

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

91. Jahrg. Nr. 4

S. 691—894

HERMANN J. BECHER und FRITZ GRIFFEL

Infrarotspektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Thioharnstoff und Formaldehyd¹⁾

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 9. Dezember 1957)

Die Infrarotspektren der folgenden Verbindungen wurden aufgenommen: Methylen-bis-thioharnstoff, Dimethylen-tris-thioharnstoff, Trimethylen-tetrakis-thioharnstoff, Mono- und Dimethylol-thioharnstoff, Mono- und Dimethylol-methylen-bis-thioharnstoff. Zahlreiche Banden konnten bestimmten Bindungen und Gruppierungen zugeordnet und für konstitutive Aussagen verwertet werden. Der Thioharnstoff ist in den untersuchten Verbindungen bei einer Disubstitution stets an beiden Stickstoffatomen substituiert. Die Bildung ringförmiger Verbindungen beim Erhitzen von Methylolmethylenthioharnstoffen mit 3—4 Methylenbrücken wird auf Grund spektroskopischer Befunde ausgeschlossen.

In zwei früheren Arbeiten berichtete der eine von uns über Infrarotspektren von Reaktionsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd²⁾. In diesen konnten zahlreiche Schwingungsformen bestimmter Bindungen und Gruppierungen bezeichnet und ihr Frequenzbereich festgelegt werden. Dadurch wurden konstitutive Aussagen an einfachen und auch komplizierteren Kondensationsprodukten ermöglicht. Über die Untersuchung der analogen Thioharnstoff-Formaldehyd-Produkte wird im folgenden berichtet.

Die Zuordnung der Banden in den folgenden Infrarotspektren basiert auf dem Schwingungsspektrum des Thioharnstoffs, dessen Infrarot- und Raman-Spektrum von uns neu aufgenommen wurde. Inzwischen teilte J. E. STEWART³⁾ das Infrarotspektrum des Thioharnstoffs mit und gab unter Benutzung früherer Raman-Messungen eine vollständige Zuordnung der Grundschnwingungen (siehe Tab. 1).

Diese Zuordnung stimmt in dem von uns untersuchten Bereich von 660—4000 cm^{-1} bis auf kleine Frequenzverschiebungen bei einzelnen Banden mit unseren Ergebnissen überein. Während aber STEWART von den beiden A_1 -Valenzschwingungen des Thioharnstoffs bei 1413 und 730 cm^{-1} die obere als ν_{CS} und die untere als ν_{CN_2} bezeichnet, haben wir diese Bezeichnung in Tab. 1 wie auch in den folgenden Spektren durch $\nu_s\text{SCN}_2\text{-I}$ und $\nu_s\text{SCN}_2\text{-II}$ er-

¹⁾ Aus der Dissertat. F. GRIFFEL, Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

²⁾ H. J. BECHER, Chem. Ber. **89**, 1593, 1951 [1956]. ³⁾ J. chem. Physics **26**, 248 [1957]

setzt. Es handelt sich hier um zwei so stark gekoppelte Schwingungen, daß die Schwingungsenergie nicht auf die CS- bzw. CN-Bindung lokalisiert werden kann. In einer Modellberechnung des Thioharnstoffs für die A₁-Gerüstschwingungen kommt diese Kopplung gut zum Ausdruck. Man erhält die beobachteten Frequenzen in guter Annäherung, wenn man für die Kraftkonstanten der CS- und der CN-Bindung den gleichen Wert von $6.2 \cdot 10^5$ dyn/cm einsetzt. Eine Veränderung von nur einer dieser Kraftkonstanten beeinflusst beide Valenzschwingungen gleichmäßig; eine gegenläufige Veränderung beider Konstanten hebt sich im Frequenzergebnis praktisch auf.

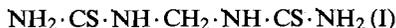
Tab. 1. Grundschnwingungen des Thioharnstoffs

Gerüstschnwingungen		NH ₂ -Schnwingungen	
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung
1413	(ν_s SCN ₂ -I, A ₁)	3365, 3258	(ν_s und ν_{as} NH ₂ , A ₁ und B ₁)
730	(ν_s SCN ₂ -II, A ₁)	1617	(δ NH ₂ , A ₁ und B ₁)
463	(δ CN ₂ , A ₁)	1086	(ρ NH ₂ , A ₁ und B ₁)
1473	(ν_{as} CN ₂ , B ₁)	769	(γ NH ₂ , B ₂ ?)
483	(δ SCN, B ₁)	411	(τ NH ₂ , B ₂ ?)
629	(γ CN ₂ , B ₂)		

STEWART beobachtete im Infrarotspektrum des Thioharnstoffs, wenn dieser in KBr, NaBr, CsBr und KJ gepreßt wurde, gegenüber Preßlingen in NaCl und Aufschlammungen in Nujol Veränderungen, vor allem Bandenaufspaltungen bei 1600, 1400 und 730 cm⁻¹. Er führte diesen Effekt auf die Bildung von Kristallverbindungen zwischen Thioharnstoff und den Alkalihalogeniden zurück. Bei unseren eigenen Aufnahmen an in KBr gepreßtem Thioharnstoff trat diese Erscheinung nicht ein, wohl aber an einigen seiner Derivate mit Formaldehyd. Derartige Aufspaltungen bedeuten für die Zuordnung eine Erschwerung. Man ersieht hieraus wie auch aus der Diskrepanz zwischen einzelnen Raman- und Infrarotbanden des Thioharnstoffs, die gleichen Grundschnwingungen zugeordnet werden, daß sich der Umgebungseinfluß im Kristallverband auf das Spektrum bemerkbar macht. Die Zuordnung zu einem isoliert gedachten Molekül stellt daher nur eine Näherung dar.

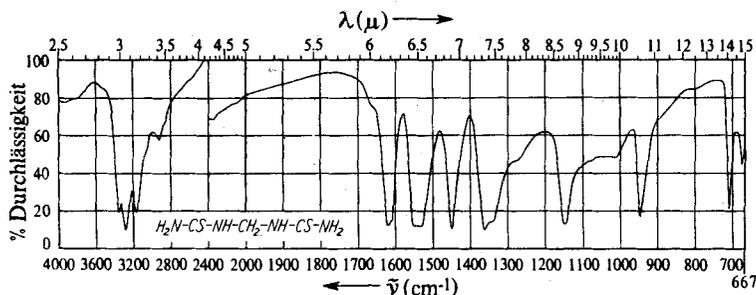
METHYLEN-BIS-THIOHARNSTOFF

Das Infrarotspektrum des Methylen-bis-thioharnstoffs



ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Das Raman-Spektrum der Verbindung wurde zusätzlich aufgenommen. Die gefundenen Linien sind in Tab. 2 mit aufgenommen. Die Frequenzen wurden in Anlehnung an das Spektrum des Methylendiharnstoffs²⁾ zugeordnet. Dabei mußten einige Veränderungen berücksichtigt werden, die der Ersatz von Harnstoff durch Thioharnstoff bedingt. Das Harnstoffderivat ist durch die beiden Valenzschwingungen ν CO bei ~ 1650 und ν_s CN₂ bei ~ 1000 cm⁻¹ ausgezeichnet. In dem Thioharnstoffderivat sind dafür die beim Thioharnstoff erwähnten Schwingungsformen ν_s SCN₂-I und ν_s SCN₂-II bei ~ 1400 und ~ 700 cm⁻¹ zu erwarten. Dagegen wird die ν_{as} CN₂ im Thioharnstoffderivat einen ähnlichen Frequenzwert wie im Harnstoffderivat haben, da diese Schwingungsform im Thioharnstoff im gleichen Frequenzbereich wie im Harnstoff gefunden wird. Auch die Schwingungen der CH₂-, NH₂- und NH-Gruppen sind im Methylen-bis-thioharnstoff ähnlich wie in der analogen Harnstoffverbindung zu erwarten. Bei den beiden Valenzschwingungen der Methylenbrücke ν_s N-CH₂-N und ν_{as} N-CH₂-N ist mit Frequenz-

verschiebungen zu rechnen, da beide mit den im Harnstoff- und Thioharnstoffderivat verschiedenen Gerüstschwingungen gekoppelt sein können.



Abbild. 1. Infrarotspektrum des Methylen-bis-thioharnstoffs

Auf dieser Grundlage wurde das Spektrum des Methylen-bis-thioharnstoffs in Tab. 2 zugeordnet.

Tab. 2. Schwingungsspektrum und Zuordnung des Methylen-bis-thioharnstoffs

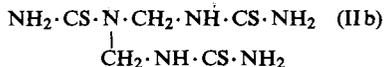
IR	Raman	Zuordnung	IR	Raman	Zuordnung
675 (m)	631 (s)	?	1447 (sst)	1450 (m)	δCH_2
708 (st)	716 (sst)	$\nu_s\text{SCN}_2\text{-II}$	1525 (sst)	1538 (m)	$\nu_{as}\text{CN}_2$
945 (st)	950 (s)	$\nu_s\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$	1545 (sst)	—	$\nu_{as}\text{CN}_2$
1020 (ss)	—	?	1608 (sst)	1614 (m)	δNH_2
1080 (ss)	1097 (m)	ρNH_2	1616 (sst)	—	δNH_2
1140 (st)	1131 (s)	$\nu_{as}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$	2925 (ms)	—	νCH_2
1274 (s)	—	τCH_2	3177 (st)	—	$2 \times \delta\text{NH}_2$
1342 (st)	—	δNH	3283 (st)	—	νNH und νNH_2
1360 (sst)	1361 (st)	$\nu_s\text{SCN}_2\text{-I}$	3363 (st)	—	νNH_2
1393 (s)	—	γCH_2			

DIMETHYLEN-TRIS-THIOHARNSTOFF UND TRIMETHYLEN-TETRAKIS-THIOHARNSTOFF

Vom Dimethylen-tris-thioharnstoff ab ist bei den Polymethylen-polythioharnstoffen eine geradkettige oder eine verzweigte Anordnung entsprechend den Strukturen



bzw.

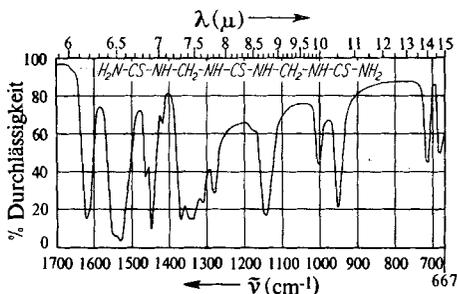


denkbar. Da der Dimethylen-tris-thioharnstoff aus verschiedenen Ansätzen immer das gleiche IR-Spektrum gab, ist es wahrscheinlich, daß unter den gewählten Arbeitsbedingungen ein einheitliches Produkt entsteht. Das IR-Spektrum ist in Abbild. 2 wiedergegeben. Spektroskopisch kann eine verzweigte Struktur nach (b) aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden:

1. Die Intensität der δNH_2 bei 1610 cm^{-1} nimmt in der Reihe Methylen-bis-thioharnstoff \rightarrow Dimethylen-tris-thioharnstoff \rightarrow Trimethylen-tetrakis-thioharnstoff im Vergleich zu den anderen Banden des Spektrums ab. Nur bei der unverzweigten Struk-

tur wird aber die Zahl der NH_2 -Gruppen im Vergleich zur Gesamtzahl der funktionellen Gruppen kleiner.

2. Bei einer verzweigten Struktur enthält das Molekül ein tertiäres N-Atom. Für dieses kann eine Pulsationsschwingung erwartet werden, die vergleichsweise im $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ bei 859 cm^{-1} gefunden wird⁴⁾. Bei den Polymethylen-polyharnstoffen ist dieser Frequenzbereich aber ohne Banden.



Abbild. 2
Infrarotspektrum des
Dimethylen-
tris-thioharnstoffs

Demnach tritt im Dimethylen-tris-thioharnstoff genau so wie in der analogen Harnstoffverbindung²⁾ keine Verzweigung ein.

Tab. 3 zeigt einen Vergleich zwischen den IR-Banden des Dimethylen-tris-thioharnstoffs und des Methylen-bis-thioharnstoffs von $650 - 1620\text{ cm}^{-1}$.

Tab. 3. IR-Spektrum des Dimethylen-tris-thioharnstoffs (II) im Vergleich zum Methylen-bis-thioharnstoff (I)

I	II	Zuordnung	I	II	Zuordnung
679 (m)	675 (m)	?	1304 (st)		
710 (m)	708 (st)	$\nu_s\text{SCN}_2\text{-II}$	1325 (st)		
944 (st)	945 (st)	$\nu_s\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$	1340 (st)	1342 (st)	δNH
999 (m)			1362 (st)	1360 (st)	$\nu_s\text{SCN}_2\text{-I}$
1080 (ss)	1088 (ss)	ρNH_2	1407 (s)	1393 (s)	γCH_2
1133 (st)	1140 (st)	$\nu_{as}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$	1440 (st)	1447 (st)	δCH_2
1170 (s)			1460 (st)		
1273 (m)	1274 (s)	τCH_2 und δNH	1527 (st)	1525 (st)	$\nu_{as}\text{CN}_2$
			1547 (st)	1545 (st)	$\nu_{as}\text{CN}_2$
			1611 (st)	1608 (st)	δNH_2
			1620 (st)	1616 (st)	δNH_2

Im Spektrum des Dimethylen-tris-thioharnstoffs treten eine Reihe zusätzlicher Banden auf, die aber alle dicht bei solchen Banden liegen, die im Spektrum des Methylen-bis-thioharnstoffs definierten Gruppenschwingungen zugeordnet wurden. Im Spektrum des Dimethylen-tris-thioharnstoffs werden sie den gleichen Gruppenschwingungen zugehören, wobei die Frequenzaufspaltung auf die Kettenverlängerung, besonders aber auf den mittelständigen disubstituierten Thioharnstoff in der Kette des Dimethylen-tris-thioharnstoffs zurückzuführen ist.

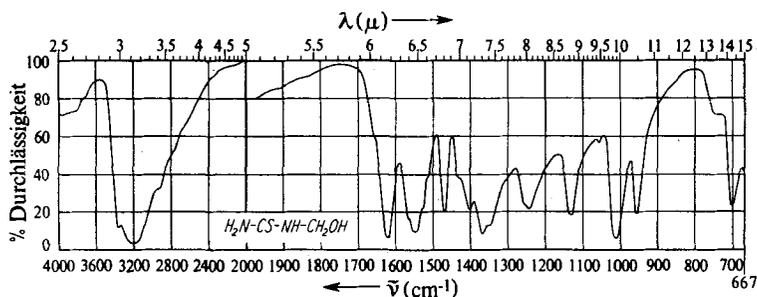
Der an den Dimethylen-tris-thioharnstoff anschließende Trimethylen-tetrakis-thioharnstoff, der nahezu unlöslich ist und nur schwierig gereinigt werden kann,

⁴⁾ Das IR-Spektrum dieser Verbindung verdanken wir einer Privatmittel. von Herrn Professor R. MECKE, Freiburg.

wurde gleichfalls spektroskopiert. Sein Spektrum, das wir hier nicht wiedergeben, ist hinsichtlich der Bandenverteilung identisch mit dem des Dimethylen-tris-thioharnstoffs. Nur ganz geringfügige Intensitätsveränderungen und Bandenverbreiterungen sind festzustellen. Eine Verzweigung kann daher auch hier ausgeschlossen werden.

MONOMETHYLOLTHIOHARNSTOFF

Das Infrarotspektrum dieser Verbindung ist in Abbild. 3 wiedergegeben. Das Raman-Spektrum, das wir zusätzlich aufgenommen haben, enthält neben einigen schwachen und unsicheren Linien solche mittlerer bis starker Intensität bei 706, 958, 1006, 1095, 1135 und 1368 cm^{-1} . Diese wurden bis auf 1095 mit kleineren Verschiebungen auch



Abbild. 3. Infrarotspektrum des Monomethylolthioharnstoffs

im Infrarotspektrum gefunden. Bei der Zuordnung werden die Schwingungen wieder schematisch in Gerüstschwingungen des Thioharnstoffrestes, Gerüstschwingungen der Methylolgruppe $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{OH}$ und in NH -, CH - und OH -Schwingungen unterteilt. Diese Schwingungsformen wurden zum Teil schon bei den vorher behandelten

Tab. 4. IR-Spektrum und Zuordnung des Methylolthioharnstoffs

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Zuordnung
695	$\nu_s \text{SCN}_2\text{-II}$	1400	γCH_2
706	$\nu_s \text{SCN}_2\text{-II}$	1468	δCH_2
955	$\nu_1 \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$	1551	$\nu_{as} \text{CN}_2$
1012	$\rho \text{CH}_2 ?$	1562	$\nu_{as} \text{CN}_2$
1095	ρNH_2	1622	δNH_2
1130	$\nu_2 \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$	2900	νCH_2
1230	$\delta \text{OH} ?$	3240	νNH_2 und νNH
1351	δNH	3400	νNH_2 und $\nu \text{OH} ?$
1370	$\nu_s \text{SCN}_2\text{-I}$		

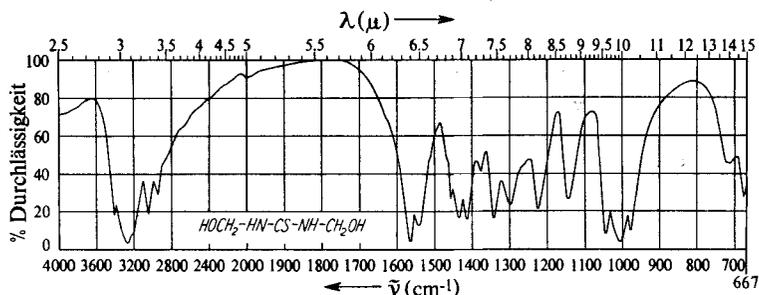
Methylenthioharnstoffen diskutiert. Sie können beim Methylolthioharnstoff in ähnlichen Frequenzlagen erwartet werden. Neu sind die Schwingungen der Methylolgruppe. Diese kann man zuordnen, wenn man den in einer früheren Arbeit diskutierten Methylolharnstoff²⁾ zum Vergleich heranzieht. Danach sind 2 Valenzschwingungen der Gerüstatome $\nu_1 \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ und $\nu_2 \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$, 3 OH -Schwingungen νOH , δOH und γOH , sowie mehrere CH_2 -Schwingungen zu erwarten. $\nu_1 \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$

und $\nu_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ liegen im Methylolharnstoff bei 900 und 1100 cm^{-1} , die 3 OH-Schwingungen bei 3300 , 1430 und 740 cm^{-1} , und die CH_2 -Schwingungen in den normalen, von den Methylenharnstoffen bzw. -thioharnstoffen her bekannten Lagen. Da die OH-Schwingungen beträchtlich von den Wasserstoffbrückenbindungen abhängen und diese in der Thioharnstoffverbindung vermutlich nicht die gleiche Stärke haben wie im Monomethylolharnstoff, können die OH-Frequenzen von diesem nicht ohne weiteres auf den Methylolthioharnstoff übertragen werden. Das nach diesen Gesichtspunkten zugeordnete Spektrum des Methylolthioharnstoffs ist in Tab. 4 wiedergegeben.

Die OH-Schwingungen konnten nicht ganz zweifelsfrei zugeordnet werden. Das gleiche gilt für die Bande bei 1012 cm^{-1} , die als ρCH_2 angesehen wird. Diese Bande tritt bei den Methylenthioharnstoffen nur sehr schwach auf, dagegen bei den folgenden Spektren des Dimethylolthioharnstoffs und der Methylolmethylenthioharnstoffe stark. Sie ist als intensive Bande offensichtlich an das Vorliegen einer Methylolgruppe gebunden.

DIMETHYLOLTHIOHARNSTOFF

Das Infrarctspektrum dieser Verbindung zeigt Abbild. 4. Zunächst war die Frage zu klären, ob Dimethylolthioharnstoff symmetrisch entsprechend der Konstitution $\text{HOCH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ oder asymmetrisch substituiert ist. Da die bei



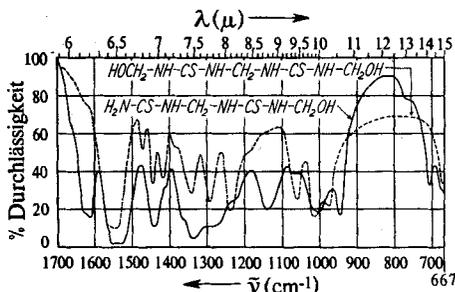
Abbild. 4. Infrarotspektrum des Dimethylolthioharnstoffs

1620 cm^{-1} zu erwartende δNH_2 fehlt und auch um 850 cm^{-1} , wo wir für tertiären Stickstoff eine Bande erwarten, keine Absorption gefunden wird, spricht das Spektrum für die symmetrische Substitution. Als Schwingungen des Thioharnstoffrestes können die Banden bei $1563/1543$ ($\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$), 1334 ($\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-I}$) und 675 ($\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-II}$) zugeordnet werden. Die beiden letztgenannten Banden haben wir auch im Raman-Spektrum der Substanz als starke Linien gefunden. Den Gerüstvalenzschwingungen der Methylolgruppen ordnen wir die Banden von $978-1141\text{ cm}^{-1}$ zu. Diese Frequenzverteilung stimmt mit der im Monomethylolthioharnstoff und Dimethylolharnstoff²⁾ gut überein. Als δNH für den symmetrisch disubstituierten Thioharnstoffrest kommt die Bande bei 1295 cm^{-1} in Frage. Im N,N' -Dimethyl-thioharnstoff⁴⁾ liegt sie etwas tiefer bei 1250 cm^{-1} . Bei 1230 cm^{-1} wird eine Bande gefunden, die wie beim Monomethylolthioharnstoff einer δOH zugeordnet werden kann.

Bei einem Vergleich zwischen den Spektren der Methylenthioharnstoffe und der Methylolthioharnstoffe fallen vor allem die Banden bei ~ 1010 und 1230 cm^{-1} in den letzteren auf, die in den ersteren nicht oder nur ganz wesentlich schwächer auftraten. Diese Banden erwiesen sich auch in den folgenden Spektren einiger Methylolmethylenthioharnstoffe als charakteristisch für die Gegenwart der Methylolgruppe.

MONOMETHYLOL-METHYLEN-BIS-THIOHARNSTOFF UND
DIMETHYLOL-METHYLEN-BIS-THIOHARNSTOFF

Aus dem bisher bei den Methylen- und Methylolthioharnstoffen Gesagten geht hervor, daß bei einem bereits mit einer Methylen- oder Methylolgruppe substituiertem Thioharnstoff weiterer Formaldehyd an der noch freien NH_2 -Gruppe angreift. Daher ist für den Monomethylol-methylen-bis-thioharnstoff die Konstitution $\text{HOCH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ zu erwarten. Das Infrarotspektrum der Verbindung (Abbild. 5) bestätigt diese Vermutung. Das Spektrum zeigt eine weitgehende



Abbild. 5
Infrarotspektren des
Monomethylol-methylen-
bis-thioharnstoffs (—) und des
Dimethylol-methylen-
bis-thioharnstoffs (-----)

Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum des Dimethylen-tris-thioharnstoffs, von dem es sich nur durch einige Bandenverbreiterungen, eine starke Bande bei 1005 cm^{-1} und eine Schulterbande bei 1230 cm^{-1} unterscheidet. Die Ähnlichkeit der beiden Spektren kann darauf zurückgeführt werden, daß beide Verbindungen mono- und N,N' -disubstituierten Thioharnstoff enthalten. Tab. 5 gibt einen Überblick darüber, wie die Schwingungen des Thioharnstoffgerüsts in den mono- und disubstituierten Derivaten liegen.

Tab. 5. IR-Banden des Thioharnstoffgerüsts in mono- und disubstituierten Derivaten

	monosubstituiert		N,N' -disubstituiert	
	Monomethylol- thioharnstoff	Methylen-bis- thioharnstoff	Dimethylol- thioharnstoff	<i>symm.</i> Di- methyl- thioharnstoff
δNH_2	1622	1616/1608	—	—
$\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$	1562/1551	1544/1525	1563/1543	1560
$\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-I}$	1370	1360	1334	1355
δNH	1351	1342	1295	1275/1250
$\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-II}$	695	708	675	720

Das Spektrum des Dimethylol-methylen-bis-thioharnstoffs

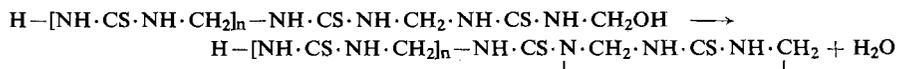


das gleichfalls in Abbild. 5 wiedergegeben ist, entspricht den Erwartungen der Tab. 5. Es werden nur die Banden des N,N' -disubstituierten Thioharnstoffs gefunden. Die

der Methylolgruppe zugeordneten Banden bei 1025 und 1230 cm^{-1} sind intensiver als beim Monomethylol-methylen-bis-thioharnstoff, was infolge des Einbaus einer weiteren Methylolgruppe erwartet werden konnte. Grundsätzlich neue Gesichtspunkte treten nicht auf.

ÜBER RINGSTRUKTUREN IN KONDENSATIONSPRODUKTEN
AUS THIOHARNSTOFF UND FORMALDEHYD

In zwei neueren Arbeiten haben H. STAUDINGER und Mitarbb.⁵⁾ die Auffassung vertreten, daß beim Erhitzen eines Methylolmethylenthioharnstoffes mit 4–6 Methylenbrücken unter Wasserabspaltung eine Ringstruktur ausgebildet wird:



Um die Bildung dieser Ringstruktur infrarotspektroskopisch nachzuprüfen, haben wir durch Umsetzung von Thioharnstoff mit Formaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:1 nach den Angaben von STAUDINGER Methylolmethylenthioharnstoff dargestellt. Die Analyse des Produktes ergab aber, daß es aus Thioharnstoff und Formaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:1.17 aufgebaut war. Unter der Annahme, daß der Sauerstoff in ihm in den Methylolgruppen gebunden vorliegt, ergibt die Auswertung der Analysenzahlen, daß das Produkt ein Gemisch aus Mono- und Dimethylolmethylenthioharnstoffen mit durchschnittlich etwa 3 Methylenbrücken darstellt. Das Infrarotspektrum dieses Produktes entspricht weitgehend dem einer Überlagerung aus den Spektren von Mono- und Dimethylol-methylen-bis-thioharnstoff. Die den Vergleichsverbindungen gemeinsamen Banden treten stark, die anderen schwächer auf. Die gegenüber den Vergleichsverbindungen vergrößerte Zahl an Methylenbrücken macht sich nur durch eine geringfügige Bandenverbreiterung bemerkbar.

Um nun aus diesen Methylolmethylenthioharnstoffen H_2O abzuspalten, wurden sie 3 Tage i. Vak. über P_2O_5 auf 130° erhitzt. Unter diesen Bedingungen konnte aber nur eine sehr geringe Menge H_2O abgespalten werden, da der Sauerstoffgehalt des Produktes nur wenig abnahm. Spektroskopisch konnte nach dem Erhitzen ebenfalls keine Veränderung festgestellt werden. Es erscheint demnach fraglich, daß durch einfaches Erhitzen Methylolmethylenthioharnstoffe in cyclische Polymethylenpolythioharnstoffe übergehen können.

Vorstehende Arbeit wurde durch Herrn Professor GOUBEAU mit Mitteln des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützt, wofür wir zu großem Dank verpflichtet sind.

⁵⁾ H. STAUDINGER und K. WAGNER, Makromolekulare Chem. 12, 168 [1954]; H. STAUDINGER, H. KRÄSSIG und G. WELZEL, ebenda 20, 8 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Methylen-bis-thioharnstoff wurde nach H. STAUDINGER und K. WAGNER⁵⁾ durch Umsetzung wäßr. *Formaldehyd*-Lösung mit einem großen Überschuß *Thioharnstoff* in Gegenwart von Salzsäure dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch mehrfache Umkristallisation aus 80° heißem Wasser gereinigt. Aus den schwerer löslichen Anteilen konnte *Dimethylen-tris-thioharnstoff* isoliert werden. In weiteren Ansätzen wurde dieser auch durch Zugabe von *Dimethylolthioharnstoff* zu überschüss. angesäuertes *Thioharnstoff*-Lösung, weiterhin nach STAUDINGER und WAGNER⁵⁾ durch Weiterkondensieren einer angesäuerten Lösung von *Methylen-bis-thioharnstoff* dargestellt. *Dimethylen-tris-thioharnstoff* ist in sehr heißem Wasser wenig löslich. Man kann ihn aber nach und nach mit viel heißem Wasser extrahieren, wobei im wesentlichen *Trimethylen-tetrakis-thioharnstoff* hinterbleibt, der wegen seiner Unlöslichkeit nicht weiter gereinigt werden konnte. Für die spektroskopierten Substanzen wurden die folgenden Analysenzahlen gefunden:

Methylen-bis-thioharnstoff: Schmp. 198° (Zers.).

$C_3H_8N_4S_2$ (164.3) Ber. C 21.95 H 4.92 N 34.10 Gef. C 22.74 H 4.97 N 33.93

Dimethylen-tris-thioharnstoff: Schmp. 210° (Zers.).

$C_5H_{12}N_6S_3$ (252.4) Ber. C 23.78 H 4.77 CH_2O 23.8

Gef. C 24.41 H 4.79 CH_2O 23.8 (nach völliger Hydrolyse²⁾)

Trimethylen-tetrakis-thioharnstoff: Schmp. 215° (Zers.).

$C_7H_{16}N_8S_4$ (340.5) Ber. C 24.69 H 4.74 Gef. C 24.72 H 4.93

Zur Darstellung von *Monomethylolthioharnstoff* wurde nach STAUDINGER und WAGNER bzw. POLLACK⁶⁾ in wäßriger, mit $Ba(OH)_2$ alkalisch gemachter Lösung *Thioharnstoff* mit *Formaldehyd* im Mol.-Verhältnis 1 : 1 umgesetzt. Die Substanz wurde wiederholt aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 104°. Bei Einhaltung eines Mol.-Verhältnisses *Thioharnstoff*: *Formaldehyd* = 1 : 2 wurde in analoger Arbeitsweise *Dimethylolthioharnstoff* erhalten. Schmp. 92°.

Zur Darstellung von *Monomethylol-methylen-bis-thioharnstoff* setzten wir in warmem Wasser gelösten *Methylen-bis-thioharnstoff* nach Zugabe von wenig $Ba(OH)_2$ mit *Formaldehyd* im Mol.-Verhältnis 1 : 1 um. Nach 60 Min. wurde der Ansatz mit CO_2 neutralisiert, abfiltriert und das Filtrat vorsichtig eingeeengt. Das nach Abkühlen ausgeschiedene Produkt wurde mit wenig Wasser gewaschen und bei 40° i. Vak. getrocknet. In einem anderen Ansatz wurde zur Darstellung von *Monomethylol-methylen-bis-thioharnstoff* nach der Vorschrift von STAUDINGER und Mitarbb.⁵⁾ verfahren und die Umsetzung von *Methylen-bis-thioharnstoff* mit *Formaldehyd* in *Dimethylformamid* als Lösungsmittel vorgenommen. Das dabei isolierte Produkt hatte einen Schmp. von 190—192° (Zers.).

$C_4H_{10}N_4OS_2$ (194.3) Ber. C 24.75 H 5.18 N 28.85 S 32.99

Gef. C 25.62 H 5.23 N 28.53 S 31.83

Das nach Verfahren 1 dargestellte Produkt schmolz bei 187° (Zers.). Die Infrarotspektren der beiden Produkte waren identisch. Zur Darstellung von *Dimethylol-methylen-bis-thioharnstoff* wurden 5 g *Methylen-bis-thioharnstoff* in 500 ccm Wasser warm gelöst, etwas $Ba(OH)_2$ zugegeben und dann 7.5 ccm 38-proz. *Formaldehyd*-Lösung zugefügt. Nach 1 Stde. wurde mit CO_2 neutralisiert und dann filtriert. Das Filtrat ließen wir bei Raumtemperatur eindunsten und nahmen den trockenen Rückstand mit warmem Methanol auf. Aus der Lösung wurde nach Einengen eine krist. Abscheidung erhalten, die nach Umkristallisation aus Methanol bei 132° (Zers.) schmolz.

$C_5H_{12}N_4O_2S_2$ (224.3) Ber. C 26.78 H 5.37 S 28.56 Gef. C 27.21 H 5.38 S 28.34

⁶⁾ F. POLLACK, Mod. Plastics 16, 10, 45, 74, 76 [1939].

Zur Darstellung von Methylolmethylenthioharnstoff mit 3–4 Methylenbrücken setzten wir nach STAUDINGER und Mitarbb.⁵⁾ eine mit Eisessig angesäuerte Thioharnstofflösung in Wasser mit Formaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:1 um. Das Kondensat wurde abgesaugt und gründlich ausgewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator bei Raumtemperatur ergab die Analyse 26.54% C, 5.40% H, 28.5% N, 32.6% S. Daraus berechnet man ein Mol.-Verhältnis Thioharnstoff : Methylengruppen : Wasser wie 1:1.17:0.43. Wenn nur Methylolmethylenthioharnstoffe vorliegen, kann man die Formel des Produkts durch $H-[NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2]_n \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2OH \cdot x CH_2O$ wiedergeben. Aus den Analysenzahlen folgt für n 2.85 und für x 0.66. Danach liegen 66% Dimethylol-methylenthioharnstoffe und 34% Mono-methylol-methylenthioharnstoffe mit ~3 Methylenbrücken vor.

Die Infrarotspektren der Substanzen wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen. Die Substanzen wurden in KBr gepreßt. Die Raman-Spektren wurden von den kristallisierten Substanzen in einer Kegelkuvette mit dem selbstregistrierenden Ramanquantometer der Firma ARL. aufgenommen.

HERMANN J. BECHER und FRITZ GRIFFEL

Über gemischt kondensierte Produkte aus Harnstoff, Thioharnstoff und Formaldehyd¹⁾

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 9. Dezember 1957)

Die aus angesäuerten Lösungen von Dimethylolharnstoff und Thioharnstoff bzw. Dimethylolthioharnstoff und Harnstoff in wechselnden Mengenverhältnissen ausfallenden Produkte wurden analytisch und infrarotspektroskopisch untersucht. Dabei wurde die Bildung von Verbindungen nachgewiesen, die über Methylenbrücken miteinander verknüpfte Harnstoff- und Thioharnstoffgruppen enthalten.

Im Anschluß an unsere infrarotspektroskopischen Untersuchungen an Reaktionsprodukten aus Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Formaldehyd^{2,3)} versuchten wir, mit Hilfe der dabei gewonnenen Kenntnisse über Bauprinzipien und Bandenverteilung in den Infrarotspektren Aufschlüsse über die Konstitution der Produkte zu erhalten, die bei gleichzeitiger Umsetzung von Harnstoff und Thioharnstoff mit Formaldehyd gebildet werden. Dabei gingen wir nicht von den drei freien Komponenten aus, sondern setzten Dimethylolharnstoff mit Thioharnstoff einerseits und Dimethylolthioharnstoff mit Harnstoff andererseits in sauren Lösungen um. Sobald sich eine ausreichende Menge des Kondensationsproduktes abgeschieden hatte, wurde der Ansatz neutralisiert, der Niederschlag abgetrennt, kurz gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat wurde durch schonendes Einengen und anschließendes Abkühlen eine weitere

¹⁾ Aus der Dissertat. F. GRIFFEL, Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

²⁾ H. J. BECHER, Chem. Ber. 89, 1593, 1951 [1956].

³⁾ H. J. BECHER und F. GRIFFEL, Chem. Ber. 91, 691 [1958], vorstehend.