

## Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

II. Mitteilung: Über das Auftreten von Carbamidomethylätherbrücken in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten.

Von

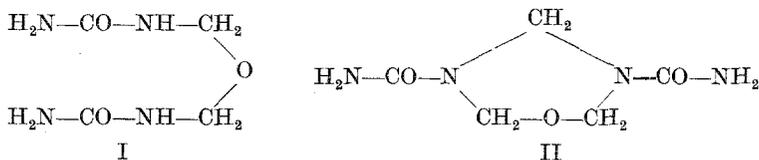
G. Zigeuner, W. Knierzinger und K. Voglar.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka.

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

(Eingelangt am 25. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie A. Zinke<sup>1</sup> und später H. v. Euler<sup>2</sup> und K. Hultsch<sup>3</sup> zeigten, verläuft die Resolhärtung in ihrer Primärstufe über die Ausbildung von Dibenzylätherketten. Ein weiteres Auftreten solcher Ätherbrücken wurde von G. Zigeuner und E. Ziegler<sup>4, 5</sup> sowie R. Wegler<sup>6</sup> bei Behandlung von Phenolalkoholen mit Säuren bzw. Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd im sauren Medium beobachtet.



Über analoge Vorgänge bei Weiterreaktion der bei alkalischer Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation primär auftretenden Methylolharnstoffe liegen keine experimentellen Beweise vor. G. Walter<sup>7</sup> nimmt zwar die

<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellung: A. Zinke und E. Ziegler, Wien. Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

<sup>2</sup> Z. B. Ark. Kem., Mineral Geol., Ser. B **14**, 30 (1941).

<sup>3</sup> J. prakt. Chem., N. F. **158**, 275 (1941).

<sup>4</sup> Mh. Chem. **79**, 100 (1948).

<sup>5</sup> E. Ziegler, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

<sup>6</sup> Angew. Chem. **60**, 88 (1948).

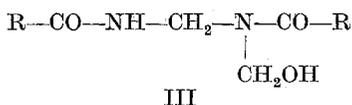
<sup>7</sup> Trans. Faraday Soc. **32**, 377 (1936).

Bildung der Verbindungen I und II an; es gelang ihm jedoch nicht, seine Annahmen experimentell zu begründen.

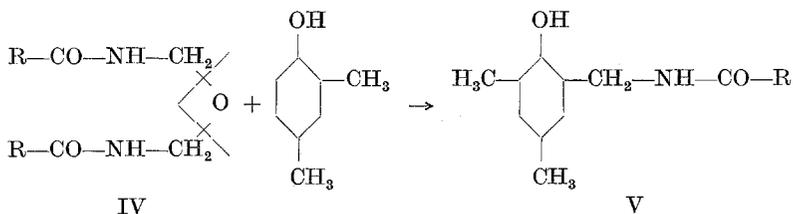
Nach unseren Feststellungen treten sowohl bei Kondensation des Harnstoffes mit Formaldehyd im alkalischen Medium, als auch bei Veränderung des Dimethylolharnstoffes in Alkalien bzw. Säuren Carbamidomethyläther auf, deren Existenz durch Spaltung der erhaltenen Kondensationsprodukte durch 2,4-Xylenol im sauren Medium zu den Oxybenzylcarbamiden XV und XVI erwiesen wurde.

Zur Erhärtung dieser Aussagen wurde eine Reihe von Modellversuchen unternommen, wobei zunächst das Verhalten des N-Methylolisovaleramides und dann die Reaktivität der Methylolverbindungen von N-monosubstituierten Harnstoffen näher studiert wurde.

Über die Chemie der Methylolsäureamide liegen bereits Arbeiten von A. Einhorn<sup>8, 9</sup> vor, welcher den bei Reaktion verschiedener Methylolsäureamide mit Benzoylchlorid in Alkali anfallenden Produkten die Formel von Methylolmethylverbindungen III zuordnete. Wir haben



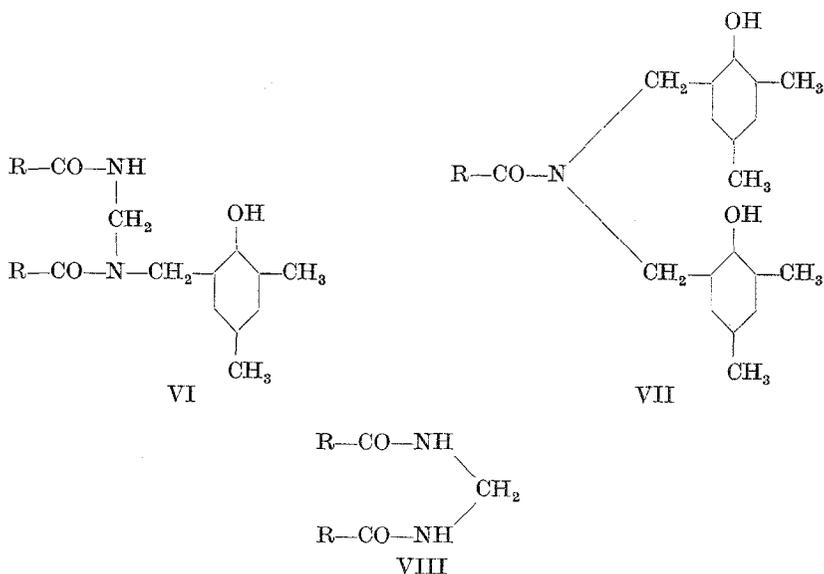
die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das N-Methylolisovaleramid untersucht und festgestellt, daß das hier entstehende Produkt durch 2,4-Dimethylphenol in 2 Mole Oxybenzylacylamid V gespalten wird, wodurch für das eben erwähnte Umwandlungsprodukt IV der Beweis der Ätherstruktur IV gegeben erscheint. Bei Vorhandensein der Methylol-



methylenverknüpfung III müßte entweder das Oxybenzylmethylendisacylamid VI oder das Bis(oxybenzyl)-acylamid VII entstehen, deren Existenz nicht nachgewiesen werden konnte. Eine Spaltung der Methylolmethylverbindungen III in 2 Mole Oxybenzylacylamid V ist unwahrscheinlich, da die Methylenbrücken in Methylendisacylamiden VIII sich gegenüber der Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium indifferent erweisen und aus diesem Grunde auch die Methylen-

<sup>8</sup> Liebigs Ann. Chem. **343**, 207 (1905).

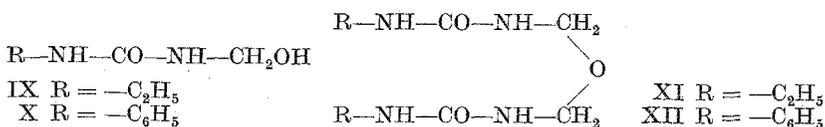
<sup>9</sup> Liebigs Ann. Chem. **361**, 113 (1908).



brücke der Verbindung III bei Einwirkung von 2,4-Xylenol stabil sein müßte.

Nach diesen Ergebnissen kommt auch den übrigen, von *Einhorn*<sup>8, 9</sup> beschriebenen Methylolmethylenkörpern der Säureamide die Ätherstruktur IV zu.

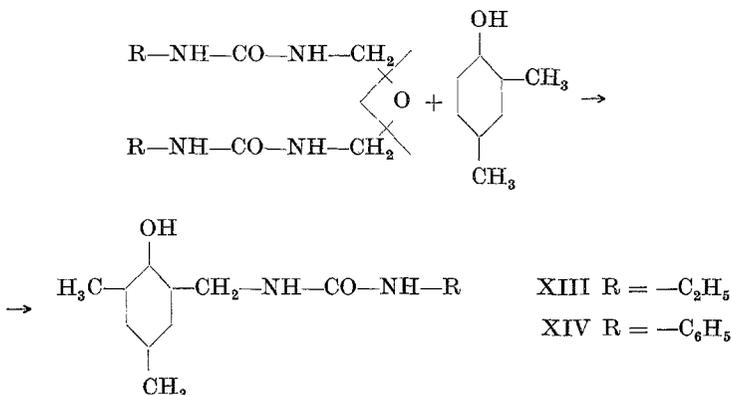
Wesentlich leichter als N-Methylolsäureamide werden die N-monosubstituierten Methylolharnstoffe IX und X in Carbamidomethyläther XI und XII umgewandelt. So ist bei Kondensation des Äthyl-



harnstoffes mit Formaldehyd bei Anwesenheit von Alkali<sup>10</sup> lediglich die Ätherstufe XI faßbar, während die alkalische Umsetzung des Phenylharnstoffes mit Formaldehyd nur bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel zur Methylolverbindung X führt. Bei Kondensation im wäßrig-alkalischen Medium entsteht die entsprechende Ätherverbindung XII.

Die Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf die erwähnten Ätherverbindungen IX und X ergibt je 2 Mole Oxybenzylcarbamid XIII und XIV.

<sup>10</sup> Die Einwirkung von Formaldehyd auf N-Mono-Äthylharnstoff wurde schon von *Einhorn*, Liebig's Ann. Chem. **361**, 113 (1908), studiert, welcher dem hier anfallenden Produkt die Methylolmethylenstruktur zuordnete.



Komplizierter verläuft die Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd im alkalischen Medium bzw. die Veränderung des Dimethylolharnstoffes bei Anwesenheit von Alkali. Hier entstehen je nach Bedingungen schwer lösliche Produkte, welchen nach *Einhorn*<sup>11</sup> Methylolmethylenstruktur zukommt. Eine Reihe späterer Autoren hat sich gleichfalls mit diesen Kondensaten beschäftigt.

Bei Einwirkung von 2,4-Xylenol auf die eben erwähnten Kondensationsprodukte in Ameisensäure entstehen als Spaltprodukte das Trisoxybenzylcarbamid XVI sowie das Bisoxymethylcarbamid XV<sup>12</sup>. Unseres Erachtens bilden sich beide Spaltkörper XV und XVI durch Krackung des Harnstoffkondensats XVII durch das Phenol nach dem auf S. 851 angegebenen Schema.

Zur Synthese des Kondensationsproduktes möchten wir vorläufig bemerken, daß dieses wahrscheinlich durch Eingriff von Methylolgruppen in bereits vorgebildete Carbamidomethyläther entsteht. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Problems sind im Gange<sup>13</sup>.

Die Spaltung von sauer gewonnenen Umwandlungsprodukten XVIII des Dimethylolharnstoffes durch 2,4-Xylenol ergibt viel Bisprodukt XV neben wenig Mono-oxymethylcarbamid XIX; hieraus kann geschlossen werden, daß auch in den Kondensaten XVIII Carbamidomethylätherbrücken vorhanden sind.

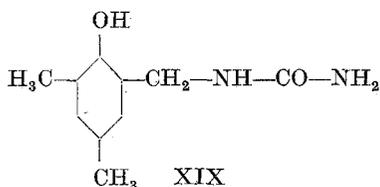
Zusammenfassend ist zu sagen: Bei Veränderung von N-Methylol-säureamiden im alkalischen Medium treten Acylamidomethyläther IV auf. Die Einwirkung von Alkali auf die Methylolverbindungen N-mono-

<sup>11</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2206 (1903).

<sup>12</sup> Irrtümlich wurde in der I. vorl. Mitteilung [Mh. Chem. **82**, 175 (1951)] die Ausbeute an Bisprodukt XVI mit 90% angegeben.

<sup>13</sup> Zur Theorie der Bisacylamidomethyl- und Carbamidomethylätherbildung vgl. G. Zigeuner, IV. Mitt., Kunststoffe **41**, 221 (1951).





substituierter Harnstoffe (IX und X) führt zu Carbamidomethyläthern XI und XII, während die Umsetzung des Dimethylolharnstoffes im wäßrigen Alkali durch eine Sekundärreaktion von Methylolgruppen mit primär gebildeten Carbamidomethyläthern zu höher kondensierten Produkten XVII mit verzweigten Ketten führt. Ähnliche Körper XVII entstehen bei Kondensation von Harnstoff mit überschüssigem Formaldehyd im alkalischen Medium.

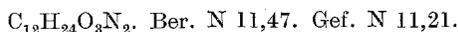
Die Einwirkung von verdünnten Säuren auf den Dimethylolharnstoff führt neben Ausbildung von Methylenbrücken zu einer solchen von Carbamidomethylätherbrücken.

Aus den Ergebnissen der Einwirkung von 2,4-Xylenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate lassen sich wertvolle Rückschlüsse auf den Bau derselben ziehen. Durch systematischen Ausbau der Xylenolsplaltung sollen die Kenntnisse über diese Reaktion erweitert und somit grundlegend neue Wege zur Aufklärung des Verlaufes der Formaldehyd-carbamidkondensation erschlossen werden.

### Experimenteller Teil.

#### 1. *Bis-isovaleramido-dimethyläther IV.*

3 g Methylolisovaleramid wurden in 30 ccm 10%iger wäßr. Natronlauge und 1 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich ein kristalliner Niederschlag aus. Nach Kristallisation aus Benzol wurden farblose Nadeln erhalten, welche leicht in Alkohol und schwer in Äther löslich sind. Schmp. 107°.



#### 2. a) *Spaltung des Äthers IV mit 2,4-Xylenol.*

0,3 g Ätherverbindung IV wurden mit 0,7 g 2,4-Dimethylphenol in 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure 20 Min. am Wasserbad erwärmt, hierauf neutralisiert und das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdistillation abgetrennt. Der kristalline Rückstand wurde mehrfach aus wäßr. Alkohol bzw. Ligroin umkristallisiert. Schmp. 95 bis 96,5°.

b) Zur Identifizierung des erhaltenen Spaltproduktes V wurde Methylolisovaleramid und 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium kondensiert. Nach Aufarbeitung wie oben wurden farblose Plättchen mit einem Schmp. von 95 bis 96,5° erhalten. Der Mischschmp. mit dem nach 2 a erhaltenen Präparat zeigte keine Depression.

$C_{13}H_{17}O_3N$ . Ber. N 5,95. Gef. N 5,76.

3. *Spaltung des Bisäthylcarbamidomethyläthers XI mit 2,4-Dimethylphenol.*

1 g Äther XI wurde mit 3 g 2,4-Dimethylphenol in 15 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° erhitzt, hierauf in Wasser gegossen und wasserdampfdestilliert. Dann wurde heiß filtriert und abgekühlt. Im Filtrat schied sich das Oxybenzylcarbamid XIII in farblosen Blättern (Schmp. 119,5°) aus, welche mehrmals aus Methylcyclohexan umkristallisiert wurden.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 12,86. Gef. N 13,10.

4. *N-Methylol-N'-phenylcarbamid X.*

10 g Phenylharnstoff, 1 g Natriumhydroxyd und 3,3 g Paraformaldehyd wurden in 100 ccm Methanol 3 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Hierauf wurde am Wasserbad auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens eingedunstet und der Rest des Methanols in der Kälte im Vak. der Wasserstrahlpumpe entfernt. Hierbei schied sich die Methylolverbindung X kristallin ab und wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser in Stäbchen mit einem Schmp. von 127° erhalten.

$C_8H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 16,85. Gef. N 16,72.

5. *N-Phenyl-N'-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XIV.*

3,3 g Methylolphenylharnstoff X wurden in 20 ccm Ameisensäure gelöst und mit 2,9 g 2,4-Dimethylphenol 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Beim Eingießen des Reaktionsansatzes in Wasser schied sich das Oxybenzylcarbamid XIV in Nadeln ab und wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol in Kristallaggregaten mit einem Schmp. von 169° erhalten.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 10,36. Gef. N 10,66.

6. *Bisphenylcarbamidomethyläther XII.*

10 g Phenylharnstoff wurden mit 0,7 g Kaliumkarbonat in 12 ccm Formaldehyd am Wasserbad bis zur Lösung erwärmt, worauf sich alsbald noch in der Hitze die Ätherverbindung XII in feinen Kristallen abschied. Nach Filtrieren und mehrfachem Waschen mit Wasser wurde wiederholt aus Pyridin-Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln; Schmp. 182 bis 183° unter Schäumen.

$C_{16}H_{18}O_3N_4$ . Ber. N 17,83. Gef. N 18,13.

7. *Spaltung des Bisphenylcarbamidomethyläthers XII mit 2,4-Dimethylphenol.*

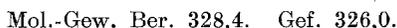
0,7 g Ätherverbindung XII wurden mit 0,9 g 2,4-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf in Wasser gegossen und nach 4 Stdn. der kristallin erstarrte Reaktionsansatz abfiltriert. Rohausbeute an Oxybenzylcarbamid XIV: 90%. Aus Benzol Kristallaggregate mit einem Schmp. von 169°. Mischschmp. mit dem nach 5 dargestellten Oxybenzylcarbamid XIV: 169°.

8. *N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XV.*

2 g Dimethylolharnstoff wurden mit 6 g 2,4-Dimethylphenol und 10 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf wasserdampfdestilliert, bis das Kolbenvolumen 500 ccm betrug und vom kristallin erstarrten Rück-

stand in der Hitze abfiltriert. Nach Anreiben aus Benzol wurde das Bisoxymethylcarbamid XV mehrfach aus wenig Benzol umkristallisiert. Stäbchen, Schmp. 169°.

Die Verbindung XV kristallisiert hie und da aus Benzol in feinen Plättchen, welche Kristallbenzol enthalten. Beim Tauchen bei 120° sintert dieser Körper spontan zu einer fast durchsichtigen Masse zusammen, welche nach ungefähr 1 Min. wieder vollständig kristallin erstarrt und dann scharf bei 169° schmilzt.



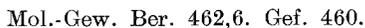
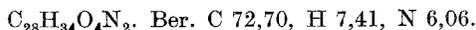
(Bestimmung nach *Fromm* und *Friedrich*, Lösungsmittel: Naphthalin.)

### 9. Harnstoffkondensat XVII.

10 g Harnstoff wurden mit 50 ccm Formaldehyd und 0,8 g Bariumhydroxyd 48 Stdn. stehen gelassen, hierauf der kristalline Niederschlag filtriert und mit Wasser alkaliefrei gewaschen. Schmp. 256° u. Zers. und Methylaminabspaltung. Die Verbindung XVII ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, leichter löslich in Ameisensäure. Bis jetzt wurden weder Analysen noch Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, da es noch nicht gelungen ist, einwandfreie Methoden zur Reinigung der Substanz zu finden.

### 10. Spaltung des Kondensats XVII mit 2,4-Dimethylphenol.

2 g der Verbindung XVII wurden in 30 ccm Ameisensäure und 7 g 2,4-Dimethylphenol 3 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich nach 15 Min. die Trisoxymethylverbindung XVI in feinen Kristallen abschied. Nach 3 Stdn. wurde abgekühlt, die Verbindung XVI abfiltriert, mit Ameisensäure gewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten schwankten bei verschiedenen Ansätzen von 1,8 bis 2 g. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln mit einem Schmp. von 173,5° erhalten.



(Methode nach *Fromm* und *Friedrich*, Lösungsmittel: Naphthalin.)

Das Filtrat nach der Verbindung XVI wurde mit Wasser versetzt, hierauf wasserdampfdestilliert, bis das Kolbenvolumen 500 bis 600 ccm betrug. Hierauf wurde heiß filtriert und der in der Hitze kristallin erstarrte Niederschlag (Bisprodukt XV) mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeuten bei verschiedenen Ansätzen 3,6 bis 3,8 g. Nach Anreiben mit Benzol wurde mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Balken, Schmp. 169°. Mischschmp. mit dem nach 8 dargestellten Bisoxymethylcarbamid XV: 169°.

Im Filtrat nach der Verbindung XV wurde noch 0,05 bis 0,1 g Monoxybenzylcarbamid XIX isoliert.

### 11. Veränderung des Dimethylharnstoffes mit Säuren.

4,2 g Dimethylharnstoff wurden in 40 ccm Wasser gelöst, mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und stehen gelassen. Nach 2 Stdn. schied sich eine amorphe Fällung (XVIII) aus. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und mit Wasser säurefrei gewaschen: Ausbeute 1 g, Schmp. 228° unter Schäumen

und Methylaminabspaltung. Nach längerem Stehen schieden sich aus dem Filtrat weitere 0,7 g des amorphen Kondensationsproduktes XVIII ab. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurden derzeit aus denselben wie unter 9 angegebenen Gründen noch nicht durchgeführt.

*12. Spaltung des Kondensats XVIII mit 2,4-Dimethylphenol.*

1 g Produkt XVIII wurde mit 3,5 g 2,4-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf in Wasser gegossen und wasserdampfdestilliert. Der Rückstand (2,2 g) erwies sich als Bisprodukt XV. Durch Einengen des Filtrats nach der Verbindung XV wurden noch 0,3 g Monoprodukt XIX mit einem Schmp. von 192° (starke Blasenentwicklung) isoliert. Der Mischschmp. mit einem nach *H. v. Euler* und *H. Nyström*<sup>14</sup> dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

---

<sup>14</sup> Chem. Zbl. 1942 I, 424.