

## Über die Oxydation von Harnstoff, Semicarbazid und Carbohydrazid mit Natriumhypochlorit

Von F. FEHÉR und K.-H. LINKE

### Inhaltsübersicht

In Fortführung von Arbeiten über Hydrazin und Hydrazinderivate<sup>1-5</sup>) wurden die Reaktionen von Harnstoff  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Semicarbazid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  und Carbohydrazid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  mit Natriumhypochlorit in neutralem und alkalischen Medium präparativ und UV-spektroskopisch untersucht.

Die bekannte Reaktion zur Bildung von Hydrazin aus Harnstoff und Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung wurde insbesondere hinsichtlich der bestehenden Annahme, daß sie nach dem HOFMANNSchen Abbau verläuft, erneut diskutiert. Das als Beweis für die Bildung von N-Chlorharnstoff als ersten Reaktionsschritt nach dem HOFMANNSchen Abbau angesehene Absorptionsmaximum bei 2450 Å, das durch Oxydation von Harnstoff mit tert.-Butylhypochlorit entsteht, konnte bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit ebenfalls beobachtet werden, jedoch nur in neutralem Medium.

Bei entsprechenden Oxydationsreaktionen von Semicarbazid und Carbohydrazid mit Natriumhypochlorit traten im Bereich von 2000–3000 Å keine Absorptionen auf, die auf entstandene N—Cl-Bindungen hindeuten könnten. Ein möglicher Reaktionsverlauf bei der Oxydation dieser beiden Verbindungen in alkalischem Medium über intermedier gebildetes Triazan und Tetrazan wird angegeben.

Nach einer bisher noch nicht beschriebenen Methode konnten Hydrazindicarbonsäurediamid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  und das primäre Natriumsalz der Cyanursäure  $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Oxydation von Semicarbazid bzw. Harnstoff in neutraler Lösung mit Natriumhypochlorit dargestellt werden.

Durch Oxydation von Harnstoff mit Natriumhypochlorit in alkalischem Medium entsteht Hydrazin (1). Dieses Verfahren, das bereits 1905 von  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{OH}^- + \text{OCl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{Cl}^-$  (1)

P. SCHESTAKOW<sup>6)</sup> gefunden wurde, besitzt noch heute ein gewisses technisches Interesse. Die Reaktionsbedingungen wurden immer wieder eingehend

<sup>1)</sup> F. FEHÉR, J. CREMER u. W. TROMM, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 175 (1956).

<sup>2)</sup> F. FEHÉR u. J. CREMER, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 343 (1958).

<sup>3)</sup> F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD u. K.-H. LINKE, Z. Naturforsch. **17 b**, 625 (1962).

<sup>4)</sup> F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD u. K.-H. LINKE, Z. Naturforsch. **17b**, 625 (1962).

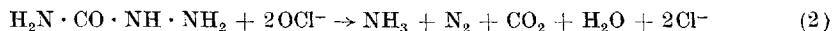
<sup>5)</sup> F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD u. K.-H. LINKE, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 1062 (1962).

<sup>6)</sup> P. SCHESTAKOW, J. russ. physik.-chem. Ges. **37**, 1 (1905); C. **1905**, I 1227.

untersucht, wobei sich gezeigt hatte, daß durch Zusatz von Leimlösung und Katalysatoren wie Mangansulfat die Ausbeute erhöht werden konnte<sup>7)</sup>. Als Reaktionsmechanismus wird der HOFMANNSCHE Abbau angesehen<sup>8)</sup>, teilweise in einer abgeänderten Form<sup>8)</sup>. Der gleiche Reaktionsverlauf wird bei Verwendung von tert.-Butylhypochlorit als Oxydationsmittel vermutet, wobei sich ebenfalls Hydrazin bildet<sup>9)</sup>. UV-spektroskopische Untersuchungen wiesen darauf hin, daß bei der Reaktion von Harnstoff mit tert.-Butylhypochlorit N-Chlorharnstoff als Zwischenprodukt gebildet wird.

Wir untersuchten nun, ob analoge Reaktionen auch bei der Oxydation von Semicarbazid und Carbohydrazid mit Natriumhypochlorit ablaufen.

Bis heute ist lediglich bekannt, daß Semicarbazid in stark salzsaurer Lösung durch Natriumhypochlorit quantitativ nach (2)



oxydiert wird<sup>10)</sup> und in alkalischer Lösung bereits in der Kälte mit großer Heftigkeit unter Gasentwicklung zersetzt wird<sup>11)</sup>.

## Oxydation von Semicarbazid

### a) Oxydation in neutralem Medium

Durch Oxydation einer neutralen Lösung von Semicarbazid mit Natriumhypochlorit entsteht Hydrazindicarbonsäurediamid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Analyse, Vergleich des IR-Spektrums mit authentischem Hydrazindicarbonsäurediamid und Mischschmelzpunkt beweisen die Konstitution. Um den Reaktionsverlauf verfolgen zu können, wurden weitere präparative und UV-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Da Benzalsemicarbazid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  nicht mit Natriumhypochlorit reagiert, dürfte der erste Reaktionsschritt in einem Angriff an der Hydrazingruppe bestehen. Nach E. COLTON, M. M. JONES und L. F. AUDRIETH<sup>9)</sup> ist das bei der Oxydation mit tert.-Butylhypochlorit beobachtete Absorptionsmaximum bei 2450 Å charakteristisch für N—Cl-Bindungen und somit ein Beweis für die Bildung von N-Chlorharnstoff im ersten Reaktionsschritt. Die Reaktionslösung von Semicarbazid und Natriumhypochlorit zeigte in dem untersuchten Bereich zwischen 2000 und 3000 Å kein derartiges Maximum, obgleich auch hierbei das UV-Spektrum mehrere Tage hindurch kontrolliert wurde. Aus Semicarbazid und Natriumhypobromit

<sup>7)</sup> DRP 729105; C. A. **38**, 381 (1944).

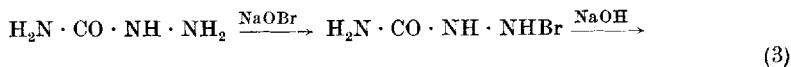
<sup>8)</sup> Vgl. J. FUCHS, Chemiker-Ztg. **83**, 223 (1959).

<sup>9)</sup> E. COLTON, M. M. JONES u. L. F. AUDRIETH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2572 (1954).

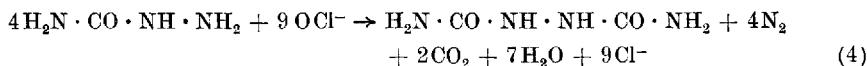
<sup>10)</sup> B. SINGH, S. S. SAHOTA u. S. SINGH, Z. analyt. Chem. **160**, 429 (1958).

<sup>11)</sup> A. DARAPSKY, J. prakt. Chem. **76**, 433 (1907).

bildet sich, allerdings in alkalischem Medium, nach P. F. WILEY<sup>12)</sup> ebenfalls Hydrazindicarbonsäurediamid. Der von ihm als wahrscheinlich angesehene Reaktionsweg (3) kann aber nicht ohne weiteres auf die Reaktion mit Na-

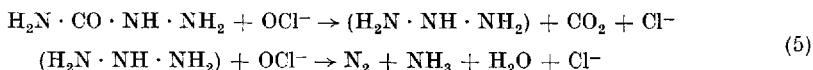


triumphypochlorit in neutraler Lösung übertragen werden, da die entsprechenden Zwischenprodukte, insbesondere das N-Chlorsemicarbazid, nicht nachgewiesen werden konnte und der Verlauf der Reaktion vom pH-Wert abhängt. Bei der sehr heftig verlaufenden Umsetzung von Semicarbazid mit Natriumhypochlorit entstehen neben Hydrazindicarbonsäurediamid auch Kohlendioxid und Stickstoff. Das Ende der Reaktion ist am Ausbleiben der Gasentwicklung deutlich erkennbar. Der Verbrauch an Natriumhypochlorit und die Ausbeute an Hydrazindicarbonsäurediamid sprechen für eine Gesamtreaktion nach (4).



### b) Oxydation in alkalischem Medium

In natronalkalischer Lösung dagegen wird bei der Oxydation von Semicarbazid mit Natriumhypochlorit das Ausgangsprodukt vollständig zu Kohlendioxid, Stickstoff und Ammoniak oxydiert. Wird wie bei der Oxydation von Harnstoff zu Hydrazin Leim und Mangansulfat zugesetzt<sup>7)</sup>, so können ebenfalls nur die genannten Oxydationsprodukte nachgewiesen werden. Beachtenswert ist allerdings, daß nach Zugabe von ungefähr der Hälfte der für die Oxydation des Semicarbazids erforderlichen Menge an Natriumhypochlorit vorübergehend eine merkliche Abnahme der Gasentwicklung eintritt. Diese Tatsache und der Verbrauch an Natriumhypochlorit weisen auf einen Reaktionsverlauf nach (5) hin. Nach der UV-spektroskopischen Unter-



suchung der Reaktionslösung im Bereich zwischen 2000 und 3000 Å liegt keine N—Cl-Bindung, also weder N-Chlorsemicarbazid noch Chloramin<sup>9)</sup><sup>13)</sup> vor. Die Absorption in dem genannten Bereich wurde mehrere Tage verfolgt. Wie im neutralen Medium zeigte sie jedoch lediglich das Verschwinden von Natriumhypochlorit. Benzalsemicarbazid reagiert auch in alkalischem Medium nicht mit Natriumhypochlorit.

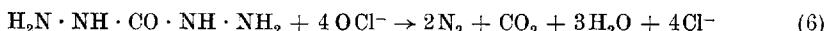
<sup>12)</sup> P. F. WILEY, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5176 (1954).

<sup>13)</sup> W. S. METCALF, J. chem. Soc. [London] 148 (1942).

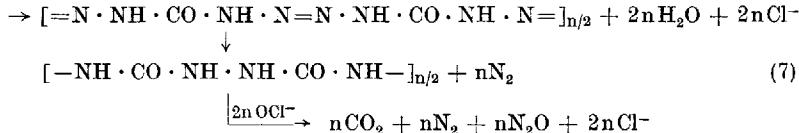
### Oxydation von Carbohydrazid

#### a) Oxydation in neutralem Medium

Die Umsetzung von Carbohydrazid mit Natriumhypochlorit in neutraler Lösung verläuft ebenfalls sehr heftig unter Gasentwicklung, wobei sich die Reaktionslösung stark erwärmt. Die Oxydationsprodukte Kohlendioxid und Stickstoff und die für die vollständige Oxydation erforderliche Menge an Natriumhypochlorit sprechen für die Gesamtreaktion (6). Werden der Lö-



sung Leim und Mangansulfat zugesetzt, und wird das Carbohydrazid nicht vollständig oxydiert, so lassen sich durch Salicylaldehyd Niederschläge mit wechselndem Schmelzpunkt ausfällen, die nicht Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds mit Carbohydrazid oder Hydrazin sind. Ein Reaktionsprodukt, das dem bei der Oxydation von Semicarbazid entstehenden Hydrazindicarbonsäurediamid entspricht, möglicherweise Hydrazindicarbonsäuredihydrazipid, konnte nicht nachgewiesen werden. Die Umsetzungen von Semicarbazid mit Natriumhypochlorit hatten gezeigt, daß der Angriff des Natriumhypochlorits an der Hydrazingruppe erfolgt. Reagieren beide Hydrazingruppen des Carbohydrazids, so würde dies nach (7) zu langkettigen Ver-

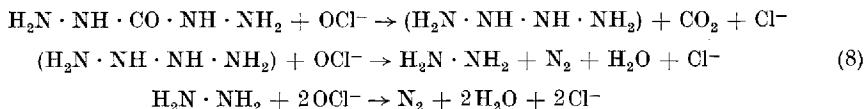


bindungen führen, die instabil sind und von Natriumhypochlorit direkt weiter zu Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser oxydiert werden. Für die Ausbildung solcher nicht genau definierbarer langkettiger Verbindungen spricht die bereits erwähnte Tatsache, daß mit Salicylaldehyd aus bestimmten Reaktionslösungen Niederschläge mit unterschiedlichen Schmelzpunkten ausgefällt werden konnten. Die aufgenommenen UV-Spektren lieferten keinen Beweis dafür, daß die Oxydation über ein intermediär gebildetes N-Chlorcarbohydrazid verläuft. Während Monobenzalcarbohydrazid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit Natriumhypochlorit unter Erwärmung und Bildung von Kohlendioxid und Stickstoff oxydiert wird, reagiert Dibenzalcarbohydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , nicht mit Natriumhypochlorit.

#### b) Oxydation in alkalischem Medium

In alkalischem Medium wird Carbohydrazid durch Natriumhypochlorit ebenfalls nach (6) unter heftiger Reaktion oxydiert. Nach Zugabe der Hälfte

des für die vollständige Oxydation des Carbohydrazids erforderlichen Natriumhypochlorits läßt die Gasentwicklung merklich nach. Dies ist ein Zeichen für die Bildung von Hydrazin, das mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm des ausgefällten Hydrazinsulfats zeigt keine zusätzlichen Linien, die evtl. dem Sulfat einer anderen Stickstoffwasserstoffverbindung zugeschrieben werden könnten. Ob die Oxydation nach dem Schema (8) verläuft, oder ob die Bil-



dung des Hydrazins nur auf die Hydrolyse des Carbohydrazids zurückzuführen ist, konnte nicht sicher entschieden werden. Das Nachlassen der Gasentwicklung nach Zugabe der entsprechenden Menge Natriumhypochlorit läßt diesen Reaktionsmechanismus möglich erscheinen. Durch Zugabe von Leim und Mangansulfat konnte keine wesentliche Änderung der beschriebenen Reaktionsweise beobachtet werden. Dibenzalcarbohydrazid reagiert auch in alkalischem Medium nicht mit Natriumhypochlorit, Monobenzalcarbohydrazid wird zu Kohlendioxid und Stickstoff oxydiert. UV-spektroskopisch ließen sich auch bei diesen Reaktionen keine N—Cl-Bindungen nachweisen.

Die Oxydation von Thiosemicarbazid und Thiocarbohydrazid mit Natriumhypochlorit in neutralem und alkalischem Medium verläuft wie bei den Sauerstoffverbindungen unter heftiger Reaktion und Gasentwicklung. Die Reaktionslösungen haben einen widerlichen Geruch und reagieren nach der Oxydation in neutralem Medium stark sauer. Die im einzelnen recht unübersichtlichen Reaktionsabläufe wurden nicht eingehend untersucht.

### Oxydation von Harnstoff und allgemeine Diskussion

Wie bereits erwähnt, sahen E. COLTON, M. M. JONES und F. L. AUDRIETH<sup>9)</sup> in der Absorption bei 2450 Å einen Beweis für die Bildung von N-Chlorharnstoff als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Hydrazin aus Harnstoff und Butylhypochlorit und somit einen Beweis dafür, daß diese Reaktion nach dem HOFMANNSchen Abbau verläuft. Dieses Absorptionsmaximum darf als charakteristisch für die N—Cl-Bindung angesehen werden, da eine ganze Reihe von N-Chlor-Verbindungen im Bereich zwischen 2400 und 2600 Å Absorptionsmaxima aufweisen. Chloramin zeigt nach W. S. METCALF<sup>13)</sup> ebenfalls bei 2450 Å ein Absorptionsmaximum, doch unterscheiden sich die beiden Absorptionen durch unterschiedliche molare Extinktionskoeffizienten.

Da der Reaktionsverlauf bei der Oxydation von Semicarbazid und Carbohydrazid sehr stark vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängt und das Absorptionsmaximum bei 2450 Å in einer neutralen Reaktionslösung nachgewiesen wurde, in der Harnstoff nach (9) vollständig zu Kohlendioxid,



Stickstoff und Wasser oxydiert wird (zur Hydrazinbildung ist jedoch unbedingt eine alkalische Reaktionslösung erforderlich), wurde auch die Oxydation von Harnstoff in neutralem und alkalischem Medium erneut untersucht. In neutraler Lösung führt die nicht vollständige Oxydation zur Bildung von Cyanursäure: Aus der Reaktionslösung kristallisiert eine farblose Verbindung, die nach Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum das primäre Natriumsalz der Cyanursäure,  $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , darstellt. Mit Schwefelsäure erhält man daraus Cyanursäure.

UV-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß auch Natriumhypochlorit mit Harnstoff in neutraler Lösung ein Reaktionsprodukt bildet, das bei 2440 Å ein Absorptionsmaximum aufweist. Dieses Maximum bildet sich innerhalb weniger Stunden kontinuierlich aus und ist auch nach wochenlangem Aufbewahren der Reaktionslösung noch vorhanden, während das Absorptionsmaximum des Natriumhypochlorits bei 2950 Å verschwindet. Das nach weiterer Oxydation mit Natriumhypochlorit und nach dem Kochen der Reaktionslösung ausfallende  $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigt diese Absorption nicht. Auch die Reaktionslösung weist dann dieses Maximum nicht mehr auf. Wird die Harnstofflösung vor der Zugabe von Natriumhypochlorit mit Natronlauge versetzt, so ist aus den direkt nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten fortlaufend aufgenommenen UV-Spektren das allmähliche Verschwinden von Natriumhypochlorit erkennbar, jedoch kein Absorptionsmaximum zu beobachten, das auf die Bildung von N-Chlorharnstoff hindeutet.

Während es E. COLTON u. a.<sup>9)</sup> nicht gelang, den aus Harnstoff und tert.-Butylhypochlorit vermutlich gebildeten N-Chlorharnstoff zu isolieren, wird in einer späteren Arbeit von S. S. ISRAELSTAM<sup>14)</sup> berichtet, daß N-Chlorharnstoff aus einer methanolischen Harnstofflösung mit tert.-Butylhypochlorit dargestellt werden konnte und daß sich daraus durch Erhitzen mit Natronlauge Hydrazin bildet. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnte N-Chlorharnstoff nicht isoliert werden. Ferner konnte festgestellt werden, daß das für eine N—Cl-Bindung als charakteristisch geltende Absorptionsmaximum nur bei der Oxydation von Harnstoff in neutralem Medium auftritt. Der Annahme, daß der auch in alkalischer Lösung evtl. gebildete N-Chlorharnstoff momentan mit Natronlauge unter Hydrazinbildung reagiert, steht die Tatsache gegenüber, daß zur Darstellung von Hydrazin aus Harnstoff oder aus N-Chlorharnstoff<sup>14)</sup> längeres Erhitzen erforderlich ist. Unter den gleichen Bedingungen durchgeführte Oxydationen von Semicarbazid und Carbohydrazid führten nicht zu dieser Absorption, so daß sich für einen Reaktionsverlauf analog (3) keine Anhaltspunkte ergaben. Ist das

<sup>14)</sup> S. S. ISRAELSTAM, J. S. African Chem. Inst. **9**, 30 (1956); C. A. **51**, 1117 (1957).

Absorptionsmaximum auf N-Chlorharnstoff zurückzuführen, dann verläuft die Darstellung von Cyanursäure aus Harnstoff und Natriumhypochlorit über diese Verbindung. Das bei der Reaktion erhaltene Natriumsalz der Cyanursäure kommt aber als Zwischenprodukt der Hydrazinsynthese nicht in Betracht, da aus dieser Substanz kein Hydrazin dargestellt werden konnte.

### Beschreibung der Versuche

#### Natriumhypochloritlösung

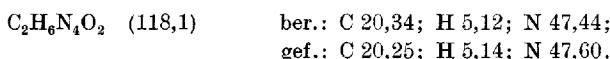
Zur Herstellung wurden 21 g Chlor in 100 g 25proz. Natronlauge bei 0—5 °C eingeleitet. Die 3,95 molare Lösung enthält 296 mMol NaClO. Bei den Umsetzungen zeigte sich der gleiche Reaktionsverlauf, wenn nach Abtrennung des Natriumchlorids und Umkristallisation des Natriumhypochlorits eine Lösung der reinen Verbindung  $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>15)</sup> verwendet wurde.

#### Umsetzungen von Semicarbazid und Carbohydrazid mit Natriumhypochlorit

Jeweils 5 g der Verbindungen wurden in 60 ml Wasser gelöst. Bei der Oxydation in alkalischem Medium wurde die Lösung mit 50 g einer 25proz. Natronlauge versetzt. Zum Studium der Reaktionsbedingungen wurden verschiedentlich 10 ml einer 1proz. Leimlösung und einige Tropfen einer verdünnten Mangansulfatlösung zugefügt. Bei 0—5 °C wurde unter kräftigem Röhren Natriumhypochlorit zugetropft und anschließend 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Zur Oxydation von 5 g Semicarbazid (66 mMol) wurden im neutralen Medium 60 g Natriumhypochloritlösung (147 mMol NaClO), im alkalischen Medium 55 g Natriumhypochloritlösung (135 mMol NaClO) benötigt. 5 g Carbohydrazid (55 mMol) wurden im neutralen und alkalischen Medium durch 95 g Natriumhypochloritlösung (232 mMol NaClO) oxydiert.

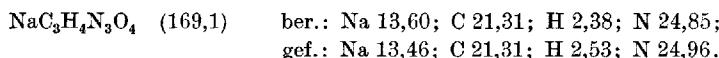
#### Darstellung von Hydrazindicarbonylsäurediamid

Zu einer Lösung von 5 g Semicarbazid (66 mMol) in 60 ml Wasser wurden unter Röhren tropfenweise 60 g der Natriumhypochloritlösung (147 mMol NaClO) bei 0—5 °C gegeben. Die Reaktion verläuft exotherm unter heftiger Gasentwicklung. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Reaktionsprodukt wurde aus heißem Wasser umkristallisiert. Schmp. 256 °C, Ausbeute 2,0 g (17 mmol).



#### Darstellung des prim. Natriumsalzes der Cyanursäure, $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zu 50 g Harnstoff (832 mMol) in 200 ml Wasser wurden unter Röhren 600 g der Natriumhypochloritlösung (1,47 Mol NaClO) getropft. Unter heftiger Gasentwicklung erwärmt sich die Reaktionslösung. Anschließend wurde 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Das nach Abkühlung auskristallisierte Salz  $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 14,5 g (86 mMol).



<sup>15)</sup> F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD u. K.-H. LINKE, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 1188 (1962).

**UV- und IR-Spektren**

Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit dem UV-Spektrographen Cary 14, die der IR-Spektren mit einem Leitz-Infrarot-Spektrographen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1965.