

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 $H\cdot[NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2]_n\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2OH\cdot x\cdot CH_2O$ 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

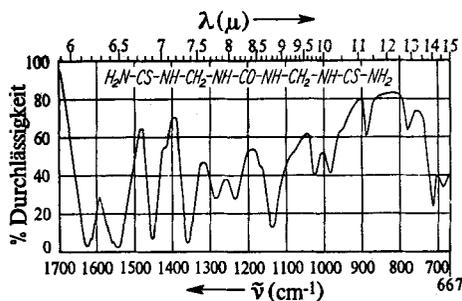
¹⁾ Aus der Dissertat. F. GRIFFEL, Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

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

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

Fällung abgetrennt. Diese Produkte wurden infrarotspektroskopisch und, soweit erforderlich, analytisch untersucht.

Ein Harnstoff-Formaldehyd- bzw. Thioharnstoff-Formaldehyd-System für sich würde unter den angegebenen Versuchsbedingungen Methylenharnstoffe bzw. -thioharnstoffe ergeben. Um die Zahl der Methylenbrücken bei der Mischkondensation kleinzuhalten und damit die Anfangsglieder in der Reihe der Methylenharnstoff-thioharnstoff-Verbindungen zu isolieren, haben wir zunächst Dimethylolharnstoff mit einem großen Überschuß an Thioharnstoff umgesetzt. Bei einem Mol.-Verhältnis Dimethylolharnstoff : Thioharnstoff = 1 : 10 fiel aus der angesäuerten Lösung ein kristalliner Niederschlag aus, der aus heißem Wasser umkristallisiert werden konnte. Diese Substanz hat nach ihrer Analyse und ihren Bildungsbedingungen die Konstitution $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$. Ihr Infrarotspektrum



Abbild. 1. Infrarotspektrum der Verbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$

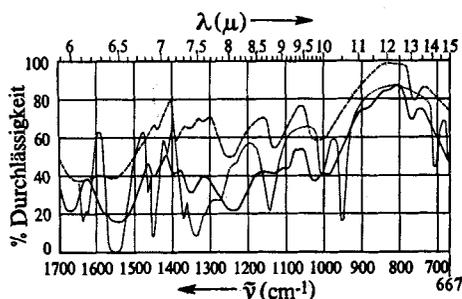
ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Es steht mit der angegebenen Konstitution in vollständiger Übereinstimmung. Die Gruppierung $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ erkennt man an den Banden bei 780 (ν_{CO}), 1000 (ν_{CN_2}), 1250 (δ_{NH}), 1550 (ν_{asCN_2}) und 1630 (ν_{CO}), die Gruppierung $\text{NH}_2-\text{CS}-\text{NH}-$ an den Banden bei 710 ($\nu_{\text{sSCN}_2\text{-II}}$), 1350 ($\nu_{\text{sSCN}_2\text{-I}}$) und 1630 cm^{-1} (δ_{NH_2})⁴. Die Banden von $\sim 900-1130 \text{ cm}^{-1}$ gehören wie bei den reinen Methylenharnstoffen und -thioharnstoffen vorwiegend zu den Gerüstschwingungen der Gruppen $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$.

Der Versuch, nunmehr auch die Verbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ auf analoge Weise herzustellen, schlug fehl. Bei der Umsetzung von Dimethylolthioharnstoff mit einem großen Überschuß Harnstoff (Mol.-Verhältnis 1 : 22) in angesäuerter wäßriger Lösung fiel zunächst Methylenharnstoff, nach Neutralisation und Einengen Mischungen von Methylenharnstoff mit Harnstoff und Thioharnstoff aus. Die einzelnen Produkte wurden infrarotspektroskopisch identifiziert. Bei einem Mol.-Verhältnis Dimethylolthioharnstoff zu Harnstoff = 1 : 5 schied sich zunächst ein Gemisch von Methylenharnstoffen mit 3–5 Methylenbrücken ab. In den folgenden Fällungen wurde Methylenharnstoff, Harnstoff und Thioharnstoff nachgewiesen. Aus diesen Versuchen folgt, daß ein Überschuß an Harnstoff aus Dimethylolthioharnstoff Formaldehyd abspaltet und mit diesem unter den vorliegenden Bedingungen Methylenharnstoffe bildet. Vermeidet man den Über-

⁴) Zur Bezeichnung der Banden vgl. I.c.2,3).

schoß an Harnstoff und setzt diesen mit Dimethylolthioharnstoff im Mol.-Verhältnis 1:1 um, so erhält man aus der angesäuerten Lösung ein Kondensationsprodukt, das Harnstoff und Thioharnstoff gleichzeitig an Methylenbrücken gebunden enthält. Da es ausschließlich aus Thioharnstoff, Harnstoff und Formaldehyd unter teilweisem Wasseraustritt aufgebaut ist, kann man aus den analytisch gefundenen Werten für C, H, N und S das Verhältnis Harnstoff : Thioharnstoff : Methylengruppen : Wasser in dem Produkt berechnen. Es beträgt in der angegebenen Reihenfolge 1:0.92:1.78:0.45. CH_2 und H_2O sind im Verhältnis 4:1 enthalten. Da es wenig wahrscheinlich ist, daß jede vierte CH_2 -Gruppe als Methylolgruppe vorliegt, ist wahrscheinlich wie bei den Polymethylenpolyharnstoffen ein Teil des H_2O als sehr fest gebundenes Hydratwasser aufzufassen. Das Verhältnis $-\text{NH}-\text{CX}-\text{NH}- : \text{CH}_2$ ($\text{X}=\text{O}$ bzw. S) beträgt 13 : 12. Unter der Annahme, daß überhaupt keine Methylolgruppen vorliegen, wäre das Produkt als Polymethylenpolyharnstoff-thioharnstoff mit etwa 12 Methylenbrücken aufzufassen. Liegen Methylolgruppen vor, so verkleinert sich die Zahl der Methylenbrücken.

Einen gewissen Aufschluß über die Konstitution des Produktes gibt wieder das Infrarotspektrum, das in Abbild. 2 zusammen mit den Spektren eines Polymethylen-



Abbild. 2
Infrarotspektrum
eines Mischkondensats aus
Dimethylolthioharnstoff und Harnstoff
im Mol.-Verhältnis 1:1 (—),
eines Polymethylen-
polyharnstoffs (-----)
und des Trimethylen-
tetrakis-thioharnstoffs (.....)

polyharnstoffs und des Trimethylen-tetrakis-thioharnstoffs wiedergegeben ist. Weiterhin zogen wir noch die Spektren der untersuchten Methylolharnstoffe bzw. -thioharnstoffe zum Vergleich heran^{2,3}). Dadurch wurden folgende Aussagen möglich: Methylolmethylen-thioharnstoffe und -harnstoffe sowie die reinen Methylenverbindungen mit 1–3 Methylenbrücken bilden keine Bestandteile des Produktes bzw. sind infrarotspektroskopisch nicht nachweisbar. Das Spektrum des Produktes zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem eines Polymethylenpolyharnstoffs. Es enthält zusätzlich kräftige Banden bei 700 und 1350 cm^{-1} , die das Vorliegen der Thioharnstoffgruppen anzeigen. Gegenüber dem reinen Polymethylenpolyharnstoff ist in dem Mischkondensat ferner ein Intensitätsabfall der ν_{CO} bei 1640 gegenüber der $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ bei 1550 cm^{-1} festzustellen, wie es bei einem Ersatz von substituiertem Harnstoff durch Thioharnstoff zu erwarten ist.

Das Spektrum entspricht daher weitgehend der Erwartung für einen Polymethylenpolyharnstoff-thioharnstoff.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Zu einer Lösung von 10 g *Dimethylolharnstoff* in 150 ccm Wasser wurde eine Lösung von 63 g *Thioharnstoff* in 500 ccm Wasser unter Rühren zugegeben und anschließend 2n HNO₃ bis zu p_H 2 zugefügt. Nach einiger Zeit schied sich eine größere Menge eines krist. Niederschlags ab, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator betrug die Menge des Rückstandes 18.5 g. Dieses Produkt wurde zur Reinigung 1 Stde. in 700 ccm Wasser bei 95° digeriert und anschließend heiß filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen 4.3 g krist. Substanz ab, während 8.8 g bei der Filtration ungelöst zurückblieben. Die IR-Spektren des ungelösten und des aus der Lösung wieder auskristallisierten Produktes waren identisch. Die Analyse der umkristallisierten Fraktion ergab 25.62 % C, 5.41 % H, 35.68 % N, 26.91 % S. Für die Verbindung



berechnet man folgende Werte: 25.40 % C, 5.11 % H, 35.56 % N, 27.13 % S. Die Verbindung schmilzt bei 191° (Zers.). Aus dem Filtrat des umkrist. Produktes wurde nach Konzentrieren eine uneinheitliche Substanz abgeschieden, die nach ihrem IR-Spektrum im wesentlichen aus Thioharnstoff bestand.

2. Zu einer Lösung von 10 g *Dimethylolthioharnstoff* in 75 ccm Wasser wurde eine mit HNO₃ bis zu p_H 2 angesäuerte Lösung von 100 g *Harnstoff* in 100 ccm Wasser gegeben. Nach begonnener Ausfällung wurde mit verd. Natronlauge neutralisiert und anschließend filtriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und der Rückstand im Vakuumexsikkator getrocknet. Er wurde infrarotspektroskopisch als Methylendiharnstoff identifiziert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und so eine weitere Abscheidung erzielt, die nach ihrem IR-Spektrum aus einem Gemisch von Harnstoff und Methylendiharnstoff bestand.

3. Zu einer Lösung von 10 g *Dimethylolthioharnstoff* in 100 ccm Wasser wurde eine Lösung von 4.4 g *Harnstoff* in 5 ccm Wasser vom p_H 2 gegeben. Nachdem sich eine größere Menge Niederschlag abgeschieden hatte, wurde neutralisiert und abgesaugt. Nach Auswaschen und Trocknen wurde ein Produkt mit den folgenden Analysenzahlen erhalten: 28.07 % C, 4.73 % H, 34.0 % N, 18.64 % S. Schmp. 189–192° (Zers.).