

Studien zur Harnstoffaddition. I

Die Trennung von FISCHER-Gatsch in methanolischer Harnstofflösung

VON F. LEIBNITZ, G. HEINZE UND R.-J. PITZLER

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Untersuchungen zur Anwendung der Methode der Harnstoffaddition zur Trennung der *n*- und *i*-Paraffine des FISCHER-Gatsches berichtet.

Eine vollständige Zerlegung in geradkettige und verzweigte Verbindungen konnte nicht erreicht werden. Es trat lediglich eine Anreicherung der bei den jeweiligen Versuchsbedingungen addierbaren Stoffe ein, wofür die Einstellung des temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewichtes $\text{Addukt} \rightleftharpoons \text{Harnstoff} + \text{addierbarer Anteil}$ maßgebend ist.

Die Wirksamkeit der jeweiligen Trennung wurde durch die Bestimmung des Kettenlängendiagramms des addierten Anteils und durch IR-Spektroskopie der erhaltenen Fraktionen festgelegt.

Die Harnstoffaddition in flüssiger Phase wurde, fußend auf der Entdeckung von F. BENGEN, durch die weiteren Arbeiten von W. SCHLENK jr. u. a. zu einer Methode zur Bestimmung der *n*- und *i*-Anteile von geeigneten aliphatischen Produkten ausgearbeitet.

Es sollte nun versucht werden, FISCHER-Gatsch nach dieser Methode in geradkettige und verzweigte Stoffe zu zerlegen, da dies mit festem Harnstoff in einer Säule nach M. FINKE¹⁾ nicht vollständig gelang. In diesem Zusammenhange wurde bereits auf die bekannte Mitaddition schwachverzweigter (α -methylverzweigter) Paraffine im FISCHER-Gatsch hingewiesen.

1. Addition aus methanolischer Harnstofflösung

Von den bei den Trennungen anfallenden Paraffinfraktionen wurde jeweils n_D^{70} und $E_{p_{rot}}$ bestimmt.

1.1 Kennzahlen des FISCHER-Gatsches

$$\begin{aligned}n_D^{70} &= 1,4260 \\E_{p_{rot}} &= 34,7^\circ\text{C} \\JZ &= 1,1 \text{ (nach KAUFMANN).}\end{aligned}$$

¹⁾ E. LEIBNITZ, M. FINKE u. Mitarb., J. prakt. Chem. **7**, 155 (1958).

1.2 Addition unter Normalbedingungen bis zur Gleichgewichtseinstellung

Die Additionen wurden in einem 2 Ltr.-Planschiffbecher mit Deckel, der mit Durchführungen für Thermometer, Tropftrichter und Glasrührer ausgestattet war, durchgeführt. Das Rührgefäß wurde mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch gekühlt.

Arbeitsweise unter Normalbedingungen: Die 3,5fache Menge Harnstoff, bezogen auf die Menge der zu erwartenden addierbaren Anteile des Paraffingemisches, wurde in der 3fachen Menge Methanol bei 45–50 °C gelöst (gesättigte Lösung). In die methanolische Harnstofflösung wurde unter Rührung das Paraffingemisch (etwa 100,0 g), gelöst in der 3fachen Menge Benzol, im Verlaufe von 30 Minuten eingetropft. Die Rührgeschwindigkeit betrug etwa 300 Umdrehungen pro Minute. Anschließend wurde im Verlaufe von 75 Minuten auf –5 °C abgekühlt und das Adduktgemisch auf einer G 2-Fritte von den nichtaddierten Anteilen und dem Lösungsmittel befreit.

Der Filterkuchen wurde mit der 1,5fachen Menge Benzol von 6–8,0 °C unter Rührung gewaschen und wiederum abgeseugt.

Der so erhaltene Filterkuchen, der aus Addukt und überschüssigem Harnstoff besteht, wurde mit etwa dem gleichen Volumen warmen Wassers zersetzt. Das in der aufschwimmenden Paraffinschicht noch enthaltene Benzol wurde vorsichtig verkocht. Verluste beim Verkochen konnten nicht festgestellt werden.

Nach dem Abkühlen der Paraffinschicht wurde diese abgehoben und noch einmal 10 Minuten mit Wasser auf über 90 °C, zur Entfernung eventuell noch anhaftender Harnstoffspuren, erhitzt. Das abgeschiedene Paraffin wurde nach dem Erstarren getrocknet, gewogen und charakterisiert.

Das beim Absaugen nach der Addition anfallende Filtrat, mit den im Benzol gelösten nichtaddierten bzw. nichtaddierbaren Anteilen, wurde durch Ausschütteln mit Wasser von überschüssiger methanolischer Harnstofflösung befreit. Nach Trocknung mit geglühtem Na_2SO_4 wurde das Benzol bei 80–85 °C abdestilliert.

Die addierten Anteile der in Doppelbestimmung durchgeführten Addition wurden gemischt und zu Nachadditionen eingesetzt.

Dieser Vorgang wurde insgesamt fünfmal durchgeführt (Abb. 1). Die nichtaddierten Anteile der ersten drei Additionen und die der ersten zwei Nachadditionen wurden zusammengefaßt und konnten nach nochmaliger Addition ebenfalls in addierte (Produkt C) und nichtaddierte Anteile (Produkt D) getrennt werden.

$$\begin{array}{ll} \text{Produkt C: } E_{p_{\text{rot}}} = +4,3 \text{ } ^\circ\text{C} & \text{Produkt D: } E_{p_{\text{rot}}} = -32,0 \text{ } ^\circ\text{C} \\ n_{\text{D}}^{70} = 1,4239 & n_{\text{D}}^{70} = 1,4284. \end{array}$$

Die Kennzahlen zeigen, daß das Produkt C keinesfalls nur aus infolge der Gleichgewichtseinstellung der 1. Addition nicht mitaddierten normal-kettigen Paraffinen bestehen kann.

Eine völlige Trennung des FISCHER-Gatsches in addierbare und nichtaddierbare Paraffine konnte selbst nach der 6. Addition nicht erreicht werden. Es tritt jedoch eine Anreicherung der addierbaren Anteile bis zu 99% ein (Abb. 2), wobei der $E_{p_{\text{rot}}}$ bis auf 39,1 °C ansteigt.

Ebenfalls steigt der $E_{p_{\text{rot}}}$ der nichtaddierbaren Anteile im Verlaufe der Additionen. Lagen die $E_{p_{\text{rot}}}$ der nichtaddierbaren Anteile der

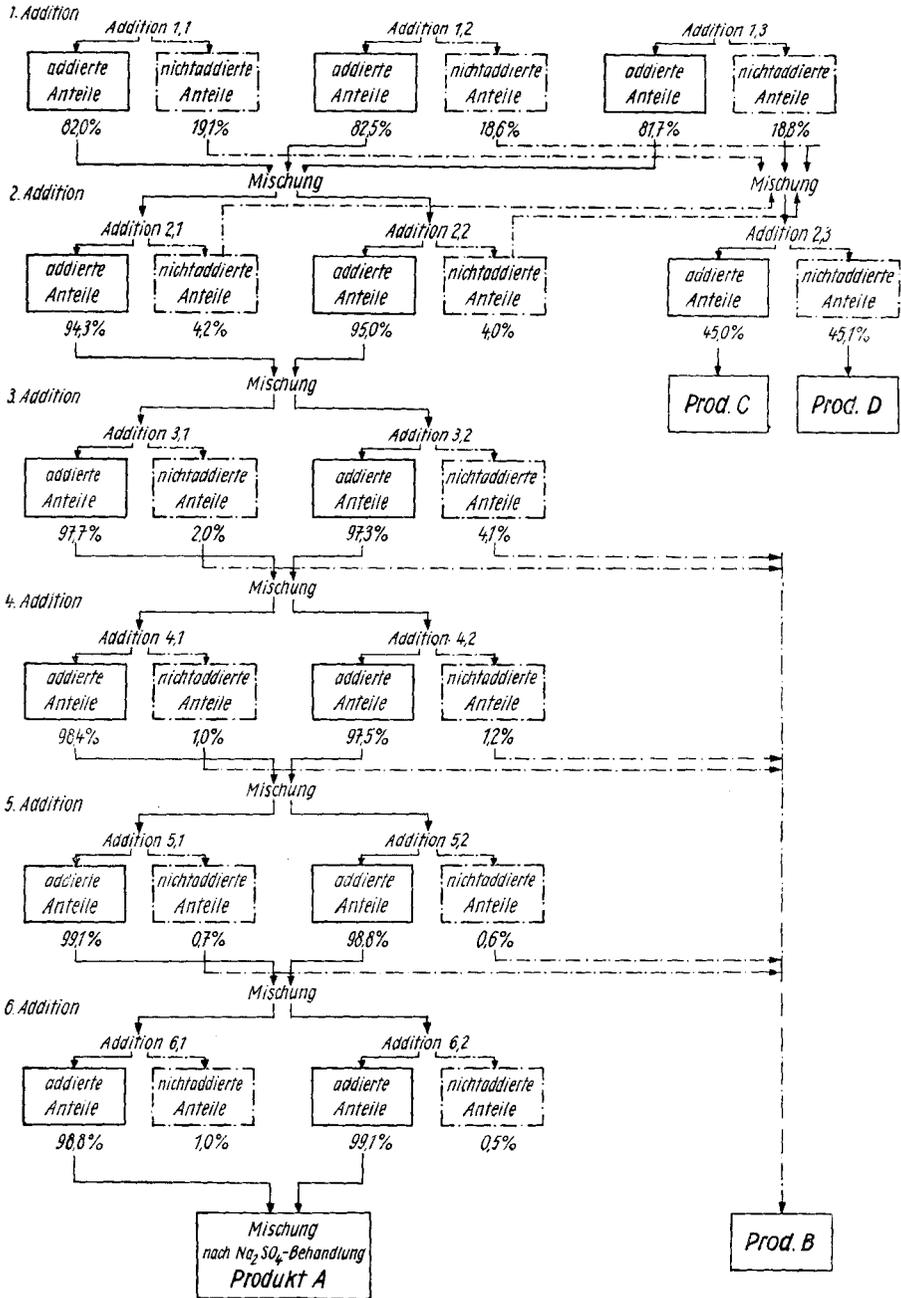


Abb. 1. Arbeitsschema

1. Addition unter $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, so stiegen sie nach der 3. Addition auf etwa $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$, um sich im Verlaufe der weiteren Additionen auf $+18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erhöhen.

Der Grund für diese Erscheinung ist, daß infolge der immer vorhandenen Gleichgewichtseinstellung zwischen Addukt einerseits und addierbaren Anteilen und Harnstoff andererseits, die jeweils weniger gut addierbaren Verbindungen (kürzere Ketten, Ketten mit Methylverzweigungen) in den nichtaddierten Anteil gelangen.

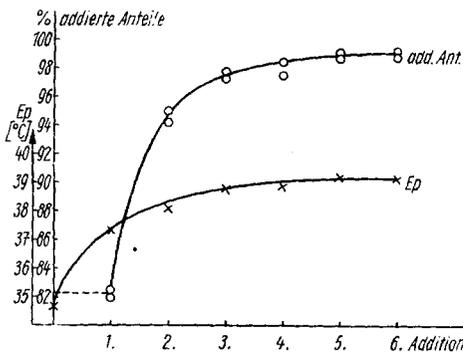


Abb. 2. Anreicherung der addierbaren Anteile durch fünf Nachadditionen (unter Kühlung bis auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Anteile. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß sich die nicht addierten Anteile der ersten drei Additionen und der ersten beiden Nachadditionen wiederum in addierte und nichtaddierte Anteile trennen ließen. Es ist also lediglich eine Anreicherung in den Endfraktionen (Abb. 1) möglich.

1.3 Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Temperatur

Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit wurde wie unter 1.2 (Arbeitsweise bei Normalbedingungen) verfahren, es lag hier lediglich die Endtemperatur für die Additionen anstatt bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

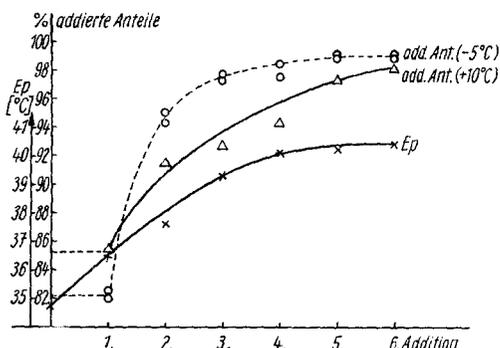


Abb. 3. Anreicherung der addierbaren Anteile durch fünf Nachadditionen (unter Kühlung bis auf $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Es handelt sich also bei der Trennung des FISCHER-Gatesches durch Addition bei den jeweilig erhaltenen Fraktionen nicht um reine n- und i-Anteile, sondern um bei den jeweiligen Bedingungen vorwiegend addierbare bzw. nichtaddierbare

Wie zu erwarten, trat hierbei ebenfalls eine Anreicherung der addierbaren Anteile ein, jedoch lag die Ausbeute (Abb. 3) etwas unter der zum Vergleich mit eingetragenen, gestrichelten Kurve, die bei den Additionen bis $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelt wurde.

Dies bedeutet naturgemäß einen größeren Prozentsatz

nichtaddierbarer Anteile (37,6%) gegenüber den Additionen unter 1.2 (28,4%). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die unterhalb von +10 °C addierbaren Anteile bei dieser Temperatur in den nicht-addierten Anteil gelangen, dagegen bei den Additionen bis -5 °C im addierten Anteil erscheinen. Da die Additionsfreudigkeit addierbarer Kohlenwasserstoffmoleküle mit steigender Additionstemperatur ihrer Kettenlänge proportional ist, ist dieser Effekt verständlich.

Es werden also bei einer bestimmten Additionstemperatur bevorzugt die jeweils längeren Ketten addiert, während kürzere Ketten unter Umständen bereits wieder dem in der Einleitung angedeuteten Dissoziationsgleichgewicht unterliegen. Darauf weisen auch die $E_{p_{rot}}$ der verschiedenen Anteile hin, die über denen der bei den Additionen bis -5 °C gefundenen liegen.

Ebenso wie unter 1.2 entspricht hier der Verlauf der $E_{p_{rot}}$ -Kurve dem Verlauf der Anreicherung.

1.4 Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Zeit

Unter Variation der Additionszeiten (0; 5; 15; 30 und 60 Minuten) wurden diese Untersuchungen unter Kühlung auf die Temperatur von +10 °C und bei +40 °C durchgeführt. Die Aufarbeitung der verschiedenen Anteile geschah ebenfalls wie unter 1.2 beschrieben.

Die Additionsergebnisse bei den verschiedenen Zeiten stimmen bereits mit dem Anfangswert gut überein (Abb. 4 und 5), die geringfügigen Abweichungen sind methodischer Art. Wie zu erwarten stimmen auch die Kennzahlen der er-

Tabelle 1

Additionen	Arbeits-temperatur	Rührzeit nach d. Eintragen	addierte Anteile		nichtaddierte Anteile		Differenz zu 100%		
			Ausbeute	E_p	n_D^{20}	Ausbeute		E_p	n_D^{20}
1	10°	15'	91,5%	37,9°	1,4256	8,0%	-1,5°	1,4259	+0,5%
2		30'	91,5%	37,6°	1,4257	7,8%	-3,5°	1,4259	+0,7%
3		60'	91,8%	37,5°	1,4256	7,5%	-2,0°	1,4264	+0,7%
1	40°	0'	83,8%	38,9°	1,4256	15,5%	10,0°	1,4254	+0,7%
2		5'	84,0%	39,2°	1,4259	15,0%	8,5°	1,4253	+1,0%
3		15'	84,0%	38,9°	1,4261	16,2%	9,5°	1,4251	-0,2%
4		30'	83,8%	39,0°	1,4255	16,0%	8,0°	1,4254	+0,2%

haltenen Fraktionen gut überein (s. Tab. 1). Die Ausbeute ist also von der Zeit weitgehend unabhängig, d. h. die Hauptmenge der addierbaren Anteile wird bereits während des Eintropfens gebunden. Es tritt also eine Art Spontanaddition ein.

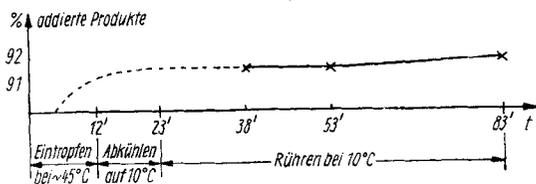


Abb. 4.

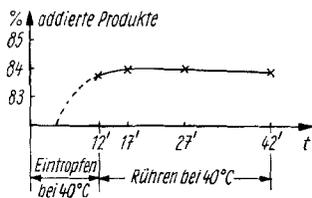


Abb. 5

Abb. 4 u. 5. Ausbeute an addierten Produkten nach einer Addition in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

des Reaktionsgemisches während des Eintropfens der Paraffinlösung gemessen.

Wie Abb. 6 zeigt, ist auch ein, allerdings durch die Kühlung gedämpfter, Temperaturanstieg zu beobachten, der bereits nach der Zugabe von etwa 25% der zu addierenden Paraffinmenge beginnt.

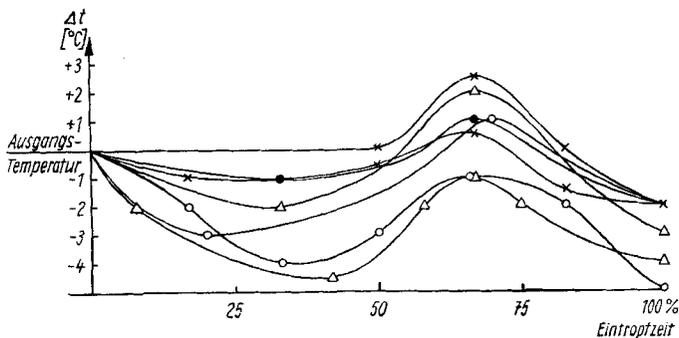


Abb. 6. Temperaturänderungen des Reaktionsgemisches während des Eintropfens der benzolischen Paraffinlösung

Wie zu erwarten, zeigt sich auch hier wieder die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Es werden etwa 92% addierte An-

teile also eine Art Spontanaddition ein. Seit den Arbeiten von SCHLENK jr. ist bekannt, daß die Harnstoffaddition eine exotherme Reaktion darstellt. Tritt also die Addition bereits im Moment der Zugabe des Addenden und nicht erst nach einer gewissen Inkubationsperiode ein, so müßte schon im Moment der Zugabe ein Temperaturanstieg zu beobachten sein. Um dies zu überprüfen, wurde die genaue Temperatur

teile bei einer Endtemperatur von $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber 84% bei $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die höheren $E_{p_{\text{rot}}}$ der Additionen bei $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestätigen die Auffassung, daß die kürzeren Ketten, obwohl bei niedrigerer Temperatur durchaus addierbar, bei $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den nichtaddierbaren Anteil gelangen. Zwangsläufig lagen die $E_{p_{\text{rot}}}$ der nichtaddierten Anteile höher als die der Additionen bei $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Auswertung der Trennungen

2.1 Durch Bestimmung des Kettenlängendiagramms

Mit Hilfe der durch Vakuumdestillation nach HAGER²⁾ ermittelten Kettenlängendiagramme wurde an den 5mal nachaddierten Anteilen eine leichte Verschiebung zu höheren Kettenlängen gegenüber den einmal addierten Anteilen gefunden, z. B.

Kettenlängenanteil $>C_{24}$: 20,0% nach der 1. Addition

Kettenlängenanteil $>C_{24}$: 23,3% nach der 5. Addition.

Dies bedeutet eine Verminderung der kürzeren Ketten bei aufeinanderfolgenden Additionen und stützt die Ergebnisse von 1.4, d. h. daß die jeweils kürzeren Ketten durch Gleichgewichtseinstellung in den nichtaddierten Anteil gelangen können.

Auf Grund der durchgeführten Messungen ist anzunehmen, daß in erster Linie die Addition des FISCHER-Gatsches nicht von den vorhandenen geringen Strukturunterschieden, sondern von den Unterschieden innerhalb des Kettenlängendiagramms des Gatsches beeinflusst wird. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen die Ansicht, daß die *i*-Verbindungen des FISCHER-Gatsches in ihrer Hauptmenge nur schwach verzweigte Verbindungen darstellen, die im wesentlichen als addierbar anzusehen sind.

2.2 Durch IR-Spektroskopie

Reine *n*-Paraffine zeigen, da nur zwei CH_3 -Gruppen pro Molekül vorhanden sind, ein großes, der Kettenlängenabhängigkeit proportionales, Verhältnis der Absorptionsbanden bei 1370 cm^{-1} bzw. 1460 cm^{-1} , hervorgerufen durch Deformationsschwingungen asymmetrischer und symmetrischer $-\text{CH}_2$ -Gruppen und durch CH_3 -Deformationsschwingungen.

Das Spektrum des unbehandelten FISCHER-Gatsches (Abb. 7) zeigt durch ein kleineres Verhältnis der gleichen Banden (A, B) einen beträchtlichen Anteil an verzweigten Verbindungen, allerdings kann

²⁾ F. LEIBNITZ, W. HAGER u. Mitarb., J. prakt. Chem. **3**, 26 (1956).

über den Verzweigungsgrad nichts ausgesagt werden. Außerdem werden durch die Bande bei 885 cm^{-1} (C) geringe Mengen von Olefinen festgestellt.

Bei den addierten Anteilen wurden nach den einzelnen Additionen ebenfalls noch für Verzweigungen sprechende Banden und Bandenintensitäten gefunden (Abb. 8 — addierte Anteile nach 5maliger Nachaddition), jedoch wächst das Bandenverhältnis (jeweils bei 1370 cm^{-1} (B)- 1460 cm^{-1} (A)) im Verlaufe der einzelnen Additionen.

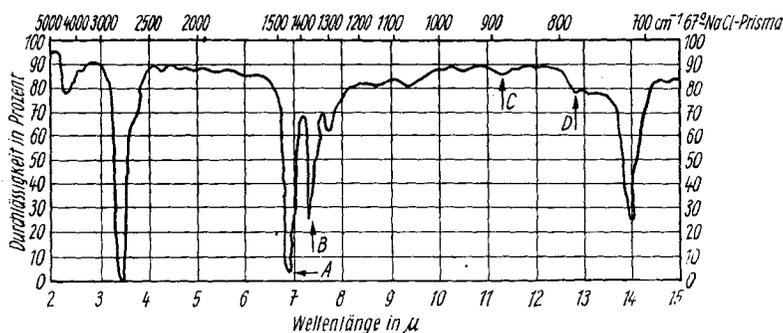


Abb. 7. FISCHER-Gatsch (Ausgangsprodukt)

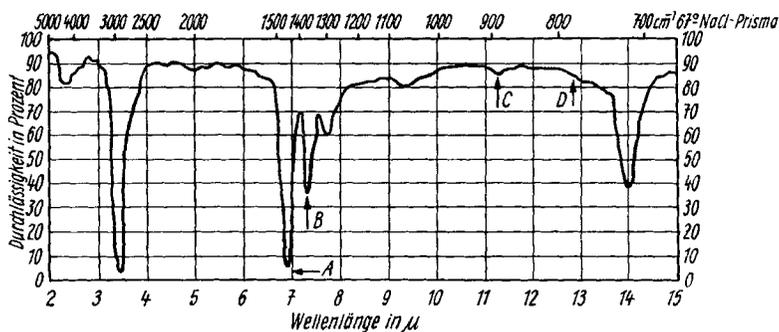


Abb. 8. Addierte Anteile nach fünfmaliger Nachaddition

Eine Zunahme des Verhältnisses auf Grund des durch die Additionen etwas verschobenen Kettenlängenbereichs würde geringer sein als die gefundene Zunahme. D. h. eine Abnahme von Verzweigungen kann festgestellt werden, zumal die Intensität der Bande bei 780 cm^{-1} (D) — verursacht durch $(\text{CH}_2)_2$ — Gerüstschwingungen von Seitenketten — abnimmt.

2.3 Durch Gaschromatographie

Die von den verschiedenen Fraktionen aufgenommenen Gaschromatogramme bestätigen die im vorstehenden beschriebenen Ergebnisse. Sie zeigen, daß eine einwandfreie Trennung des FISCHER-Gatsches in n- und i-Verbindungen nicht möglich ist. Alle Chromatogramme der addierten Anteile zeigen an den rückwärtigen Flanken der die einzelnen Kettenlängen charakterisierenden Berge starke Verschleppungen, die auf schwach verzweigte Verbindungen gleicher C-Atomzahl hindeuten. Eine Auswertung der kettenlängenmäßigen Zusammensetzung deckt sich mit den unter 2.1 gefundenen Werten.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1959.