

den Zusatz von Indikatoren gestört wird; dafür könnte aber die Reaktion im Magnetfeld wegen der dem System aufgeprägten Bewegung und der Wirkung des Feldes selbst⁴ gewissen Änderungen unterliegen, insofern man das Magnetfeld während des ganzen Ablaufes des Vorganges einwirken läßt.

Außer mit KCl-Lösungen sind — mit ähnlichen Ergebnissen — auch Versuche mit verdünnten Säuren und anderen Salzen ausgeführt worden. Dabei ist zu beachten, daß nicht in allen Fällen die Drehungen der Flüssigkeiten auf Korrosionsströme, die von differentieller Belüftung herrühren, zurückzuführen sind (z. B. bei Kupfersulfat-, Eisenchloridlösungen usw.); dies läßt sich aber stets leicht experimentell durch unterschiedliche Belüftung feststellen.

Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

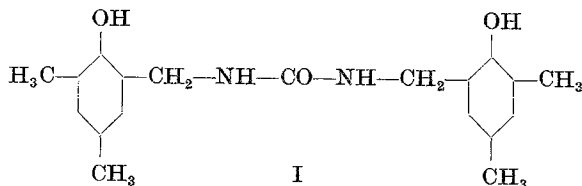
I. kurze Mitteilung: Über die Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate.

Von
G. Zigeuner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

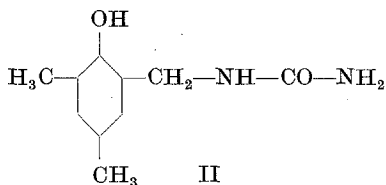
Die Umsetzung von Harnstoff mit 2 Mol Formaldehyd im alkalischen Medium führt nach *A. Einhorn* und *A. Hamburger*¹ bei rechtzeitiger Unterbrechung der Kondensation zum Dimethylolharnstoff, während nach längerer Kondensationsdauer höhermolekulare, schwer lösliche Produkte entstehen. Diese werden durch Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zu dem *N,N'*-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid (I) gespalten. Der Körper I entsteht in Ausbeuten



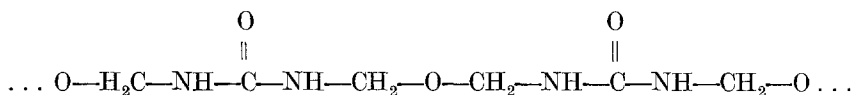
bis zu 90%. Auf Grund dieser Tatsachen kann angenommen werden, daß es sich in dem oben angeführten, höhermolekularen Produkten um

⁴ Vgl. *S. S. Bhatnagar* und *K. N. Mathur*, *Magnetochemistry*, S. 326, London: McMillan & Co. 1935.

¹ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 41, 24 (1908).



Verbindungen handelt, in welchen die Carbamidreste durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind (III). Hierfür spricht, daß die analog



gebauten Bis-acylaminomethyläther durch Einwirkung von Phenolen glatt in die entsprechenden *N*-Oxybenzylacylamine übergeführt werden².

Hingegen gelingt es nicht, Methylen-bis-acylamide mit Phenolen in saurem Medium zu spalten². Hiermit steht scheinbar der im Verlaufe dieser Untersuchungen gemachte Befund im Widerspruch, wonach die Methylenharnstoffe von *H. Kadowaki*³ in Gegenwart von Säuren durch 2,4-Xylenol zu den Verbindungen I und II gekrackt werden. Diese Aufspaltung der Methylenbrücken in den Methylenharnstoffen dürfte in der wechselseitigen Beeinflussung der beiden Stickstoffe der Carbamidreste begründet sein, wodurch die Ablösung der Methylene im Vergleich zu jenen der Methylen-bis-acylamide wesentlich erleichtert wird. Die Umsetzungsprodukte I und II entstehen in Ausbeuten, welche die von *Kadowaki*³ angegebenen Strukturformeln wahrscheinlich machen.

Diese Annahmen sollen durch Untersuchungen an Modellsubstanzen überprüft werden.

² *G. Zigeuner, W. Knierzinger und K. Voglar*, II. Mittlg. der Reihe, unveröffentlicht.

³ *Bull. chem. Soc. Japan* **11**, 248 (1936).