

**6. Alfred Einhorn und Alexander Hamburger:
Die Methylolverbindungen des Harnstoffs.**

[Mitteilung aus dem Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1907.)

Vor etwa 10 Jahren hat Carl Goldschmidt¹⁾ in alkalischer Lösung Formaldehyd auf Harnstoff einwirken lassen und dabei nach 24 Stunden ein Reaktionsprodukt erhalten, dem er die Formel eines Dimethylol-harnstoffs, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{cases}$ zuschreibt.

In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung wurde an einem umfangreichen experimentellen Material vor zwei Jahren gezeigt, daß sich ganz allgemein die Amide ein- und mehrbasischer Säuren in alkalischer Lösung in die *N*-Methylolverbindungen überführen lassen²⁾.

Trotzdem drängten sich uns Zweifel an der Richtigkeit der Goldschmidtschen Annahme auf, weil die Eigenschaften der von ihm als Dimethylolharnstoff beschriebenen Verbindung in manchen Punkten im diskrepanten Gegensatz stehen zu denjenigen, welche für die Methylolverbindungen der Säureamide ganz allgemein charakteristisch sind, wozu z. B. ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und ihre Luftbeständigkeit gehören, und ferner ihr charakteristischer Schmelzpunkt, welcher mit großer Regelmäßigkeit niedriger liegt als der der Muttersubstanz, usw. Demgegenüber ist der Goldschmidtsche Körper amorph, unschmelzbar und spaltet schon beim Liegen an der Luft Formaldehyd ab.

Wir haben daher nach den Goldschmidtschen Angaben seine Verbindung darzustellen versucht, indem wir je 1 Tl. Harnstoff in 5 Tln. käuflichem Formaldehyd in Gegenwart von Kalilauge 24 Stunden auf einander einwirken ließen. In der Tat erhielten wir dabei auch einen allmählich ausfallenden, weißen, amorphen Niederschlag, welcher, wie angegeben, in Alkohol, Äther und kaltem Wasser unlöslich ist und sich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung löst; indessen ergaben die Analysen von den Goldschmidtschen vollständig abweichende Werte, und im Verfolg des Gegenstandes stellte es sich heraus, daß man total verschiedene Produkte erhält, wenn man bei dem Goldschmidtschen Verfahren die Konzentration der Kalilauge variiert. Fügt man z. B. zu einer Lösung von 1 g Harnstoff in 5 g käuflichem Formaldehyd nur einen Tropfen einer Lösung von 1 Tl.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, 460. D. R. P. 97164. Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabrikat. V, 721.

²⁾ Einhorn, Ann. d. Chem. 343, 207.

KOH in 1 Tl. Wasser, so erhält man die Substanz A, welche ganz anders zusammengesetzt ist wie die Substanz B, die entsteht, wenn man 5 ccm derselben Kalilauge zur Kondensation verwendet; und beide Verbindungen weichen in ihrer Zusammensetzung wiederum beträchtlich von der von Goldschmidt dargestellten und analysierten Verbindung ab, wobei bemerkt sei, daß Goldschmidt über die Konzentration der verwendeten Kalilauge Angaben nicht gemacht hat.

Substanz A:

0.1753 g Sbst. A: 0.2140 g CO₂, 0.1012 g H₂O. — 0.1976 g Sbst. A: 59.1 ccm N (18°, 725 mm). — 0.1668 g Sbst. A: 51.0 ccm N (21°, 715 mm).

Substanz B:

0.2031 g Sbst. B: 0.2468 g CO₂, 0.1186 g H₂O. — 0.1705 g Sbst. B: 40.1 ccm N (22°, 718 mm). — 0.1844 g Sbst. B: 43.7 ccm N (19°, 712 mm).

Ber. f. C ₃ H ₈ N ₂ O ₃		Gef. Goldschmidt		Substanz A	Substanz B
C	30.00	29.52 ¹⁾	29.50 ²⁾	33.29	33.14.
H	6.66	6.78,	6.78	6.41	6.53.
N	23.33	23.43,	22.95	32.92, 32.70	25.13, 25.49.

Es geht hieraus zur Evidenz hervor, daß man bei dem Goldschmidtschen Verfahren ohne weiteres zu einer einheitlichen Substanz überhaupt nicht gelangt, und daß es reiner Zufall war, daß Goldschmidt ein Produkt zur Analyse brachte, welches für den Dimethylolharnstoff annähernd stimmende Werte ergab.

Nichtsdestoweniger spielt der Dimethylolharnstoff in dem Goldschmidtschen Prozeß vermutlich doch eine hervorragende Rolle, insofern er als Zwischenprodukt auftritt, welches allmählich zu den amorphen Endprodukten von variabler Zusammensetzung hinüberführt.

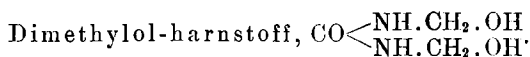
Es ist uns nun gelungen, sowohl diesen Dimethylolharnstoff, als auch den Monomethylolharnstoff darzustellen.

Diese Verbindungen entstehen immer, wenn man Formaldehyd auf Harnstoff in Gegenwart alkalisch reagierender Kondensationsmittel, wie kohlenaurer oder ätzender Alkalien, alkalischer Erden usw., auf einander einwirken läßt, und sie lassen sich isolieren, wenn man im richtigen Moment das Kondensationsmittel entfernt oder unschädlich macht. Geschieht das nicht, so geht der Kondensationsvorgang, auch dann, wenn man, wie Goldschmidt, nicht mit überschüssigem Formaldehyd arbeitet, weiter.

Das Mittel, welches den Moment zu erkennen gestattet, in welchem die Methylolverbindungen des Harnstoffs fertig gebildet sind, ist die Tollenssche Silberlösung.

¹⁾ D. R. P. 97164. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikat. V, 722.

²⁾ Chem.-Ztg. 1897, 460.



Zu einer Lösung von 0.4 g Bariumhydroxyd in 26.7 ccm Formaldehyd von 37.4 % (= 2 Mol. CH_2O) fügt man 10 g Harnstoff und hält die Temperatur so lange auf 25° bis höchstens 30°, bis der Formaldehyd vollständig gebunden ist, was man daran erkennt, daß bei der Probe mit Tollensscher Silberlösung die Abscheidung des Metalls nicht mehr momentan erfolgt. Dies ist nach 5 bis höchstens 15 Minuten der Fall; man macht nun sofort das Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure unwirksam, dunstet die Flüssigkeit, ohne das abgeschiedene Bariumcarbonat zuvor abzufiltrieren, im Exsiccator ein und nimmt den Rückstand in warmem 80-prozentigem Sprit auf. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich dann 8 g Dimethylolharnstoff ab, während man noch weitere 2 g der Verbindung durch starkes Abkühlen der Mutterlauge erhält. Der Dimethylolharnstoff krystallisiert aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten, kleinen Prismen, aus verdünntem Sprit oder Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen. Während er in Äthyl- und Methylalkohol beim Erwärmen, in Wasser in der Kälte ziemlich leicht löslich ist, ist er in Äther und den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; beim Erwärmen beginnt er bei 121° zusammenzusintern und schmilzt bei 126° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 137—138° wieder fest wird, indem ein amorpher, weißer Körper entsteht, der sich, ohne vorher wieder zu schmelzen, bei ca. 260° zersetzt.

Erhitzt man den Dimethylolharnstoff im Reagensrohr, so tritt der Geruch nach Formaldehyd und basischen Zersetzungsprodukten auf.

0.1336 g Sbst.: 0.1471 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1120 g Sbst.: 23.7 ccm N (17.5°, 724 mm).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 30.00, H 6.66, N 23.33.

Gef. » 30.02, » 6.72, » 23.33.

Der Dimethylolharnstoff reduziert Tollenssche Lösung erst nach einiger Zeit; seine nicht zu verdünnte, wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkalien ganz allmählich, mit verdünnten Mineralsäuren schon innerhalb einiger Stunden weiße, amorphe, unlösliche Niederschläge ab.

Um zu erfahren, ob, abweichend vom Goldschmidtschen Prozeß, der reine Dimethylolharnstoff bei vorsichtiger Einwirkung von Alkalien vielleicht zu einem einheitlichen Kondensationsprodukt führen würde, haben wir je 3 g der Verbindung, einmal in 10 ccm, bei einem anderen Versuch in 50 ccm einer 1-prozentigen Kaliumcarbonatlösung längere Zeit stehen lassen. Im ersten Falle begann bereits nach 24 Stunden die Abscheidung eines weißen, amorphen Niederschlags (Substanz C),

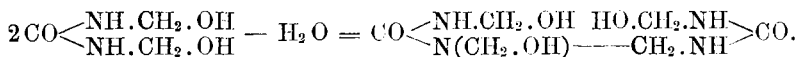
der nach 3 Wochen 1.2 g betrug. Im zweiten Fall blieb die Lösung auch nach 14-tägigem Stehen klar, und man mußte sie, um zu einem festen Reaktionsprodukt zu gelangen, in einer flachen Schale der Verdunstung überlassen. Auf diese Weise wurden auch hier 0.6 g eines amorphen, weißen Körpers gewonnen (Substanz D), der wie Substanz C mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 65° im Vakuum getrocknet wurde.

0.1128 g der Substanz C: 0.1386 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1077 g der Substanz C: 25.5 ccm N (15°, 714 mm). — 0.1560 g der Substanz D: 0.1836 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.1090 g der Substanz D: 27 ccm N (13°, 715 mm).

Gefunden: Substanz C: C 33.51, H 6.23, N 26.04.

» • D: » 32.10, » 6.32, » 28.16.

Die Resultate der Analysen dieser beiden amorphen und schlecht charakterisierten Kondensationsprodukte weichen ebenfalls beträchtlich von einander ab, obgleich sie näher beisammen liegen wie diejenigen der verschiedenen Produkte, welche nach dem Goldschmidtschen Verfahren erhalten wurden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die Analysen der Substanzen C und B annähernd unter sich und mit denen einer amorphen Substanz übereinstimmen, welche Goldschmidt beim Abkühlen einer heißen wäßrigen Lösung des nach seinem Verfahren dargestellten Kondensationsproduktes¹⁾ erhalten hat, und welches 32.7 % C, 6.34 % H, 25.39 % N enthält. Die Analysen dieser drei Verbindungen entsprechen sämtlich annähernd einem Kondensationsprodukte, welches aus zwei Molekülen Dimethylolharnstoff durch Austritt eines Moleküls H₂O entstanden wäre, von der Formel C₆H₁₆N₄O₅, die 32.43 % C, 6.31 % H und 25.27 % N verlangt. Die Bildung einer solchen Substanz wäre im Sinne folgender Gleichung wohl zu erwarten:



Indessen bedarf es noch weiterer Untersuchungen, um sicher festzustellen, ob diese Möglichkeit den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Monomethylol-harnstoff, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$

Man läßt unter Eiskühlung 6.5 ccm Formaldehyd von 37.4 % in eine Lösung von 5 g Harnstoff und 0.1 g Bariumhydroxyd in 5 ccm Wasser tropfen und leitet sofort Kohlensäure in die Lösung ein, sobald sich mit Tollensscher Lösung freier Formaldehyd nicht mehr nach-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, 460.

weisen läßt, was nach einigen Minuten der Fall ist; dann filtriert man das Bariumcarbonat ab und dunstet die Flüssigkeit im Exsiccator ein, wobei der Monomethylolharnstoff als krystallinische Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird die Verbindung aus ca. 50 g Sprit umkrystallisiert und dabei in zu Rosetten vereinigten Prismen erhalten, die bei 111° schmelzen.

Der Monomethylolharnstoff ist in kaltem Wasser sehr leicht, in Methylalkohol leicht, hingegen in Äther unlöslich; verdünnte Mineralsäuren und auch Essigsäure erzeugen in der wäßrigen Lösung — im Gegensatz zum Dimethylolharnstoff — fast momentan einen flockigen, amorphen Niederschlag; auch mit Alkalien entstehen bei längerer Einwirkung unlösliche, amorphe Fällungen, welche aber in beiden Fällen keine konstante Zusammensetzung haben und wohl Gemenge verschiedener Kondensationsprodukte sein dürften.

0.1430 g Sbst.: 0.1443 g CO_2 , 0.0885 g H_2O . — 0.1105 g Sbst.: 30.5 ccm N (15.5° , 721.5 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 26.66, H 6.66, N 31.11.

Gef. » 27.48, » 6.87, » 30.60.

Die ungenauen Analysenzahlen sind offenbar darauf zurückzuführen, daß der vorliegende Monomethylolharnstoff durch geringe Mengen Dimethylolharnstoff verunreinigt ist. Alle Bemühungen, dieselben zu entfernen, scheiterten an der Zersetzlichkeit und den ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Methylolverbindungen.

7. O. Kühling und O. Berkhold: Über den Einfluß von Chloridzusätzen auf die Reaktion zwischen Bariumcarbonat, Kohle und Stickstoff.

(Eingegangen am 12. Dezember 1907.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ über die Produkte der Einwirkung von trockenem und feuchtem Stickstoff auf Gemische von Kohle mit den Erdalkalicarbonaten bei Temperaturen von 900 — 1400° berichtet. Die Carbonat-Kohle-Gemische waren teils für sich, teils unter Zusatz der entsprechenden Chloride der Erdalkalien verwendet worden. Letztere wurden bei der Mehrzahl der Versuche in einer Menge von 10% des Carbonat-Kohle-Gemisches verwendet, entsprechend dem Verfahren des Polzeniuszschens Patentes 163320; bei einer geringen Anzahl von Versuchen wurde diese Menge auf 30% erhöht, nachdem sich herausgestellt hatte, daß das Calciumcarbonat-Kohle-

¹⁾ Diese Berichte 40, 310 [1907].