

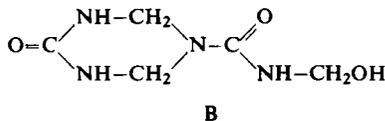
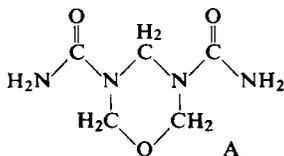
HERMANN J. BECHER und FRITZ GRIFFEL

**Über die Konstitution der durch alkalische oder thermische
Kondensation von Dimethylolharnstoff entstehenden Produkte.
Infrarotspektren einiger Verbindungen vom Urontyp¹⁾**

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

Die beim Erhitzen von reinem Dimethylolharnstoff und die bei der alkalischen Kondensation von Dimethylolharnstoff oder Harnstoff mit 2 Moll. Formaldehyd entstehenden schwerlöslichen Produkte müssen ihren Infrarotspektren nach trotz wechselnder Zusammensetzung ähnlich aufgebaut sein. Eine cyclische Struktur wird durch einen Vergleich mit den Infrarotspektren einiger Verbindungen vom Urontyp unwahrscheinlich gemacht. Zusammensetzung und Spektren der untersuchten Stoffe sprechen am ehesten für Strukturen mit Methylenätherbrücken.

Beim Erhitzen von reinem Dimethylolharnstoff auf Temperaturen dicht über seinen Schmelzpunkt wird je Mol. Dimethylolharnstoff 1 Mol. H₂O und 0.5 Mol. CH₂O abgespalten²⁾. Für das entstehende Produkt schlug G. WALTER die cyclische Konstitution A vor³⁾. Auch die cyclische Struktur B, die von H. STAUDINGER und Mitarbb. bei Methylenharnstoffen diskutiert wurde⁴⁾, wäre denkbar.



Durch eine infrarotspektroskopische Untersuchung hofften wir im Anschluß an unsere vorhergehenden Arbeiten über die IR-Spektren von Harnstoff-Formaldehyd-Verbindungen^{5,6)}, etwas über dieses Konstitutionsproblem erfahren zu können.

Bei der Darstellung des von DIXON beschriebenen Produkts²⁾ beobachteten wir, daß die Menge an H₂O und CH₂O, die beim Erhitzen von Dimethylolharnstoff abgespalten wird, von den Versuchsbedingungen abhängt. Heizt man diese Verbindung langsam im Trockenschrank auf 125°, so wird innerhalb von 2 Stdn. je Mol. Dimethylolharnstoff 0.5 Mol. H₂O und 0.5 Mol. CH₂O abgegeben, also 0.5 Mol. H₂O weniger als nach DIXON²⁾. Eine weitere Wasserabspaltung ist ohne gleichzeitige Zersetzungs-

¹⁾ Die Untersuchung der Urone bildet einen Teil der Dissertat. F. GRIFFEL, Technische Hochschule Stuttgart 1957.

²⁾ J. DIXON, J. chem. Soc. [London] 113, 238 [1918].

³⁾ G. WALTER und M. GEWING, Kolloid-Beih. 34, 163 [1931].

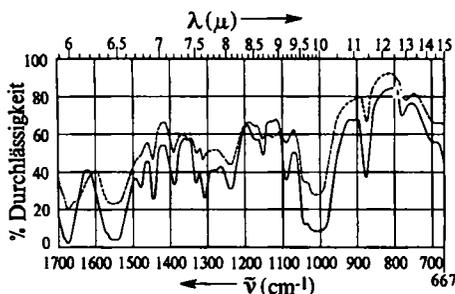
⁴⁾ H. STAUDINGER, H. KRÄSSIG und G. WELZEL, Makromolekulare Chem. 20, 8 [1956].

⁵⁾ H. J. BECHER, Chem. Ber. 89, 1593, 1951 [1956].

⁶⁾ H. J. BECHER und F. GRIFFEL, Chem. Ber. 91, 691, 700, 2025 [1958].

erscheinungen nicht möglich. Der Versuchsverlauf entspricht aber den Angaben von Dixon, wenn man Dimethylolharnstoff rasch aufheizt, bis die Masse schmilzt und wenn die Hauptzersetzungsreaktion dann in der Schmelze erfolgt. Erhitzt man Dimethylolharnstoff im Vakuum auf 95° , also beträchtlich unter seinen Schmelzpunkt, so wird zunächst praktisch überhaupt kein H_2O , sondern nur CH_2O abgegeben, und zwar bei unseren Versuchen bis zu 0.65 Mol. CH_2O je Mol. Bei längerem Erhitzen entweicht auch H_2O , und zwar etwa 0.65 Mol. je Mol. Dimethylolharnstoff.

Beim Erhitzen von Dimethylolharnstoff im Trockenschrank auf 125° , wobei je 0.5 Mol. H_2O und CH_2O abgespalten worden waren, entstand ein festes, sprödes Produkt mit dem in Abbild. 1 punktiert wiedergegebenen Infrarotspektrum. Praktisch das gleiche Spektrum zeigte auch der im Vakuum erhitzte Dimethylolharnstoff nach Abspaltung von 0.67 H_2O und 0.65 CH_2O bzw. das entsprechend den Angaben von Dixon gewonnene Produkt mit einer Abspaltung von 1.0 H_2O und 0.5 CH_2O . Da somit trotz wechselnder Zusammensetzung die IR-Spektren der genannten Produkte praktisch unverändert bleiben, müssen die beobachteten Banden auf gleichartige strukturelle Baueinheiten zurückzuführen sein, die zu Molekülen wechselnder Größe und Zusammensetzung verbunden sind. Das dem Strukturvorschlag von WALTER³⁾ zugrunde liegende Ringsystem ist als solches Bauprinzip nicht geeignet. Es enthält 2 *N,N*-disubstituierte Harnstoffreste, müßte also in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum des *N,N*-Dimethylharnstoffs⁷⁾ eine Schwingung der Gruppe $\text{>C}-\text{NC}_2$ bei ~ 830 , eine erniedrigte $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ bei ~ 1500 und eine δNH_2 bei $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ besitzen. Alle drei Erwartungen treffen auf das beobachtete Spektrum nicht zu. Auch der Strukturvorschlag B enthält eine *N,N*-disubstituierte Harnstoffgruppe und ist aus ähnlichen Gründen wie A nicht haltbar. Bei unseren weiteren Untersuchungen fanden wir nun, daß die bei alkalischer Weiterkondensation von Dimethylolharnstoff oder von Harnstoff mit 2 Moll. Formaldehyd anfallenden Produkte fast das gleiche IR-Spektrum wie die beim Erhitzen von Dimethylolharnstoff anfallenden Verbindungen zeigen. Die analytische Zusammensetzung dieser Produkte entspricht im allgemeinen einem Verhältnis von Harnstoff zu Formaldehyd wie 1:2; dieses kann aber auch etwas kleiner sein, ohne daß spektroskopische Veränderungen festzustellen sind. Auch der Sauerstoffgehalt der Produkte schwankt etwas. Versuche, durch Umkristallisieren aus heißem Wasser eine einheitliche Verbindung zu erhalten, miß-



Abbild. 1. Infrarotspektrum eines stark alkalisch kondensierten Harnstoff-Formaldehyd-Produktes mit einem Mol.-Verhältnis Harnstoff:Formaldehyd $\sim 1:2$ (—) und von Dimethylolharnstoff nach Abspaltung von 0.5 Mol. H_2O und 0.5 Mol. CH_2O (- - - -)

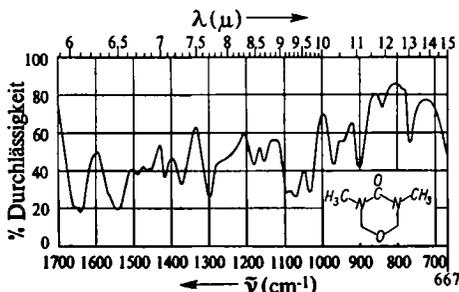
⁷⁾ Das IR-Spektrum dieser Verbindung stellte uns Herr Prof. MECKE, Freiburg, zur Verfügung.

langen, da hierbei offensichtlich eine teilweise Hydrolyse eintrat. In konz. LiCl- oder $Mg(ClO_4)_2$ -Lösung konnte das Produkt schon bei mäßigem Erwärmen gelöst werden. Doch schied sich auch hier beim Abkühlen nur ein amorpher Niederschlag etwas schwankender analytischer Zusammensetzung ab. Das Verhältnis Harnstoff: Formaldehyd in diesen umgefällten Produkten lag stets etwas unter dem Wert 1:2. Bei allen so erhaltenen Substanzen wurde dasselbe IR-Spektrum beobachtet, das in Abbild. 1 mit eingezeichnet ist.

An den in Abbild. 1 wiedergegebenen Infrarotspektren erschien uns die Erhöhung der C=O-Frequenz gegenüber den vorher von uns untersuchten Harnstoff-Formaldehyd-Produkten bemerkenswert. Solche Erhöhungen werden häufig beobachtet, wenn die C=O-Bindung in einem fünf- oder sechsgliedrigen Ringsystem eingegliedert ist, vorausgesetzt daß die Erhöhung nicht durch einen frequenzerniedrigenden mesomeren oder induktiven Effekt überkompensiert wird⁸⁾. Da ferner die Banden bei 1550 und 1245 cm^{-1} in Abbild. 1 für *N,N'*-disubstituierte Harnstoffgruppen sprechen, erwogen wir als mögliche Struktur für den alkalisch oder thermisch weiterkonden-

sierten Dimethylolharnstoff den Ring $OC \begin{array}{c} \diagup NH-CH_2 \\ \diagdown NH-CH_2 \end{array} O$. Die schwankenden analytischen Werte und vor allem der häufig geringere CH_2O -Gehalt könnten damit erklärt werden, daß dieses Produkt infolge hydrolytischer Empfindlichkeit aus wäßriger Lösung stets mit Methylenharnstoffen verunreinigt anfällt. In der Tat werden ja auch in dem punktierten Spektrum der Abbild. 1, dessen Substanz aus Harnstoff und Formaldehyd im angenäherten Mol.-Verhältnis 1:1.5 aufgebaut ist, mittelschwache Banden bei 1130 und 1350 cm^{-1} beobachtet, wo die Methylenpolyharnstoffe Banden besitzen.

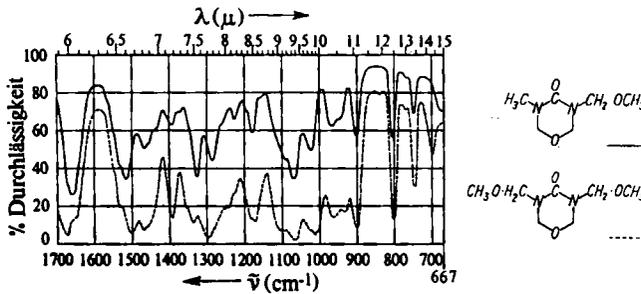
Die oben angegebene Ringstruktur liegt in den von H. KADOWAKI erstmals dargestellten Uronen vor⁹⁾. Von diesen wurden die Derivate *N,N'*-Dimethyl-uron (I), *N,N'*-Dimethylol-uron-dimethyläther (II) und *N*-Methyl-*N'*-methylol-uron-methyläther (III) als reine Verbindungen beschrieben. Wir haben diese Verbindungen hergestellt und spektroskopiert, um Beziehungen zu den in Abbild. 1 wiedergegebenen Spektren aufzufinden. Ihre Spektren sind in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegeben.



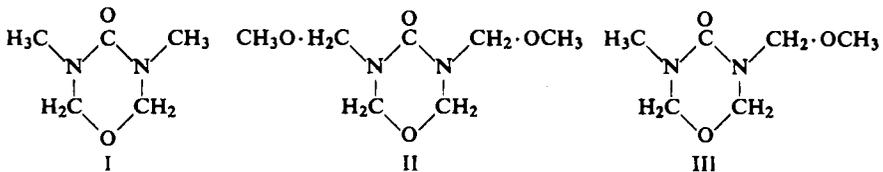
Abbild. 2. Infrarotspektrum von *N,N'*-Dimethyl-uron (I)

⁸⁾ Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Bd. 9 VI im Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.

⁹⁾ Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 [1936].



Abbild. 3. Infrarotspektrum von *N*-Methyl-*N'*-methylol-uron-methyläther (III) (—) und *N,N'*-Dimethylol-uron-dimethyläther (II) (-----)



Die im Frequenzbereich von $650-1700\text{ cm}^{-1}$ gefundenen Banden sind in der Tab. aufgeführt. Eine angenäherte Zuordnung ist mit angegeben.

Infrarotbanden des *N,N'*-Dimethyl-urons (I), *N,N'*-Dimethylol-uron-dimethyläthers (II) und *N*-Methyl-*N'*-methylol-uron-methyläthers (III) im Bereich von $650-1700\text{ cm}^{-1}$

I	II	III	
656 (m)	700 (m)	666 (m)	
768 (m)	750 (m)	750 (m)	$\gamma\text{C}=\text{O}?$
790 (s)			
844 (ms)	800 (mst)	804 (mst)	} ν Gerüst und ρCH_2
900 (m)	900 (mst)	902 (mst)	
945 (m)	927 (sch)	946 (sch)	
969 (m)	962 (mst)	963 (m)	
1030 (st)	1010 (mst)	1019 (mst)	
1069 (st)	1068 (st)	1068 (st)	
1089 (st)	1103 (sch)	1087 (sch)	} ρOCH_3
1149 (m)	1146 (sch)		
1176 (m)	1164 (mst)	1174 (m)	
	1210 (sch)	1193 (sch)	} τCH_2 γCH_2
	1235 (ms)	1222 (m)	
1295 (st)	1290 (st)	1283 (mst)	} δCH_2 δCH_3
	1329 (m)	1321 (st)	
	1344 (sch)		} $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ νCO
1366 (mst)	1383 (mst)	1388 (m)	
1409 (m)	1421 (sch)		
1455 (m)	1460 (st)	1452 (mst)	
1485 (m)			
1546 (st)	1499 (st)	1508 (st)	
1635 (st)	1670 (st)	1657 (st)	

νCO und $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ variieren in den Spektren ziemlich. Erstere sollte durch den Effekt der Ringsubstitution erhöht sein, letztere dagegen erniedrigt, weil keine Kopplung mit einer

δ NH mehr möglich ist. Im Spektrum von II sind diese beiden Effekte gut ausgeprägt. Bei I und III wirkt sich die Methylierung am Stickstoff in entgegengesetzter Richtung aus.

Die methylverätherte Methylolgruppe ist in den Spektren von II und III für die Banden bei 1200 und 1320 cm^{-1} verantwortlich, die auch beim Dimethylolharnstoff-dimethyläther auftreten. — Allen drei Spektren ist eine Bande bei 1290 cm^{-1} gemeinsam, die für den Uronring typisch zu sein scheint.

Der Bereich der Gerüstschwingungen reicht bis $\sim 800 \text{cm}^{-1}$, wie infolge der Trisubstitution am Stickstoff zu erwarten war. Nach höheren Frequenzwerten hin wird dieser Bereich, ν CO und $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ ausgenommen, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an kettenförmigen Harnstoff-Formaldehyd-Produkten wahrscheinlich durch die Banden bei 1170 cm^{-1} begrenzt. In diesem Bereich beobachtet man im Spektrum von I 9 Banden. Da von ihnen die bei 1149 cm^{-1} zu einer „rocking“-Schwingung der NCH_3 -Gruppe gehören kann, wie aus einem Vergleich mit dem Spektrum des *N,N'*-Dimethylharnstoffs hervorgeht⁷⁾, bleiben 8 Banden als Valenzschwingungen des Gerüsts übrig. Die Abzählung der Frequenzen zeigt aber, daß für I unter Ausschließung von ν CO und $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ nur 7 ν -Gerüst möglich sind. Eventuell gehört die überzählige Bande zu einer ρ - CH_2 -Schwingungsform, die bei cyclischen Verbindungen mit mehreren Methylengruppen bei $\sim 1000 \text{cm}^{-1}$ liegen können (vgl. z. B. Cyclohexan oder Trioxan)

Im Anschluß an diese Zuordnungen kann man für den Uronring allgemein eine größere Bandenzahl im Bereich von 800–1000 cm^{-1} sowie eine starke Bande bei 1290 cm^{-1} erwarten. Beides trifft aber auf die in Abbild. 1 wiedergegebenen Spektren des thermisch oder alkalisch weiterkondensierten Dimethylolharnstoffs nicht zu. Die spektralen Unterschiede gegenüber den Verbindungen mit Uronstruktur sind zu groß, um die Annahme zu rechtfertigen, der Uronring liege auch in ihnen vor. Darüber hinaus ist auf folgendes hinzuweisen: Bei den Spektren der Abbild. 1 beginnt der Bereich der Gerüstvalenzschwingungen erst bei 878 cm^{-1} statt wie in den Uronen der Tab. bei 800. Dieser Unterschied wäre verständlich, wenn die beiden Stickstoffatome des Uronrings in den zu Abbild. 1 gehörenden Substanzen noch mit Wasserstoff substituiert wären. Dann müßten diese aber wesentlich besser in H_2O löslich sein, als der Beobachtung entspricht. Somit kann man auch den Uronring als Strukturprinzip des alkalisch oder thermisch weiterkondensierten Dimethylolharnstoffs weitgehend ausschließen, ebenso wie die beiden zu Anfang dieser Arbeit aufgeführten Ringstrukturen. Da andererseits die Spektren der Abbild. 1 beträchtlich verschieden sind von denjenigen der Methylenpolyharnstoffe und der Methylolmethylolpolyharnstoffe⁵⁾, kann man als Bauprinzip für die der Abbild. 1 zugrunde liegenden Produkte versuchsweise eine Verknüpfung der Harnstoffgruppen über Methylenätherbrücken annehmen und die Verträglichkeit der spektroskopischen Beobachtung mit diesem Modell prüfen. Auf Grund von Spaltungsreaktionen haben bereits G. ZIGUNER und Mitarbb. vor einigen Jahren derartige, von ihnen Carbamidomethylätherbrücken genannte Strukturen wahrscheinlich gemacht¹⁰⁾.

Um die Banden des ausgezogenen Spektrums in Abbildung 1 einer Kette ($-\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2-$)_x einigermaßen sicher zuordnen zu können, haben wir ein derartiges Produkt durch Umfällen aus D_2O am Stickstoffatom deuteriert. Obwohl die Deuterierung unvollständig war, da die Umfällung nur einmal möglich war und sich bei ihrer Wiederholung das Produkt zersetzte, konnten doch folgende

¹⁰⁾ G. ZIGUNER, W. KNIERZINGER und K. VOGLAR, Mh. Chem. 82, 847 [1951].

spektroskopische Veränderungen festgestellt werden: ν_{CO} und ν_{asCN_2} bei 1678 und 1550 cm^{-1} fallen als Folge der Deuterierung mäßig ab. Die Banden von $1480\text{--}1310 \text{ cm}^{-1}$ ändern sich nur wenig in ihrer Intensität, nicht dagegen in ihrer Frequenzlage. Dagegen verschwindet die Bande bei 1245 cm^{-1} ganz bzw. rückt in den tieferen Bereich der Gerüstschwingungen. Diese Veränderungen stimmen gut mit denen überein, die wir in unseren früheren Untersuchungen an symmetrisch disubstituierten Harnstoffderivaten als Folge einer Deuterierung am Stickstoff beobachteten^{5,6)}. Man kann daraufhin die im Spektrum der Abbild. 1 beobachteten Banden wie folgt zuordnen:

ν_{CO}	ν -Gerüst	δNH	τ - und γCH_2	δCH_2	ν_{asCN_2}	ν_{CO}
784	878, 1010, 1092, 1161	1245	1312, 1330, 1390	1450, 1480	1550	1678

Das gestrichelte Spektrum der Abbild. 1 enthält zusätzliche Banden bei 1130 und 1350 cm^{-1} . Da in den hierzu gehörenden Produkten das Verhältnis Harnstoff: Formaldehyd bei 1:1.5 liegt, sind offenbar Methylenbrücken neben den Methylenätherbrücken vorhanden, so daß diese Verbindungen einen Übergang zu den Methylenpolyharnstoffen bilden, die ja auch Banden bei 1130 und 1350 cm^{-1} besitzen.

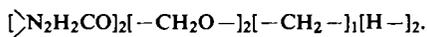
Aus diesen infrarotspektroskopischen Untersuchungen folgt demnach, daß die Produkte einer thermischen oder alkalischen Weiterkondensation von Dimethylolharnstoff bzw. einer unmittelbaren stark alkalischen Reaktion von Harnstoff mit 2 Moll. Formaldehyd im wesentlichen aus über Methylenätherbrücken verknüpften Harnstoffgruppen bestehen. Die Zusammensetzung dieser Produkte kann ziemlich schwanken. Bei Harnstoff-Formaldehyd-Verhältnissen wie 1:1.5 lassen sich spektroskopisch auch Methylenbrücken nachweisen.

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden mit einem Leihgerät der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT ausgeführt. Für die Unterstützung der Arbeit mit Mitteln des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart sind wir Herrn Professor GOUBEAU zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Erhitzungsprodukte aus Dimethylolharnstoff

a) *Bei 125°*: 2.00 g Dimethylolharnstoff wurden im Trockenschrank 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Dabei trat ein Gewichtsverlust von 0.40 g auf. Die Analyse des Erhitzungsprodukts ergab 29.4% N und 47.2% CH_2O . (Zur Bestimmung des CH_2O -Wertes wurde das Produkt durch Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung völlig hydrolysiert⁵⁾.) Bei einer Abspaltung von 0.5 Mol. H_2O und 0.5 Mol. CH_2O je Mol. Dimethylolharnstoff ergeben sich für das Reaktionsprodukt folgende theoret. Analysenzahlen: 29.16% N und 46.8% CH_2O . Der theoret. Gewichtsverlust für 2.00 g Dimethylolharnstoff würde 0.40 g betragen. Demnach entspricht das Erhitzungsprodukt etwa der Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ bzw.



b) *Bei 95° i. Hochvak.*: 1.00 g Dimethylolharnstoff wurde i. Hochvak. 30 Min. auf 95° erhitzt. Dabei ging 0.11 g flüchtige Substanz über, die in einer Falle kondensiert und als CH_2O

identifiziert wurde. Die Analyse des Rückstands ergab: 26.4% N und 43.7% CH₂O. Daraus berechnet sich ein Mol.-Verhältnis Harnstoff:Formaldehyd = 1:1.545. Pro Mol. Dimethylolharnstoff müssen 0.455 Mol. CH₂O abgespalten worden sein, d.h. 0.113 g auf 1.00 g Dimethylolharnstoff. Demnach kann beim vorstehend beschriebenen Erhitzen des Dimethylolharnstoffs nur CH₂O abgegeben worden sein.

Von dem vorstehenden Produkt wurden 0.657 g erneut 60 Min. auf 95° i. Vak. erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug diesmal 0.093 g. Die Analyse des Rückstands ergab 31.2% N und 45.0% CH₂O. Daraus ergibt sich ein Verhältnis Harnstoff:Formaldehyd wie 1:1.35. Nach diesem 2. Erhitzen betrug die Gesamtabspaltung 0.65 Mol. CH₂O und 0.67 Mol. H₂O je Mol. eingesetzter Dimethylolharnstoff.

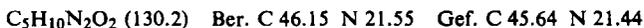
Alkalische Weiterkondensation von Dimethylolharnstoff: 2.0 g Dimethylolharnstoff wurden mit 2 ccm H₂O und 2 ccm 6 n NaOH verrührt. Nach 30 Min. neutralisierten wir mit 1 n HCl gegen Methylorange als Indikator und fügten anschließend etwas NaHCO₃ zu. Der Ansatz wurde mit H₂O auf 50 ccm verdünnt und blieb unter gelegentlichem Umrühren etwa 12 Stdn. stehen. Dann wurde filtriert und der Rückstand nacheinander mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Die Analyse des im Vakuumexsikkator getrockneten Produkts ergab 24.0% N und 51.5% CH₂O. Das entspricht einem Verhältnis Harnstoff:Formaldehyd wie 1:2.02. Für N₂H₄CO·2CH₂O berechnet man 23.33% N und 50.00% CH₂O.

Alkalische Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd: In die erkaltete Lösung von 10 g KOH in 200 ccm Formalinlösung (40 Vol.%) wurden 60 g Harnstoff eingetragen. Der Ansatz erwärmte sich von selbst. Nach 10 Min. begann die Ausscheidung einer weißen Substanz. In den nächsten 6 Stdn. wurde gelegentlich umgerührt. Dann neutralisierten wir den Ansatz mit HCl und machten anschließend mit wenig NaHCO₃ schwach alkalisch. Nach weiteren 6 Stdn. wurde der Niederschlag scharf abgesaugt und nacheinander mit kaltem Wasser, Äthanol und Äther gewaschen sowie bei 50° getrocknet. Analyse: 23.35% N, 50.2% CH₂O. Ber. für N₂H₄CO·2CH₂O 23.33% N, 50.00% CH₂O.

25 g des vorstehenden Produkts wurden in eine 60° heiße Lösung von 100 g LiCl in 200 ccm H₂O eingetragen und unter Umrühren 10 Min. auf 60° gehalten. In dieser Zeit löste sich die Hauptmenge auf. Der ungelöste Rest wurde warm abgesaugt und das Filtrat auf +5° gekühlt. Es schied sich reichlich weißer Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und bei 50° getrocknet wurde. Analyse: 32.60% C, 6.55% H, 26.65% N. Daraus berechnet man ein Verhältnis Harnstoff:Methylen:Wasser wie 1:1.87:1.25. Bei der Umfällung verlor das Produkt demnach Formaldehyd und Wasser.

N,N'-Dimethyl-uron (I): Durch einige Abänderungen der von H. KADOWAKI⁹⁾ gegebenen Vorschrift gelang es nach einigen vergeblichen Versuchen diese Verbindung in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Dazu wurden 88 g *N,N'*-Dimethyl-harnstoff in 90 ccm H₂O gelöst, 5 g Ba(OH)₂ und 240 ccm Formalin (38 Vol.-%) zugegeben und unter Rühren 15 Min. auf 80° erwärmt. Gleichzeitig wurde weiteres Ba(OH)₂ in kleinen Mengen zugefügt. Anschließend ließ man erkalten, neutralisierte durch Einleiten von CO₂ und filtrierte ab. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeengt und der ölige Rückstand in 1.5 l Methanol, das mit 3 ccm konz. Salzsäure angesäuert war, gelöst. Nach 20 Min. wurde mit Ba(OH)₂ neutralisiert und abfiltriert. Nach Absaugen des Alkohols i. Vak. schieden sich weitere anorganische Salze ab, die ebenfalls durch Filtration abgetrennt wurden. Das klare Filtrat mischten wir mit 1 l Methanol, das anschließend i. Vak. wieder abgesaugt wurde, wobei der größte Teil des noch vorhandenen Wassers mit entfernt wurde. Der ölige Rückstand wurde in 750 ccm CHCl₃ gelöst und 2 Tage mit wasserfreiem KHCO₃ getrocknet. Dann wurde erst CHCl₃ abdestilliert und das Rohprodukt selbst bei 4 Torr überdestilliert. Der Vorlauf enthielt niedere Polymere des CH₂O, der Nach-

lauf *N,N'*-Dimethyl-harnstoff, die infrarotspektroskopisch identifiziert wurden. Die Hauptfraktion (I) ging bei 90–95° über und wurde unter den gleichen Bedingungen noch einmal destilliert. Diesmal konnte die Hauptfraktion bei 94° aufgefangen werden. Ausb. 80% d.Th.



N-Methyl-N'-methylol-uron-methyläther (III): Darstellung nach H. KADOWAKI⁹⁾ aus *Methylharnstoff, Formaldehyd und Methanol*. Bei der alkalischen Umsetzung der Komponenten entstand eine braune Lösung, die nach ihrer Neutralisation durch Behandeln mit Aktivkohle entfärbt wurde. Wir extrahierten das mit anorganischen Salzen verunreinigte Rohprodukt mit CHCl_3 und isolierten die reine Verbindung durch Vakuumdestillation. Sdp.₂ 115–120°. Kadowaki fand Sdp._{0,2} 89–90°.



N,N'-Dimethylol-uron-dimethyläther (II): Darstellung aus *Harnstoff, Formaldehyd und Methanol* nach H. KADOWAKI⁹⁾. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp.₂ 111–113° in Übereinstimmung mit Kadowaki.



Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 aufgenommen, die festen Substanzen als Preßlinge in KBr, die flüssigen Verbindungen kapillar zwischen 2 Steinsalzscheiben.

ZAKI EL HEWEHI Über Zucker-mercaptale¹⁾

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
(Eingegangen am 21. März 1958)

Erstmalig gelang es, Thiophenol mit reduzierenden Zuckern unter Bildung von Thioglykosiden und Zucker-mercaptalen umzusetzen. Die Kondensation erfolgte leicht mittels einer konz. salzsauren Lösung von Zinkchlorid. — Zur Darstellung der für die Zucker-mercaptal-Bildung notwendigen Mercaptane wird eine einfache Methode, alkalische Hydrolyse der entsprechenden Thiuroniumsalze, beschrieben. — Die Di-n-hexyl-, Di-n-heptyl-, Dekamethylen- und Bis-[*p*-chlor-benzyl]-mercaptale von D-Galaktose und L-Rhamnose wurden dargestellt.

Die durch Umsetzung von Zuckern mit Alkoholen leicht erfolgende Bildung der Glykoside legte schon früh den Gedanken nahe, ähnliche Derivate der Mercaptane und Thiophenole²⁾ aufzusuchen. In Gegenwart wasserentziehender Mittel, beispielsweise von konz. Salzsäure, von Chlorwasserstoff in Dioxan oder noch wirksamer einer Lösung von frisch geschmolzenem ZnCl_2 in konz. Salzsäure kondensieren sich

¹⁾ Vgl. Z. EL HEWEHI, Chem. Ber. 86, 862 [1953]; dort auch frühere Literatur.

²⁾ E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 673 [1894]; W. T. LAWRENCE, ebenda 29, 547 [1896]; vgl. T. POSNER, ebenda 34, 2643 [1901]; E. HARDEGGER, E. SCHREIER und Z. EL HEWEHI, Helv. chim. Acta 33, 1159 [1950]; H. ZINNER, Chem. Ber. 83, 275 [1950].