkin-Elmer, Modell 21, registriert. Die Substanzen wurden dazu in  $\text{KBr}$  gepreßt.

<sup>a)</sup> J. Goubeau, E. Allenstein u. F. Kampmann, unveröffentlicht.