

Über die Einwirkung von Brom auf Harnstoff.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1887.)

Diese Studie wurde in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob durch directe Einwirkung von Brom auf Harnstoff nicht ein Bromsubstitutionsproduct desselben erhalten werden könnte. Um darüber ein möglichst sicheres Urtheil zu gewinnen, brachte ich das Brom unter verschiedenen, im Folgenden näher beschriebenen Umständen mit dem Harnstoff zusammen, bemerke aber gleich hier, dass es mir nicht gelungen ist, meinen eigentlichen Zweck zu erreichen.

I. Zunächst schlug ich den in diesem Falle allerdings nicht sehr aussichtsvollen Weg ein, auf welchem Claus¹ zu Halogenderivaten des Thioharnstoffs gelangte: ich tröpfelte in eine concentrirte alkoholische Lösung von Harnstoff Brom ein und zwar wurden beide Substanzen in Mengen genommen, die je einem Molekül derselben entsprachen. Irgend eine Reaction war dabei nicht wahrzunehmen; schliesslich wurde die Lösung im Wasserbade bei gelinder Temperatur verdunstet, unter Beobachtung der Vorsicht, dass nicht etwa Wasserdampf in den Kolben gelangen konnte. Der Rückstand bildete eine weisse, in Wasser leicht lösliche Salzmasse von neutraler Reaction, die unter dem Mikroskop homogen aussah und kammförmig gezähnte Krystalle erkennen liess; ihre Lösung gab mit Silbernitrat Bromsilber und mit Platinchlorid Platinsalmiak.

0·238 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0·0163 Grm. Ag und 0·4277 Grm. AgBr, entsprechend 81·55% Br.

¹ Beilstein's Handbuch d. org. Chemie, I. Aufl. p. 773.

Bei diesem Prozesse entstand also als Hauptproduct Bromammonium (Rechnung 81·63% Br.).

II. Nun wurden 3 Grm. Harnstoff mit 8 Grm. Brom (d. i. je ein Molekül) übergossen; das Ganze erwärmte sich und der Harnstoff löste sich in dem Brom fast ganz auf, während gleichzeitig eine mässige Gasentwicklung zu beobachten war. Das entweichende, mit Bromdampf gemengte Gas wurde in Kalkwasser geleitet, in der es keine Trübung verursachte; da es zum Theile auch die vorgeschlagene Flüssigkeit unabsorbirt passirte, so erhielt es sehr wahrscheinlich freien Stickstoff. Nachdem die Gasentwicklung im Abnehmen begriffen war, wurde das Kölbchen so lange im Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verschwand; es hinterblieb ein gelbbrauner Rückstand, der sich in kaltem Wasser nur zum Theile auflöste; in heissem Wasser fand aber so gut wie vollständige Lösung statt. Beim Abkühlen der filtrirten Flüssigkeit schied sich ein deutlich krystallinisches, schweres Pulver aus, das einen blassgelben Stich besass und aus glänzenden Säulen bestand.

Eine Brombestimmung ergab ein negatives Resultat.

1·513 Grm. des lufttrockenen Krystallpulvers verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·3225 Grm. = 21·32% H₂O.

Die Substanz war in Ammoniak löslich, röthete ziemlich stark blaues Lakmuspapier und gab beim Erhitzen im Glasröhrchen Dämpfe von Cyansäure und ein weisses Sublimat. Wahrscheinlich lag somit Cyanursäure vor.

0·201 Grm. wasserfreie Substanz gaben nach der Dumas'schen Methode verbrannt, im Zulkowsky'schen Apparat 56·5 CC. Stickstoff (bei 736·7 Mm. Barometerstand und 16° C. Temperatur), d. s. 0·06498 Grm. = 32·31% N.

0·3162 Grm. entwässerte Substanz gaben nach der Verbrennung mit vorgelegter Kupferspirale 0·3256 Grm. CO₂ = 0·0888 Grm. oder 28·08% C und 0·0724 Grm. H₂O = 0·008 Grm. = 2·55% H. Wasserfreie Cyanursäure = C₃N₃H₃O₃

	verlangt:	gefunden:
C . . .	27·91%	28·08%
N . . .	32·56 „	32·31 „
H . . .	2·33 „	2·55 „

Auch der gefundene Krystallwassergehalt ($21 \cdot 32\%$) stimmt mit dem theoretischen ($21 \cdot 81\%$) der Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. Folgende Reactionen wurden noch ausgeführt, um die Säure völlig zu charakterisiren:

Die heisse wässrige Lösung wurde mit concentrirter Natronlauge erwärmt: es schied sich das Natriumsalz $Na_3 \cdot C_3N_3O_3$ aus, das beim Abkühlen wieder verschwand.

Beim Erhitzen der wässrigen Lösung mit wässriger Kalilauge schied sich ein weisser, unter dem Mikroskop Würfel zeigender Niederschlag des sauren Kaliumsalzes $K \cdot C_3N_3H_2O_3$ aus.

Beim Erwärmen einer Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak mit verdünnter ammoniakalischer Kupfervitriollösung fiel ein amethystfarbener, krystallinischer Niederschlag der Kupferverbindung $Cu \cdot C_3N_3HO_3 \cdot 2NH_3 + H_2O$ heraus.

Die ammoniakalische Lösung gab bei längerem Kochen mit Chlorbaryum einen weissen, krystallinischen Niederschlag; $0 \cdot 179$ Grm. des bei 100° C. getrockneten Niederschlages hinterliessen nach dem Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure $0 \cdot 1452$ Grm. Baryumsulfat $= 47 \cdot 69\%$ Ba. Das saure Salz $Ba \cdot C_3N_3HO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, welches nach Wöhler¹ durch Kochen von wässriger Cyanursäure und Baryumchlorid bei Zusatz von Ammoniak erhalten wird, verlangt $47 \cdot 08\%$ Ba.

Bei Einwirkung von Brom auf Harnstoff in der Wärme entsteht demnach—ähnlich wie aus Chlor und Harnstoff—Cyanursäure und kann auf diese Weise auch vortheilhaft dargestellt werden, weil die ganze Operation eine höchst einfache und die Ausbeute eine ergiebige ist.

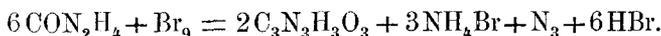
In Bezug auf die Reactionsgleichung, nach der dieser Process stattfindet, führe ich Nachstehendes an:

Ich fand wasserfreie (ungereinigte) Cyanursäure $1 \cdot 681$ Grm. und ausserdem blieb davon noch in der Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen etwas gelöst; ein Theil dieser Mutterlauge wurde schwach ammonikalisch gemacht und mit verdünnter ammoniakalischer Kupfervitriollösung erwärmt. Die ausgeschiedene und gewaschene Kupferverbindung $Cu \cdot C_3N_3HO_3 \cdot 2NH_3 + H_2O$ wog nach dem Trocknen bei 30° C. (auf die ganze Flüssig-

¹ Gmelin-Kraut's Handb. d. org. Chem., Bd. V, pag. 147.

keitsmenge gerechnet) 0·4425 Grm., entspricht daher 0·235 Grm. wasserfreier Cyanursäure. Im Ganzen wurden demnach 1·916 Grm. Cyanursäure erhalten, was beiläufig 1 Molekül Säure aus 3 Molekülen Harnstoff gleichkommt.

In der erwähnten Mutterlauge war neben Cyanursäure noch Bromammonium enthalten; in einem aliquoten Theile derselben wurde das Brom als AgBr gefällt und daraus für's Ganze 2·202 Grm. NH_4Br berechnet; aus den obigen 3 Molekülen Harnstoff entstanden somit $1\frac{1}{2}$ Moleküle NH_4Br . Die Reaction verlief also nicht so einfach, wie sie für die Einwirkung von Chlor auf Harnstoff im Gmelin-Kraut'schen Handbuche¹ formulirt wird, aber jedenfalls in ähnlicher Weise; vielleicht kann sie durch folgende Gleichung annähernd gegeben werden :



Sicher ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Harnstoff in der Wärme Cyanursäure neben Bromammonium und freien Stickstoff entsteht, ähnlich wie dies bei der Einwirkung von Chlor auf Harnstoff der Fall ist; ein Bromsubstitutionsproduct tritt dabei nicht auf.

III. Ich versuchte schliesslich, das Brom auf Harnstoff im zugeschmolzenen Rohr in der Hitze einwirken zu lassen; auch diesmal wurde das obige Verhältniss (1 Mol. Brom:1 Mol. Harnstoff) eingehalten. Nach mehrstündigem Erhitzen bei 90—100° C. befand sich in der Röhre noch flüssiges Brom. Nachdem die Temperatur auf 120° C. stieg, war es verschwunden; beim Öffnen des Rohres machte sich ein sehr starker Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt war fest, gelbbraun und in Wasser unter Hinterlassung eines Rückstandes löslich, der nach völligem Auswaschen rein weiss war. Die wässrige Lösung enthielt Bromammonium.

Der weisse Rückstand, dessen Gesammtmenge 0·35 Grm. (aus 3 Grm. Harnstoff) betrug, war amorph, auch in Alkohol unlöslich, löste sich aber in Alkalien auf; er enthielt kein Brom und entwickelte beim Erhitzen im Glasröhrchen Dämpfe von Cyansäure.

¹ Bd. V. pag. 144: $3\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_3 = \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3 + \text{N} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$.

0·1127 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen nach der Dumas'schen Methode im Zulkowsky'schen Apparate 32·5 CC. Stickstoff (bei 734·2 Mm. Barometerstand und 19° C. Temperatur gemessen), d. s. 0·03687 Grm. oder 32·72% N. (Cyamelid verlangt 32·56% N.)

Diesmal entstand also aus dem Harnstoff neben gasförmigen Producten und Bromammonium Cyamelid = $(\text{CNOH})_x$; seine Bildung ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass Cyanursäure — welche ursprünglich bei der Einwirkung von Brom auf Harnstoff entstanden war — in der Hitze in Cyansäure übergeht und dass sich diese mit grosser Leichtigkeit in die polymere, unlösliche Modification des Cyamelids umwandelt. Die geringe Menge des Cyamelids im Vergleich zu der relativ grossen Menge von Cyanursäure, die anfangs entstanden sein musste, erklärt sich aus dem Umstande, dass das Brom aus dem Rohr nicht entweichen konnte, sondern vielmehr zersetzend auf die bereits fertig gebildete Cyanursäure einwirken musste.

Da bei keinem der drei beschriebenen Prozesse ein bromhältiges Product entstanden, so beruht wohl die in Kolbe's Ausführlichem Handbuch der Chemie (Band III., pag. 513) ausgesprochene Vermuthung, dass der Harnstoff mit Halogenen keine Substitutionsproducte zu bilden scheine, auf voller Richtigkeit.
