

*C*<sub>11</sub>-Lacton XIV: 3.055 g Acetoxysäure IV wurden in 30 ccm äthanol. *n*/<sub>2</sub> KOH 2 Stdn. gekocht. V. Z. 462.9 = 100% C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Extraktion der sauren Verseifungswässer mit Äther konnten 2.1 g (83.5% d. Th.) Hydroxysäure XIb isoliert werden; Schmp. 113–115.5° (aus verd. Methanol).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 65.91 H 9.90

IR-Spektrum. Tert. Hydroxylgruppe: OH-Valenzschwingung bei 3470 cm<sup>-1</sup>; Kombinationsschwingung der OH-Deformations- und C–O-Valenzschwingungen bei 1160 cm<sup>-1</sup>. Carboxygruppe: OH-Valenzschwingung bei 2940 cm<sup>-1</sup>; C–O-Valenzschwingung bei 1710 cm<sup>-1</sup>; Kombinationsschwingung der C–O-Valenz- und OH-Rockingschwingungen bei 1290 cm<sup>-1</sup>; OH-Waggingschwingung bei 905 cm<sup>-1</sup>.

3.4 g XIb wurden während 5 Min. unter starkem Rühren bei Raumtemp. in ein Gemisch aus 17.5 g 100-proz. Ameisensäure und 0.95 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Es trat eine Temperaturerhöhung von 10° ein. Man rührte noch 1 Stde. bei 60° und arbeitete wie üblich auf. Ausb. 2.9 g.

Nach der S. Z. 65 enthielt das Reaktionsprodukt aus XIb 23% einer nicht näher untersuchten Desoxysäure und nach der E. Z. 208 = 68% Lacton C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Da das Gemisch nicht zur Kristallisation neigte, wurde es an einer Säule von 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/II (neutral, „Woelm“) chromatographiert. Das Benzoleluat wies eine E. Z. 298 auf und bestand demnach zu 97% aus dem Lacton XIV. Nach Destillation (Sdp.<sub>1</sub> 108–109°) erhielt man XIV kristallisiert, das, aus Petroläther mehrmals umgelöst, bei 81.5–82.5° schmolz.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.68 H 9.92

IR-Spektrum. Lactongruppierung: C=O-Valenzschwingung bei 1770 cm<sup>-1</sup> (Schwingung des gesättigten γ-Lactons).

HERMANN J. BECHER und FRITZ GRIFFEL

## Infrarotspektroskopische Untersuchung an Methylolharnstoffmethyläthern und analogen Thioharnstoffderivaten<sup>1)</sup>

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 21. Mai 1958)

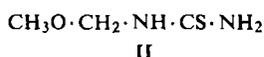
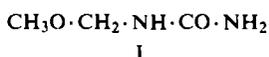
Die Infrarotspektren der Mono- und Dimethylolharnstoffmethyläther und der analogen Thioharnstoffverbindungen wurden aufgenommen und die beobachteten Banden weitgehend Schwingungen bestimmter Bindungen und Gruppierungen zugeordnet. Bei der Spektroskopierung eines aus Dimethylolharnstoffdimethyläther entstehenden Kondensationsproduktes wurde eine Bande bei 840 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die auf trisubstituierte Harnstoffgruppen zurückgeführt wird und es ermöglicht, Verzweigungen in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten zu erkennen.

In früheren Arbeiten wurden von uns die Infrarotspektren der Reaktionsprodukte aus Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Formaldehyd untersucht, die endständige

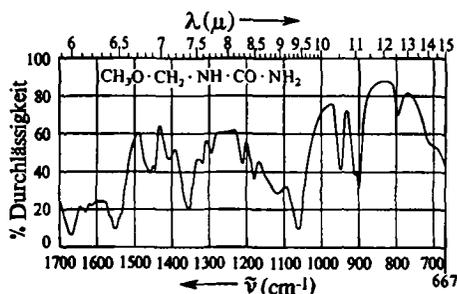
<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. F. GRIFFEL, Technische Hochschule Stuttgart 1957.

Methylolgruppen und Methylenbrücken enthalten<sup>2,3</sup>. Dabei konnten zahlreiche Banden Schwingungen bestimmter Atomgruppen zugeordnet und einige Aussagen zur Konstitution der untersuchten Verbindungen gemacht werden. In dieser Mitteilung berichten wir über die ähnliche Untersuchung an Methylolderivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, deren Methylolgruppen durch Umsetzung mit Alkohol veräthert sind. Derartige Produkte spielen als Lackrohstoffe eine Rolle. Um bei spektroskopisch übersichtlichen Verhältnissen zu bleiben, beschränkten wir uns auf die Untersuchung methylverätherteter Methylolverbindungen<sup>4</sup>), obwohl in der Praxis vorwiegend butylverätherte Produkte verwandt werden.

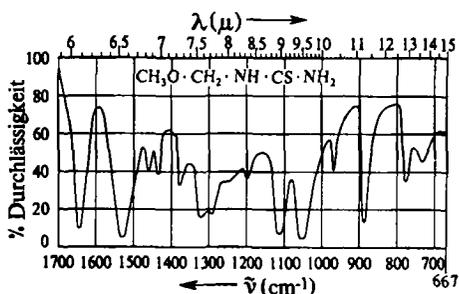
1. MONOMETHYLOLHARNSTOFF-METHYLÄTHER (I) UND MONOMETHYLOLTHIOHARNSTOFF-METHYLÄTHER (II)



Die IR-Spektren beider Verbindungen I und II im Frequenzbereich von 667 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  sind in Abbild. 1 und 2 wiedergegeben. Von 1700–4000  $\text{cm}^{-1}$  enthalten



Abbild. 1  
Infrarotspektrum von  
Monomethylolharnstoff-  
methyläther (I)



Abbild. 2  
Infrarotspektrum von  
Monomethylolthioharnstoff-  
methyläther (II)

beide Spektren außer einigen äußerst schwachen Oberschwingungen nur die  $\nu\text{NH}$  bei 3320 und 3415  $\text{cm}^{-1}$  (I) bzw. 3190 und 3350  $\text{cm}^{-1}$  (II) sowie die  $\nu\text{CH}$  bei 2820 und 2950  $\text{cm}^{-1}$ . Im Frequenzbereich unterhalb 1700  $\text{cm}^{-1}$  kann für I auf Grund der Be-

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

3) H. J. BECHER und F. GRIFFEL, Chem. Ber. 91, 691, 700 [1958].

4) H. KADOWAKI, Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 [1936].

obachtungen am Monomethylolharnstoff<sup>2)</sup> die folgende Bandenverteilung erwartet werden:

$\nu\text{CO}$ und $\delta\text{NH}_2$	$\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$	$\delta\text{CH}_2$	$\gamma\text{CH}_2$	$\delta\text{NH}$	$\tau\text{CH}_2$
1660–1610	~1560	~1450	~1390	~1350	~1280
$\rho\text{NH}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{CN}_2$	$\nu\text{N}-\text{C}-\text{O}$	$\gamma\text{CO}$		
~1160 bis ~900			~780 $\text{cm}^{-1}$ .		

Weniger gesicherte Schwingungen sind die  $\gamma\text{NH}_2$  bei ~1080 und die  $\gamma\text{NH}$  bei ~700  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Substitution der  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Methylolharnstoff ruft eine weitere Valenzschwingung der Kette  $\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  bei etwa 1000  $\text{cm}^{-1}$ , ferner eine  $\rho\text{OCH}_3$  bei etwa 1200  $\text{cm}^{-1}$ <sup>5)</sup> und eine oder mehrere  $\delta\text{OCH}_3$  bei 1450  $\text{cm}^{-1}$  hervor. Bei dem Thioharnstoffderivat II treten demgegenüber auf Grund unserer früheren Untersuchung<sup>3)</sup> folgende Änderungen ein:  $\nu\text{CO}$  (~1650),  $\nu_{\text{s}}\text{CN}_2$  (1000) und  $\gamma\text{CO}$  (~780) verschwinden. An ihrer Stelle treten  $\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-I}$  und  $\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-II}$  bei ~1350 und ~700  $\text{cm}^{-1}$  auf. Ferner erfahren  $\delta\text{NH}$  und  $\rho\text{NH}_2$ -Schwingungen kleinere Verschiebungen. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der Banden des Monomethylolharnstoff- bzw. -thioharnstoff-methyläthers, wie sie auf Grund dieser vergleichenden Überlegungen zugeordnet wurden. Bei der Harnstoffverbindung stimmt die Zuordnung ganz mit der Erwartung überein. Nur tritt eine zusätzliche mittelstarke Bande bei 1312  $\text{cm}^{-1}$  auf. Sie wurde auch im Spektrum des Dimethylolharnstoff-dimethyläthers gefunden. Dort konnten wir durch Deuterierungsversuche nachweisen, daß sie weder zu einer  $\text{NH}_2$ - noch zu einer  $\text{NH}$ -Gruppe gehört. Da Gerüstvalenzschwingungen in diesem Bereich nicht zu erwarten sind, muß man sie als  $\gamma$ - oder  $\tau\text{CH}_2$  ansehen, die bei der Gruppierung  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$  auftritt.

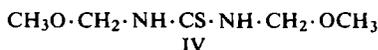
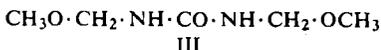
Tab. 1. Schwingungszuordnung für Monomethylolharnstoff-methyläther (I) und Monomethylolthioharnstoff-methyläther (II)

	I	II		I	II
$\nu\text{C}=\text{O}$	1672	—		1175	1120
$\delta\text{NH}_2$	1631	1645		1110	—
$\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$	1550	1528	$\rho\text{NH}_2$ und	1060	1050
$\delta\text{CH}_2$	1449	1460	$\nu$ Gerüst	940	975
$\delta\text{CH}_3$	1400	1390		903	890
$\delta\text{NH}$	1349	1380	$\gamma\text{C}=\text{O}$	786	—
$\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-I}$	—	1320	$\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-II}$	—	780 ?
$\gamma\text{CH}_2$	1312	1295			
$\tau\text{CH}_2$	1289	1245 ?			
$\rho\text{OCH}_3$	1205	1200			

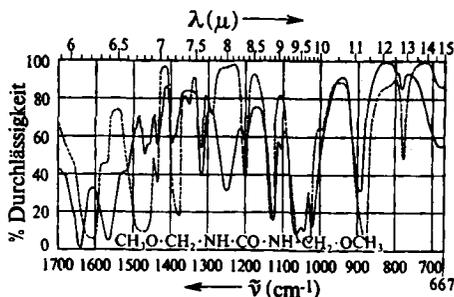
Bei II ist die Zuordnung nicht in allen Fällen zweifelsfrei, da die Erwartungsbereiche der einzelnen Schwingungsformen sich stärker überschneiden und bei den Thioharnstoffderivaten die Banden stärker variieren als bei den Harnstoffderivaten<sup>2,3)</sup>.

<sup>5)</sup> Vgl. u. a. H. J. BECHER, Z. physik. Chem. N. F. 2, 276 [1954].

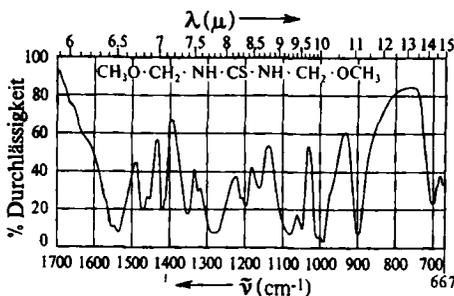
2. DIMETHYLOLHARNSTOFF-DIMETHYLÄTHER (III) UND DIMETHYLOLTHIOHARNSTOFF-DIMETHYLÄTHER (IV)



Die IR-Spektren von III und IV im Frequenzbereich von  $667\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  sind in Abbild. 3 und 4 wiedergegeben. Von  $1700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  zeigen beide Spektren zu-



Abbild. 3  
Infrarotspektrum von  
Dimethylolharnstoff-  
dimethyläther (III)  
vor (—) und  
nach (---) der  
Deuterierung am Stickstoff



Abbild. 4  
Infrarotspektrum von  
Dimethylolthioharnstoff-  
dimethyläther (IV)

sätzlich nur die  $\nu\text{NH}$  bei  $3330$  und  $\nu\text{CH}$  bei  $2825\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$ . III wurde durch wiederholte Umkristallisation aus  $\text{D}_2\text{O}$  am Stickstoff deuteriert. Das IR-Spektrum der deuterierten Form ist in Abbild. 3 gestrichelt eingezeichnet. Im Frequenzbereich oberhalb  $1700\text{ cm}^{-1}$  trat die  $\nu\text{NH}$  bei  $3330$  nach der Deuterierung fast ganz zurück, während eine  $\nu\text{ND}$  bei  $2353/2445\text{ cm}^{-1}$  neu gefunden wurde.

Die Zuordnung wurde wiederum im Anschluß an die Spektren des Dimethylolharnstoffs bzw. -thioharnstoffs vorgenommen. Sie geht aus Tab. 2 hervor. Die durch die Deuterierung von III bewirkten spektralen Veränderungen stehen mit dieser

Tab. 2. Schwingungszuordnung für Dimethylolharnstoff-dimethyläther (III) und Dimethylolthioharnstoff-dimethyläther (IV)

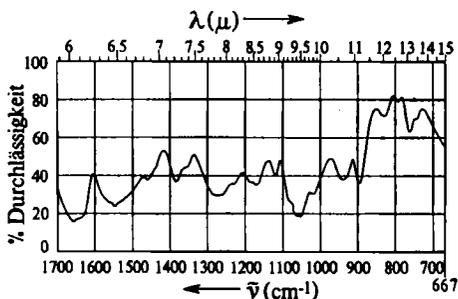
	III	IV		III	IV
$\nu\text{C}=\text{O}$	1640	—	$\nu$ Gerüst	1131	1160
$\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$	1565	1540		1111	1080
$\delta\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$	1465	1463		1065	1050
	1434	1443		1045	—
$\gamma\text{CH}_2, \tau\text{CH}_2$	1401	1412		895	897
	1323	1320	$\gamma\text{C}=\text{O}$	785	—
$\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-I}$	—	1349	$\nu_{\text{s}}\text{SCN}_2\text{-II}$	—	700
$\delta\text{NH}$	1251	1280			
$\gamma\text{OCH}_3$	1202	1200			

Zuordnung im Einklang. So fallen  $\nu_{\text{CO}}$  und  $\nu_{\text{asCN}_2}$  nach der Deuterierung am N wie beim Dimethylolharnstoff um  $40\text{--}60\text{ cm}^{-1}$  ab. Stärker wird die  $\delta_{\text{NH}}$  des symmetrisch disubstituierten Harnstoffs bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Dagegen wird die Bande bei  $1323\text{ cm}^{-1}$  in Abbild. 3 durch die Deuterierung nicht beeinflusst. Da in ihrem Frequenzbereich keine Gerüstschwingungen zu erwarten sind, muß man sie einer  $\gamma$ - oder  $\tau_{\text{CH}_2}$  zuordnen.

### 3. THERMISCHE KONDENSATION DES DIMETHYLOLHARNSTOFF-DIMETHYLÄTHERS

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spalten alkylverätherte Methylolharnstoffe Alkohol ab. Hiermit muß eine Molekülvergrößerung verbunden sein, da die Ausbildung einer  $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung bei der Alkoholabspaltung nicht wahrscheinlich ist. Die genannte thermische Alkoholabspaltung ist neben dem Einfluß saurer Härter für die Aushärtung alkoholmodifizierter Harnstoff-Formaldehyd-Harze verantwortlich. Bei Abwesenheit von Wasser kann die OR-Gruppe eines alkylverätherten Dimethylolharnstoffs nur mit den NH-Gruppen Alkohol bilden. Das entstehende Produkt muß daher trisubstituierte Harnstoffgruppen enthalten.

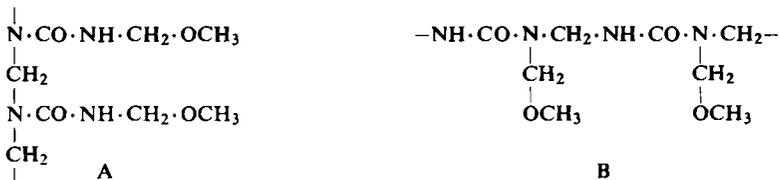
Durch thermischen Abbau von Dimethylolharnstoff-dimethyläther im Vakuum haben wir ein derartiges Kondensationsprodukt dargestellt. Der abgespaltene Methylalkohol wurde aufgefangen. Nach Abspaltung von 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  je Mol. Dimethylolharnstoff-dimethyläther erstarrte der Rückstand beim Abkühlen glasig. Er war etwas hygroskopisch. Dadurch wurden analytisch für C und N etwas kleinere Werte gefunden als man für das aus der Versuchsbilanz folgende Produkt  $(-\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3)_x$  berechnet. Das IR-Spektrum dieses Kondensationsproduktes ist in Abbild. 5 wiedergegeben. Ein Vergleich mit den Spektren



Abbild. 5  
Infrarotspektrum des  
thermischen Abbauproduktes  
von Dimethylolharnstoff-  
dimethyläther nach Abspaltung  
von 1 Mol. Methanol

der Mono- und Dimethylolharnstoff-methyläther in Abbild. 1 und 3 zeigt, daß das Kondensationsprodukt gegenüber den Vergleichsverbindungen eine merkwürdige Zwischenstellung einnimmt, da es Banden hat, die nur beim Monomethylolharnstoff-methyläther auftreten, und solche, die man nur beim Dimethylolharnstoff-dimethyläther findet. Außerdem tritt in Abbild. 5 eine neue Bande bei  $835\text{ cm}^{-1}$  auf, die in den Vergleichsspektren fehlt. Wie wir schon früher zeigten, ist in diesem Frequenzbereich für die Gruppe  $-\text{CO}-\text{NC}_2$  eine Valenzschwingung der Bindungen am Stickstoff zu erwarten<sup>3)</sup>. Das Auftreten der Bande bei  $835\text{ cm}^{-1}$  im Kondensationsprodukt  $(-\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3)_x$  steht demnach mit der erwarteten Ausbildung trisubstituierter Harnstoffgruppen in völliger Übereinstimmung.

Bei einheitlichem Reaktionsverlauf könnte die intermolekulare Alkoholabspaltung zu den folgenden Strukturen führen:



Eine spektroskopische Unterscheidung zwischen beiden Bauprinzipien erscheint uns zur Zeit nicht möglich.

Wir hatten bereits in früheren Untersuchungen an Kondensationsprodukten, die nur aus Harnstoff und Formaldehyd aufgebaut waren, eine schwache bis mittlere Bande bei  $840 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, wenn das Mol.-Verhältnis Harnstoff: Formaldehyd sich dem Wert 2 näherte<sup>2)</sup>. Diese Bande hatten wir als Valenzschwingung einer Methylenätherbrücke angesehen, ohne aber die spektralen Verhältnisse näher zu diskutieren. Nach den hier vorliegenden Untersuchungen am  $(-\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3)_x$  spricht alles dafür, die Bande bei  $840 \text{ cm}^{-1}$  auch in den reinen Harnstoff-Formaldehyd-Produkten auf Verzweigungen mit trisubstituiertem Harnstoff zurückzuführen. Das IR-Spektrum eines technischen Kondensationsproduktes aus Harnstoff und Formaldehyd (Kaurit W Pulver der BASF), das wir zu Vergleichszwecken aufgenommen haben, zeigte im Frequenzbereich von  $700-1700 \text{ cm}^{-1}$  Banden bei 780, 835, 1005, 1108, 1175, 1258, 1385, 1460, 1550 und  $1642 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Banden treten mit nur geringen Verschiebungen auch im Spektrum des  $(-\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3)_x$  auf, wobei das letztere noch einige zusätzliche, auf die  $\text{OCH}_3$ -Gruppen zurückzuführende Banden besitzt. Wegen dieser spektralen Ähnlichkeit dürfte in beiden Substanzen das Bauprinzip eines Gerüsts aus verzweigten Methylenpolyharnstoffen mit trisubstituierten Harnstoffgruppen vorliegen.

Die vorstehende Arbeit wurde durch den Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor J. GOUBEAU, mit Institutsmitteln unterstützt, wofür wir zu großem Dank verpflichtet sind. Die IR-Spektren wurden mit einem Leihgerät der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT aufgenommen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Monomethylolharnstoff-methyläther (I)* und *Dimethylolharnstoff-dimethyläther (III)* wurden nach der Vorschrift von H. KADOWAKI<sup>4)</sup> durch vorsichtiges Lösen der entsprechenden Methylolharnstoffe in Methanol, Ansäuern mit etwas HCl, rasche anschließende Neutralisation mit Silbercarbonat und Klarfiltration der Lösungen gewonnen. Diese wurden bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und die abgeschiedenen Methylolharnstoff-methyläther aus Methanol umkristallisiert. *Monomethylolharnstoff-methyläther (I)* Schmp. 91°. *Dimethylolharnstoff-dimethyläther (III)* Schmp. 101.5°.

Durch Übertragen dieses Arbeitsverfahrens auf Mono- und Dimethylolthioharnstoff wurden die Methylolthioharnstoff-methyläther hergestellt und ebenfalls aus Methanol umkristallisiert. *Monomethylolthioharnstoff-methyläther (II)*: Schmp. 142.5°.

$C_3H_8N_2OS$  (120.2) Ber. C 30.00 H 6.71 N 23.40 S 26.60  
Gef. C 29.87 H 6.58 N 23.89 S 26.31

*Dimethylolthioharnstoff-dimethyläther (IV)*: Schmp. 92°.

$C_5H_{12}N_2O_2S$  (164.2) Ber. C 36.58 H 7.37 N 17.08 S 19.48  
Gef. C 36.66 H 7.12 N 16.99 S 19.65

Zum *thermischen Abbau des Dimethylolharnstoff-dimethyläthers* wurden 5.0 g dieser Verbindung in einem 100-ccm-Kolben mit Destillieraufsatz und anschließender auf  $-78^\circ$  gekühlter Vorlagefalle 1 Stde. auf  $130^\circ$  erhitzt. Dann wurde der Kolben abgekühlt und mit einer Wasserstrahlpumpe so evakuiert, daß der abgespaltene Alkohol in der Vorlagefalle kondensiert wurde. Das Kondensat in der Falle war nach seinem IR-Spektrum reiner Methylalkohol. Die Auswaage des Kolbens mit dem Rückstand ergab 0.3033 g Gewichtsverlust, entsprechend einer Abspaltung von 0.28 Mol.  $CH_3OH$  je Mol. Ausgangssubstanz. Das Erhitzen wurde unter gleichen Bedingungen noch 2 mal wiederholt. Danach betrug die aus dem Gewichtsverlust bestimmte Methanolabspaltung 1.06 Mol. je Mol. Dimethylolharnstoff-dimethyläther.

Analyse des Rückstands:

$C_4H_8N_2O_2$  (116.1) Ber. C 41.35 H 6.94 N 24.15 Gef. C 39.70 H 7.07 N 23.27

Die IR-Spektren wurden an Preßlingen der festen Substanzen in KBr mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 aufgenommen. Nur der durch mehrfaches Umkristallisieren aus  $D_2O$  deuterierte Dimethylolharnstoff-dimethyläther wurde als Verreibung in Nujol und Fluorolube spektroskopiert, da bei einer Verpressung in KBr ein Rücktausch H gegen D unvermeidbar ist.