

Harnstoffeinschlußverbindungen von n-Butan und n-Propan

Von H. SCHLIEF

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die Harnstoffeinschlußverbindungen von n-Propan und n-Butan werden unter besonderen Reaktionsbedingungen dargestellt. Das Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Harnstoff wird mit 1:4,1 bzw. 1:4,5 ermittelt.

Der wachsenden Bedeutung der Trennung von isomeren Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Harnstoffeinschlußverbindungen Rechnung tragend, wurde versucht, Harnstoffaddukte gasförmiger Kohlenwasserstoffe herzustellen. Die Frage der Realisierbarkeit von Harnstoffeinschlußverbindungen des n-Butans und n-Propans wird zwar schon von SCHLENK¹⁾ bejaht, experimentell nachgeprüft wurde sie jedoch noch nicht. Die von SCHLENK errechneten Wärmetönungen der Harnstoffadduktbildung mit n-Butan und mit n-Propan und energetische Betrachtungen lassen es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß Harnstoffaddukte der beiden Kohlenwasserstoffe darstellbar sind.

Im Prinzip handelte es sich bei unseren Versuchen darum, das Gleichgewicht Kohlenwasserstoff + Harnstoff \rightleftharpoons Harnstoffaddukt günstig zu beeinflussen. Da sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigender Lösungsmittelmenge alle Harnstoffaddukte in zunehmendem Maße wieder in ihre Komponenten, den Harnstoff und die organische Substanz, zerfallen, wurde bei niedrigen Temperaturen, mit Kohlenwasserstoffüberschuß und mit möglichst wenig Lösungsmittel bzw. ganz ohne gearbeitet. Mit abnehmender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe sinkt die Beständigkeit ihrer Harnstoffaddukte. Dadurch ist einerseits ihre Handhabung erschwert, andererseits lassen sich auf diese Art einfach die Mengenverhältnisse von Kohlenwasserstoff zu Harnstoff im Addukt bestimmen, indem die stete Gewichtsabnahme durch laufende Wägungen bis zur Gewichtskonstanz registriert wird.

¹⁾ W. SCHLENK jr., Liebigs Ann. Chem. **565**, 224 (1949).

Das n-Butan-Harnstoffaddukt wurde sowohl in Gegenwart eines Lösungsmittels als auch ohne hergestellt. n-Propan konnte nur in Abwesenheit jeglicher Lösungsmittel an Harnstoff addiert werden. So wurde z. B. n-Butangas in eine konzentrierte methanolische Harnstofflösung bei -10° eingeleitet. Die ausgefallenen kristallinen Addukte wurden unter starker Kühlung abfiltriert, das Fitrat langsam auf $+20^{\circ}$ erwärmt und dabei die entweichende Butanmenge gemessen. Durch Blindversuche wurde ermittelt, wieviel n-Butan bei $+20^{\circ}$ im verwendeten Methanol gelöst blieb. Die Summe beider Werte, abgezogen vom eingeleiteten n-Butan, ergab die Menge Kohlenwasserstoff, die vom Harnstoff als Addukt gebunden war. Die Harnstoffmenge im isolierten Addukt wurde nach restloser Zersetzung desselben an der Luft durch Wägen bestimmt. Das Molverhältnis von n-Butan zu Harnstoff im Addukt wurde auf diese Weise mit 1:4,5 ermittelt. Die Versuchsergebnisse waren gut reproduzierbar. Der entsprechende Punkt liegt genau auf der Geraden von SCHLENK (s. Abbildung). Völlige Temperaturkonstanz der gemessenen Gasmengen wurde bei dieser Versuchsanordnung selbstverständlich beachtet.

Zur Darstellung des n-Propanharnstoffadduktes wurde bei -15° durch eine gewogene Menge trockenen Harnstoffs (0,1 mm Korngröße) n-Propangas in großem Überschuß geleitet. Das gebildete Addukt wurde rasch auf eine Analysenwaage gebracht und die Gewichtsabnahme alle 30 Sekunden registriert. Nach mehreren Stunden trat Gewichtskonstanz ein. Die Gesamtabnahme des Gewichtes ergab die Menge n-Propan gebunden an Harnstoff. Durch Blindversuche wurden die einzelnen Wägungspunkte korrigiert. Es wurde gefunden, daß 4,1 Mol Harnstoff 1 Mol n-Propan im Addukt binden. Die Addukte sind selbstverständlich auch mit flüssigem n-Propan darstellbar, also bei Reaktionstemperaturen unterhalb $-44,5^{\circ}$. In der Kurve der Gewichtsabnahme macht sich das rascher verdampfende überschüssige flüssige n-Propan durch einen Knick bemerkbar.

Versuche der gleichen Art mit gekörntem Harnstoff zur Darstellung von n-Butanaddukten wurden bei -5° (unterhalb des Siedepunktes von Butan), -1° , $+2^{\circ}$ und $+6,5^{\circ}$ mit gleich guten Ergebnissen durchgeführt.

Um zu prüfen, ob es sich bei den Versuchen nicht lediglich um ein adsorptives Festhalten der Gase an Harnstoff handelt, wurde sowohl n-Propan als auch n-Butan unter gleichen Bedingungen durch entsprechende Mengen Kalomel geleitet; nur Spuren der Kohlenwasserstoffe wurden adsorbiert.

Ferner wurde in einfacher Weise festgestellt, daß der Dampfdruck der n-Propan- und der n-Butan-Harnstoffaddukte bis zur völligen Zersetzung konstant blieb, wodurch die Annahme, daß es sich bei den fraglichen Harnstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen um echte chemische Verbindungen, also um Harnstoffaddukte handelte, erhärtet wurde.

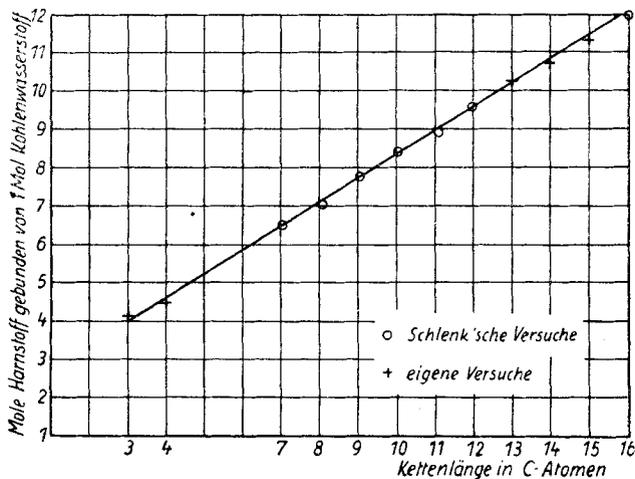


Abb. 1. Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Kettenlänge

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Additionsfreudigkeit bei Reaktionstemperaturen unterhalb des Siedepunktes des Kohlenwasserstoffes am größten ist und sowohl mit steigender Temperatur als auch mit zunehmender Korngröße des Harnstoffs sinkt. Feuchtigkeit verhindert die Addition; ein Kohlenwasserstoffüberschuß ist in jedem Falle notwendig.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1955.