

Über die Verbindungen von Harnstoff und Urethan mit Säuren und Phenolen

Von

N. A. PUSCHIN und I. I. RIKOVSKY

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1932)

A. Systeme mit Harnstoff.

Bei der Beschreibung der basischen Eigenschaften des Harnstoffes wird gewöhnlich erwähnt, daß er in den Verbindungen mit den Säuren als einsäurige Base funktioniert, obwohl er nicht eine, sondern zwei Amidogruppen enthält. Dies ist der Fall in seinen Verbindungen mit Salpetersäure, mit Oxalsäure und vielen anderen. Die Ursache dieser Erscheinung sucht man dadurch zu erklären, daß die basischen Eigenschaften der einen Amidogruppe durch die Nähe der elektronegativen (?) Karbonylgruppe kompensiert werden. Indessen gibt Harnstoff, außer der oben erwähnten, auch eine andere Reihe von Verbindungen mit Säuren, in denen er als zweisäurige Base funktioniert. Solche Verbindungen gibt er mit derselben Oxalsäure, mit Malonsäure, Maleinsäure¹, Zyanessigsäure², während mit Phenol, Resorzin und Hydrochinon³ sich Verbindungen nur des zweiten Typus bilden. Es wirft sich die Frage auf, wovon die Zusammensetzung der Harnstoffsalze abhängt. Eine Antwort auf diese Frage gibt die vorliegende Arbeit, in welcher mittels der Methode der thermischen Analyse die Zustandsdiagramme binärer Systeme ausgearbeitet sind, die einerseits aus Harnstoff oder Urethan, andererseits aus Essigsäure und ihren Chlorderivaten zusammengesetzt sind. Aufgenommen wurden die Abkühlungskurven und, wo es möglich war, auch die Dauer der Kristallisation bei der Temperatur des vollständigen Erstarrens. Außerdem wurde, der Kon-

¹ Beilstein, 4. Aufl., Bd. III, S. 55.

² BAUM, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 525.

³ PUSCHIN und KÖNIG, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 75, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 75.

trolle wegen, auch die Temperatur des vollständigen Schmelzens jeder Mischung bestimmt.

In den folgenden Tabellen bedeuten: t_1 die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung, t_2 die Temperatur der eutektischen bzw. der Übergangskristallisation, z die Dauer der eutektischen bzw. der Übergangskristallisation für 1 g Substanz, in Minuten ausgedrückt.

I. Harnstoff — Essigsäure.

Nach MATIGNON⁴ bilden die Komponenten eine äquimolekulare Verbindung. Nach BAUM⁵ bildet sich überhaupt keine Verbindung. KREMANN⁶, der mit seinen Schülern das Zustandsdiagramm dieses Systems ausgearbeitet hatte, gibt der Verbindung die Zusammensetzung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Unsere Resultate, die in Tabelle 1 und Fig. 1 angeführt sind, bestätigen diese von KREMANN.

Tabelle 1.

Harnstoff—Essigsäure.

Mol.-% Harnstoff	0	5	9	10	17	20	23
t_1	17	13	19·5	22	32	35	37·5
t_2	—	13	12	12·5	11·5	11	9
z	—	—	—	—	—	—	—
Mol.-% Harnstoff	28·5	30	33·3	37	40	42	45
t_1	39·5	40	41	40	38·5	37	47·5
t_2	0	—	—	34	36·5	37	36·5
z	—	—	—	1·2	2·2	3·4	3
Mol.-% Harnstoff	50	60	71·5	77	83	91	100
t_1	63·5	86	102	108	114	123	131
t_2	36	33·5	26	18·5	—	—	—
z	2·6	2·1	—	1·2	—	—	—

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, besteht das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff—Essigsäure aus drei Ästen. Auf dem mittleren befindet sich ein Maximum, das bei der Konzentration von 33·3 Mol.-% Harnstoff liegt. Es wird von den beiden Seitenästen, durch die zwei eutektischen Punkte, denen folgende Koordinaten entsprechen, getrennt: 1. 42 Mol.-% Harnstoff und 37°, 2. 5 Mol.-% Harnstoff und 13°. Der mittlere Ast weist auf die Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ hin. Diese schmilzt bei 41°, ist farblos, hygroskopisch und leicht löslich in Wasser.

⁴ MATIGNON, Bull. Soc. Chim. (3), 11, 1894, S. 575.

⁵ BAUM, l. c.

⁶ KREMANN, WEBER und ZECHNER, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 201.

2. Harnstoff—Monochloressigsäure.

Nach BAUM gibt Monochloressigsäure Verbindungen mit Methyl- und Dimethylharnstoff, aber nicht mit Harnstoff selbst. BATEMAN und HOEL⁷ schieden, durch Verdunstung einer alkoholischen Lösung von Harnstoff und Monochloressigsäure, eine äquimolekulare (?) Verbindung aus.

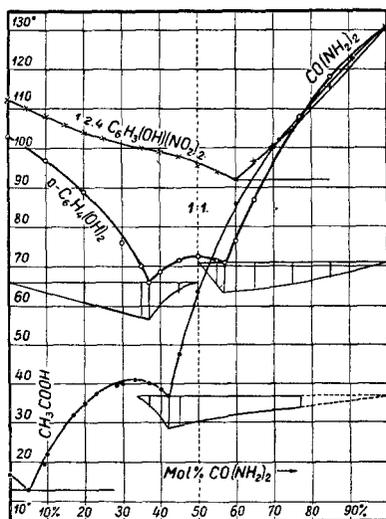


Fig. 1

In Tabelle 2 und Fig. 2 sind die Resultate, die wir mittels der thermischen Analyse erhielten, angeführt.

Tabelle 2.

Harnstoff—Monochloressigsäure.

Mol.-% Harnstoff	0	10	15	20	25	28	30	32
t_1	61	54	48·5	42·5	34	35·5	36·2	36·5
t_2	—	22	33·5	32·5	34	—	—	—
z	—	1·1	1·8	2·3	3·6	—	—	—
Mol.-% Harnstoff	33·3	35	37	40	43	45	47	50
t_1	37	36·5	35·5	34	36·5	38	39	40
t_2	—	—	—	34	—	—	—	40
z	—	—	—	3	—	—	—	2·8
Mol.-% Harnstoff	55	60	70	80	90	100		
t_1	54	70	93	107	118	131		
t_2	39	37·5	—	—	—	—		
z	2·5	2·1	—	—	—	—		

⁷ BATEMAN und HOEL, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 2520.

Das Zustandsdiagramm dieses Systems besteht aus vier Ästen. Der Seitenast AB ist von dem mittleren BCD durch den eutektischen Punkt B getrennt, dem die Koordinaten 25 Mol.-% Harnstoff und 34° entsprechen. Der Seitenast EH ist vom Aste DE durch den Übergangspunkt E getrennt, der bei 40° und 50 Mol.-% jeder Komponente liegt. Der Ast BCD hat ein offenes Maximum, das der Konzentration von 33·3 Mol.-% Harnstoff entspricht und auf die Bildung einer Verbindung $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ hinweist. Sie schmilzt bei 37° ohne Zersetzung.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der anderen Verbindung, die durch den Ast DE charakterisiert ist, wurde die Kristallisationsdauer einiger Mischungen, bei der Übergangstemperatur (40°) bestimmt. Wie aus Tabelle 2 und Fig. 2 ($E b a$) ersichtlich ist, entspricht das Maximum der Kristallisationsdauer einer Konzentration von 50 Mol.-% Harnstoff. Hieraus folgt, daß die Komponenten, außer oben erwähnter Verbindung, noch eine — äquimolekularer Zusammensetzung — bilden, die aber oberhalb 40° instabil ist und sich beim Schmelzen zersetzt.

3. Harnstoff—Dichloressigsäure.

Tabelle 3.

Mol.-% Harnstoff	0	4	6	10	15	20	30
t_1	11	8	11	20·5	32	39	45
t_2	—	8	7·5	6	4	4	—
z	—	—	—	—	—	—	—
Mol.-% Harnstoff	33·3	37	40	45	50	53	55
t_1	47·5	53	56·5	61	63·5	63	62
t_2	47·5	47	45	—	—	—	49
z	3·1	2·4	1·6	—	—	—	0·3
Mol.-% Harnstoff	56	60	65	70	80	90	100
t_1	61	58	74	87	103	117	131
t_2	52	58	58	54	—	—	—
z	0·8	3	2·7	2·4	—	—	—

Das Zustandsdiagramm (Tab. 3, Fig. 2) besteht aus vier Ästen. Die beiden Seitenäste scheiden sich von den zwei mittleren durch eutektische Punkte, von denen der eine bei 58° und 60 Mol.-%, der andere bei 8° und 5 Mol.-% Harnstoff liegt. Das Maximum L auf dem Aste ILK liegt genau bei 50 Mol.-% jeder Komponente und weist daher auf die Bildung einer äquimolekularen Verbindung hin, die bei $63·5^\circ$ schmilzt. Bei der Temperatur $47·5^\circ$ gehen die Kristalle der äquimolekularen Verbindung

im Intervall $L-I$ in eine andere Zusammensetzung über, die durch den Ast IG charakterisiert ist. Um ihre Zusammensetzung festzustellen, wurde die Dauer der Kristallisation bei der Übergangstemperatur ($47\cdot5^\circ$) bestimmt. Das Maximum zeigte sich bei einer

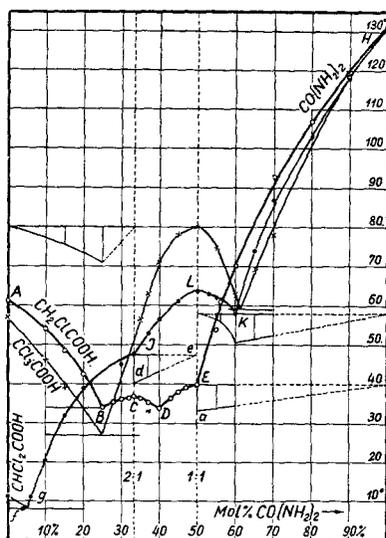


Fig. 2.

Konzentration von 33.3 Mol.-% Harnstoff, woraus zu erschließen ist, daß die andere Verbindung eine Zusammensetzung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ hat. Diese ist weniger stabil, als die äquimolekulare Verbindung, da sie bei $47\cdot5^\circ$ unter Zersetzung schmilzt.

4. Harnstoff—Trichloressigsäure.

Dieses System wurde von PUSCHIN und KÖNIG⁸ untersucht. Sie zeigten, daß Trichloressigsäure mit Harnstoff nur eine, u. zw. gut ausgesprochene Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung bildet (Fig. 2).

5. Harnstoff—Brenzkatechin

Tabelle 4.

Mol.-% Harnstoff	0	10	20	30	35	37	40	45
t_1	103	97	89	76	70	66	68.5	71.5
t_2	—	—	54	61	66	66	62	62
z	—	—	2	3.1	3.5	3.8	2.2	1.2

⁸ N. PUSCHIN und D. KÖNIG, l. c.

Mol.-% Harnstoff	50	55	57	60	65	75	85	100
t_1	72·5	71·5	71	76·5	87	105	118	131
t_2	—	71	71	71	67·5	62·5	49	—
z	—	2·2	3·2	3	2·6	2·2	1·7	—

Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff—Brenzkatechin (Fig. 1) besteht aus drei Ästen. Der mittlere hat ein Maximum bei der Konzentration von 50 Mol.-% jeder Komponente, was die Bildung einer äquimolekularen Verbindung anzeigt. Sie schmilzt bei 72·5°. Der mittlere Ast wird von den zwei Seitenästen durch zwei eutektische Punkte getrennt, denen folgende Koordinate entsprechen: 1. 57 Mol.-% Harnstoff und 71°, 2. 37 Mol.-% Harnstoff und 66°.

Oben erwähntes Zustandsdiagramm zeigt eine große Ähnlichkeit mit denen der Systeme Harnstoff—Resorzin und Harnstoff—Hydrochinon⁹. Auf diese Weise bildet Harnstoff mit allen drei Dioxybenzolen äquimolekulare Verbindungen, in denen er die Rolle einer zweisäurigen Base spielt.

6. Harnstoff - 1, 2, 4 - Dinitrophenol.

Tabelle 5.

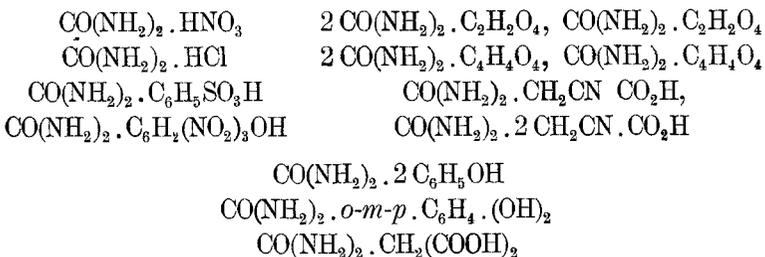
Mol.-% Harnstoff	0	5	10	15	20	25	35	40	45
t_1	112	110	108	106	104	102·5	100	99	97
t_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol.-% Harnstoff	50	55	60	65	70	75	85	100	
t_1	95·5	94	92	97	100·5	105	115·5	131	
t_2	—	—	92	91	90	89	89	—	

Wie aus Tabelle 5 und Fig. 1 hervorgeht, bildet Harnstoff mit 1, 2, 4-Dinitrophenol überhaupt keine Verbindung. Zwei Äste des Zustandsdiagrammes scheiden sich im eutektischen Punkte, bei der Konzentration von 60 Mol.-% Harnstoff und der Temperatur 92°. Im Intervall 60—100 Mol.-% Harnstoff ist die eutektische Kristallisation deutlich sichtbar. Im übrigen Teile des Diagrammes, d. h. im Intervalle von 0—60 Mol.-% Harnstoff, konnte die eutektische Kristallisation, trotz allen Bemühungen, in keiner von den zehn untersuchten Mischungen bemerkt werden. Den Abkühlungskurven nach, bilden sich in diesem Intervalle feste Lösungen. Demnach löst sich Harnstoff in 1, 2, 4-Dinitrophenol nicht nur im flüssigen, sondern auch im kristallinen Zustande, im letzteren bis zu 60 Mol.-%, während 1, 2, 4-Dinitrophenol sich im Harnstoff nur im flüssigen Zustande löst.

⁹ N. PUSCHIN und D. KÖNIG, l. c.

Vergleicht man die Verbindungen, die Harnstoff mit Essigsäure und ihren Chlorderivaten bildet, untereinander, so sieht man, daß er in diesem sowohl als ein- als auch als zweisäurige Base funktioniert. Mit der starken Trichloressigsäure bildet sich nur eine Verbindung äquimolekularen Typus, in der der Harnstoff die Rolle einer einsäurigen Base spielt. Ebenso bildet Harnstoff auch mit der schwachen Essigsäure nur eine Verbindung, in der er aber die Rolle einer zweisäurigen Base hat. Mit der, der Stärke nach, zwischen beiden vorhergehenden liegenden Mono- und Dichloressigsäure bildet er dagegen je zwei Verbindungen. Dabei bildet die stärkere Dichloressigsäure eine stabilere Verbindung (die ohne Zersetzung schmilzt) nach dem äquimolekularen Typus, in der der Harnstoff sich einsäurig verhält, während von den zwei Verbindungen der schwächeren Monochloressigsäure mit Harnstoff diese von der Zusammensetzung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ sich als die stabilere zeigt, in der er aber als zweisäurige Base funktioniert.

Auch in den anderen Harnstoffsalzen beobachtet man dieselbe Erscheinung. In den Verbindungen mit starken Säuren verhält sich Harnstoff hauptsächlich als einsäurige Base, dagegen in denen mit schwachen hauptsächlich als zweisäurige, und mit Säuren mittlerer Stärke können sich Verbindungen beider Typen bilden. Zum Beispiel:



Während die Verbindung mit Phenol die Zusammensetzung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ hat, ist die Verbindung mit dem stärkeren Trinitrophenol und sogar diese mit *m*- und *p*-Nitrophenol, in Übereinstimmung mit dem erwähnten, äquimolekularer Zusammensetzung.

Der Eindruck ist der, daß *ein* Molekel einer starken Säure zur vollständigen Sättigung der basischen Eigenschaften *beider* Amidogruppen des Harnstoffes genügt, während zum selben Zwecke zwei Molekel einer schwachen Säure nötig sind. Es ist

sehr wahrscheinlich, daß sich ähnlich dem Harnstoffe auch andere schwache zweisäurige Basen und ebenso müssen sich auch, mutatis mutandis, schwache zweibasische Säuren verhalten.

Es ist von Interesse, daß in der Reihe Essig-Mono-, Di- und Trichloressigsäure mit zunehmender Stärke der Säure auch die Schmelztemperatur ihrer äquimolekularen Verbindung mit Harnstoff wächst, unabhängig von der Schmelztemperatur der Säuren selbst, während die Verbindungen mit zwei Mol. Säure bei naheaneinanderliegenden Temperaturen schmelzen, wie dies aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	Schmelztemperatur		
	der reinen Säure	der äquimolekularen Verbindung	der Verbindung mit 2 Mol. Säure
Essigsäure	16 °	—	41 °
Monochloressigsäure. . .	61	40 °	37
Dichloressigsäure	11	63·5	47·5
Trichloressigsäure. . . .	57	80	—

B. Systeme mit Urethan.

Tabelle 6.

Urethan—Essigsäure.

Mol.-% Urethan .	0	10	20	30	35
t_1	17	10	+ 0·5	— 9	— 15
t_2	—	— 23	— 19	— 17	— 15
Mol.-% Urethan .	40	50	65	80	100
t_1	— 8	+ 6	20·5	35	48·5
t_2	— 15	— 16	— 18	— 21	—

Tabelle 7.

Urethan—Monochloressigsäure.

Mol.-% Urethan .	0	10	20	30	40	45	50	55
t_1	61·5	54	46	35	21·5	23·0	24·0	23·0
t_2	—	16	17·5	19	21·5	20	—	13
Mol.-% Urethan .	60	65	67	70	80	90	100	
t_1	22·0	19·5	18·5	22	33	41	48·5	
t_2	18·5	18·5	18·5	18·5	17	14	—	

Tabelle 8.

Urethan—Dichloressigsäure.

Mol.-% Urethan .	0	10	20	30	40	45	50
t_1	11	+ 5·5	— 6	— 25	— 14·5	— 10	— 7
t_2	—	— 32	— 26	— 25	— 30	— 32	—
Mol.-% Urethan .	55	57	60	70	85	100	
t_1	— 10	— 11·5	— 2·5	+ 18·5	37·5	48·5	
t_2	— 13	— 11·5	— 11·5	— 11·5	— 15	—	

Tabelle 9.

Urethan—Trichloressigsäure.

Mol.-% Urethan .	0	10	20	30	35	45	50
t_1	57	49	35	9	18	29	31·5
t_2	—	5	8·5	9	9	—	—
Mol.-% Urethan .	55	65	68	70	80	90	100
t_1	29	19	16	19	34·5	24	48·5
t_2	10	16	—	16	10	—	—

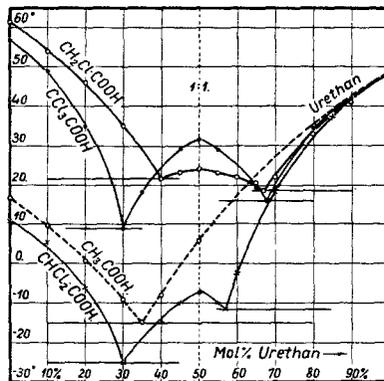


Fig. 3.

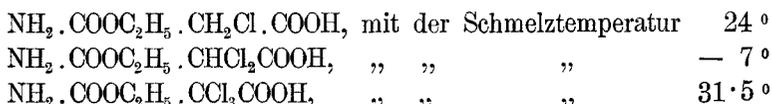
Das System Urethan—Essigsäure besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte schneiden, dem die Koordinaten 35 Mol.-% Urethan und -15° entsprechen. Mit Essigsäure gibt Urethan weder eine bestimmte Verbindung noch feste Lösungen. Die Diagramme der Systeme die aus Urethan und Mono-, Di- und Trichloressigsäure zusammengesetzt sind, sind einander sehr ähnlich. Jedes besteht aus drei Ästen, von denen der mittlere von den zwei Seitenästen durch zwei eutektische Punkte getrennt ist. Den eutektischen Punkten entsprechen die Koordinaten:

1. Im System Urethan—Monochloressigsäure: a) 67 Mol.-% Urethan und $18\cdot5^{\circ}$; b) 40 Mol.-% Urethan und $21\cdot5^{\circ}$.

2. Im System Urethan—Dichloressigsäure: a) 57 Mol.-% Urethan und — 11·5°; b) 30 Mol.-% Urethan und — 25°.

3. Im System Urethan—Trichloressigsäure: a) 67 Mol.-% Urethan und 18°; b) 30 Mol.-% Urethan und 9°.

Der mittlere Ast aller drei Systeme ist durch die Anwesenheit eines Maximums charakterisiert, welches in allen drei Fällen auf die Bildung folgender äquimolekularer Verbindungen hinweist:



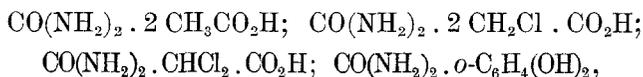
Das Maximum, das der Verbindung des Urethans mit Monochloressigsäure entspricht, ist flachen Charakters; das von Dichloressigsäure ist steiler und das von Trichloressigsäure kommt am stärksten zum Ausdruck. Aus dem läßt sich schließen, daß die Beständigkeit der Verbindungen, die Urethan mit den Chlorderivaten der Essigsäure eingeht, mit der Zahl der Cl-Atome im Molekel des Chlorderivates wächst.

Da Urethan in seiner Zusammensetzung nur eine Amidogruppe enthält, funktioniert er immer als eine einsäurige Base, u. zw. sehr schwache, so daß er mit der schwachen Essigsäure überhaupt keine Verbindungen bildet.

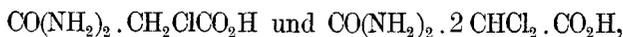
Zusammenfassung.

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurden Zustandsdiagramme der Systeme untersucht, die einerseits aus Harnstoff und Urethan, andererseits aus Essigsäure, Mono-Dichloressigsäure, Brenzkatechin und 1, 2, 4-Dinitrophenol zusammengesetzt sind:

1. Der Harnstoff bildet mit Essigsäure, ihren Chlorderivaten und Brenzkatechin folgende stabile Verbindungen:



und außerdem



die sich beim Schmelzen zersetzen.

2. Mit 1, 2, 4-Dinitrophenol gibt Harnstoff keine Verbindungen, aber bildet mit ihm feste Lösungen mit einer Maximalkonzentration von 60 Mol.-% Harnstoff.

3. In Verbindungen mit starken Säuren funktioniert Harnstoff als einsäurige Base, in denen mit schwachen Säuren als zweisäurige und mit Säuren mittlerer Stärke sind Verbindungen beider Typen möglich.

4. Urethan gibt keine Verbindung mit Essigsäure, dagegen mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure Verbindungen äquimolekularen Typus.

5. In der Reihe Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure wächst die Beständigkeit der äquimolekularen Verbindung mit Harnstoff oder Urethan mit der Zahl der Chloratome im Säuremolekel.
