

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

VIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Trimethylentriurethans.

Von

G. Zigeuner und H. Berger.

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

(Eingelangt am 21. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Nach *Giva* und *Raccin*<sup>1</sup> kommt der von *C. Bischoff* und *F. Reinfeld*<sup>2</sup> sowie *M. Conrad* und *K. Hock*<sup>3</sup> bei saurer Kondensation von 1 Mol Urethan mit 1 Mol Formaldehyd erhaltenen Verbindung die Struktur eines Trimethylentriurethans I zu. Von dieser Erkenntnis ausgehend nehmen *C. S. Marvel* und Mitarbeiter<sup>4</sup> an, daß sich auch bei saurer Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd solche hydrierte Triazine bilden sollen. *Marvel* und Mitarbeiter<sup>4</sup> versuchen, diese ihre Anschauung durch eine Reihe von Experimenten an Aminosäureamiden zu stützen, ohne jedoch die erwähnten hydrierten Triazine in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten nachzuweisen.

Nach *G. Zigeuner*<sup>5</sup> werden Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate durch 2,4-Dimethylphenol in saurem Medium in Oxybenzylcarbamide gespalten. Aus der Menge und Art der letzterwähnten Verbindungen kann auf die Natur der ursprünglichen Carbamid-Formaldehyd-Kondensate geschlossen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, durch Spaltung des Trimethylentriurethans mit 2,4-Xylenol Aufklärung über das Verhalten von hydrierten Triazinen gegenüber Phenolen zu erhalten, um so die

<sup>1</sup> Atti Accad. sci. Trans. **64**, 300 (1929).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 39 (1903).

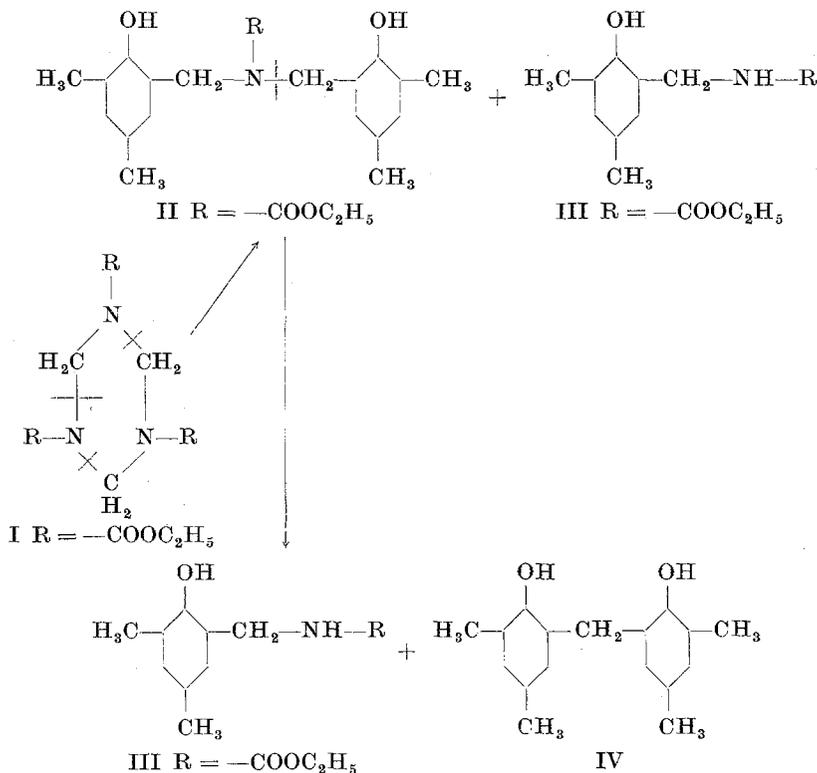
<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2206 (1903).

<sup>4</sup> *C. S. Marvel, J. R. Elliott, F. E. Boettner* und *H. Yuska*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1681 (1946).

<sup>5</sup> Kunststoffe **41**, 221 (1951).

hier gewonnenen Erkenntnisse auf die Spaltung der Methylenharnstoffe (in denen nach *Marvel*<sup>4</sup> hydrierte Triazine vorkommen sollen) durch 2,4-Xylenol zu übertragen.

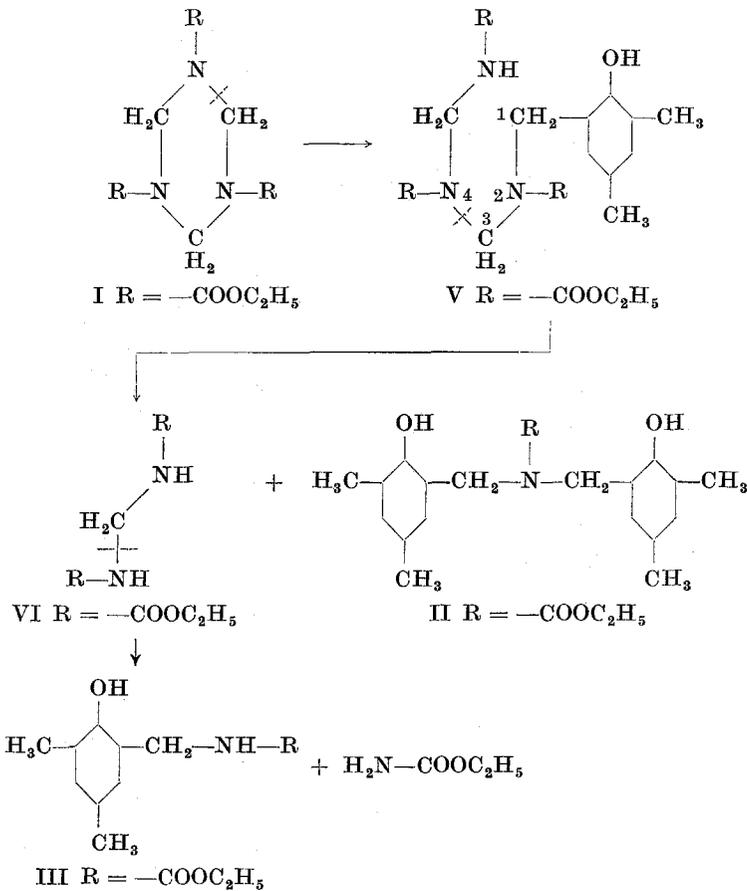
Bei Umsetzung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Dimethylphenol in ameisensaurer Lösung bei 50° konnte nach 2stündiger Reaktionsdauer das Trimethylentriurethan I unverändert zurückerhalten werden. Bei Erhitzen desselben Reaktionsansatzes auf dem Wasserbad wurde nach anschließender Wasserdampfdestillation und Filtrieren des heißen Kolbeninhaltes ein Rückstand erhalten, welcher sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan als 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV) erwies. Aus dem Filtrat nach dem Diphenylmethan IV kristallisierten nach längerem Stehen Nadeln aus, die als 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III) identifiziert wurden. Dieses Ergebnis ließ den Schluß zu, daß sich primär bei Einwirken des Xylenols auf das Trimethylentriurethan I neben dem bereits erwähnten Oxybenzylurethan III das Bisoxylbenzylurethan II bilde, welches dann unter dem Einfluß des Xylenols in Oxybenzylurethan III und Diphenylmethan IV gespalten werde. Tatsächlich ließ sich nach 48stündigem



Einwirken von 2,4-Dimethylphenol auf das Trimethylentriurethan I bei 50° Reaktionstemperatur annähernd je 1 Mol Bisoxycarbonylurethan II und Oxycarbonylurethan III isolieren.

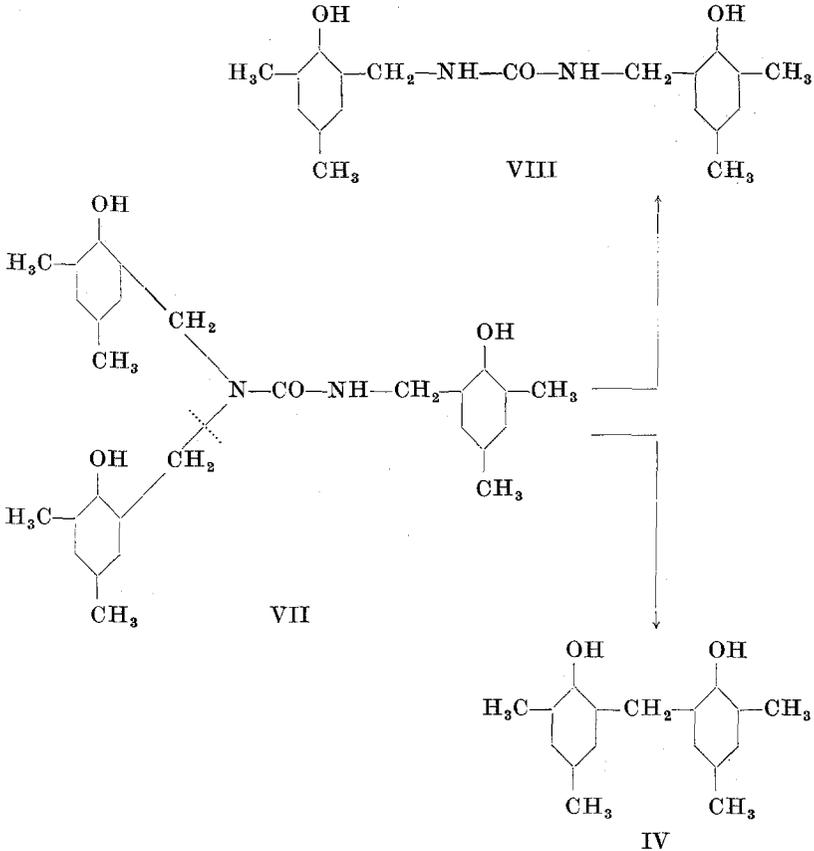
Nach diesem Ergebnis verläuft die Umsetzung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Dimethylphenol folgendermaßen:

Primär wird eine C—N-Bindung des Körpers I durch das Xylenol gekrackt; der eingetretene Xylenolkern bestimmt nun, ähnlich wie bei der Reaktion von Hexamethylentetramin mit Phenolen<sup>6</sup>, die weitere Aufspaltung der Zwischenverbindung V, wobei infolge der hier vorhandenen Tendenz zur Bildung von Dimethylenaminen der zweite Xylenolkern die Bindung zwischen dem Kohlenstoff 3 und dem Stickstoff 4 krackt. Der nun abgespaltene Rest VI wird durch weiteres Xylenol in Oxycarbonylurethan III und Urethan gespalten.



<sup>6</sup> G. Zigeuner und W. Schaden, Mh. Chem. 81, 1017 (1950).

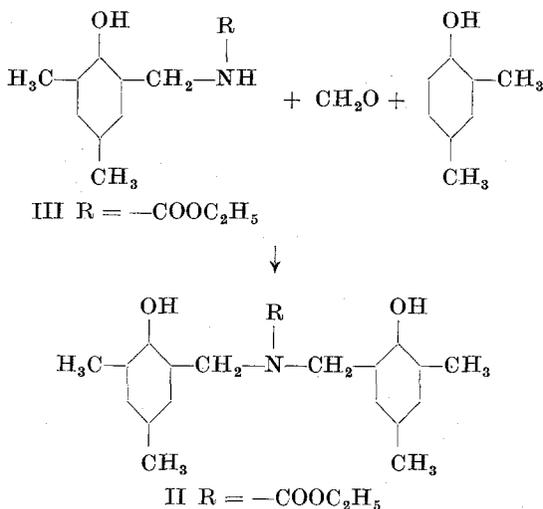
Wie ein weiterer Versuch ergab, wird das Bisoxylbenzylurethan II durch Einwirkung von Xylenol auf dem Wasserbad in das Oxybenzylurethan III und Diphenylmethan IV gespalten. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige des Trisoxylbenzylcarbarnides VII gegenüber 2,4-Dimethylphenol; die Verbindung VII wird unter den oben angegebenen Bedingungen glatt in das Bisprodukt VIII und das Diphenylmethan IV gekrackt. Maßgebend für dieses analoge Verhalten der beiden Körper II



und VII ist die durch die Dioxydibenzylaminstruktur derselben bedingte besondere Reaktivität der Bindungen zwischen den tertiären Stickstoffen und den Methylenkohlenstoffen. Wird nun, wie die oben stehenden Formelschemen zeigen, eine dieser CH<sub>2</sub>-N-Brücken durch das Xylenol gekrackt, so zeigen die Restverbindungen III und VIII nicht mehr Dioxydibenzylaminstruktur; vielmehr handelt es sich in diesen Reaktionsprodukten III und VIII um Oxybenzylurethane bzw. Oxybenzylcarbarnide, deren CH<sub>2</sub>-N-Bindungen sich der Einwirkung des Xylenols

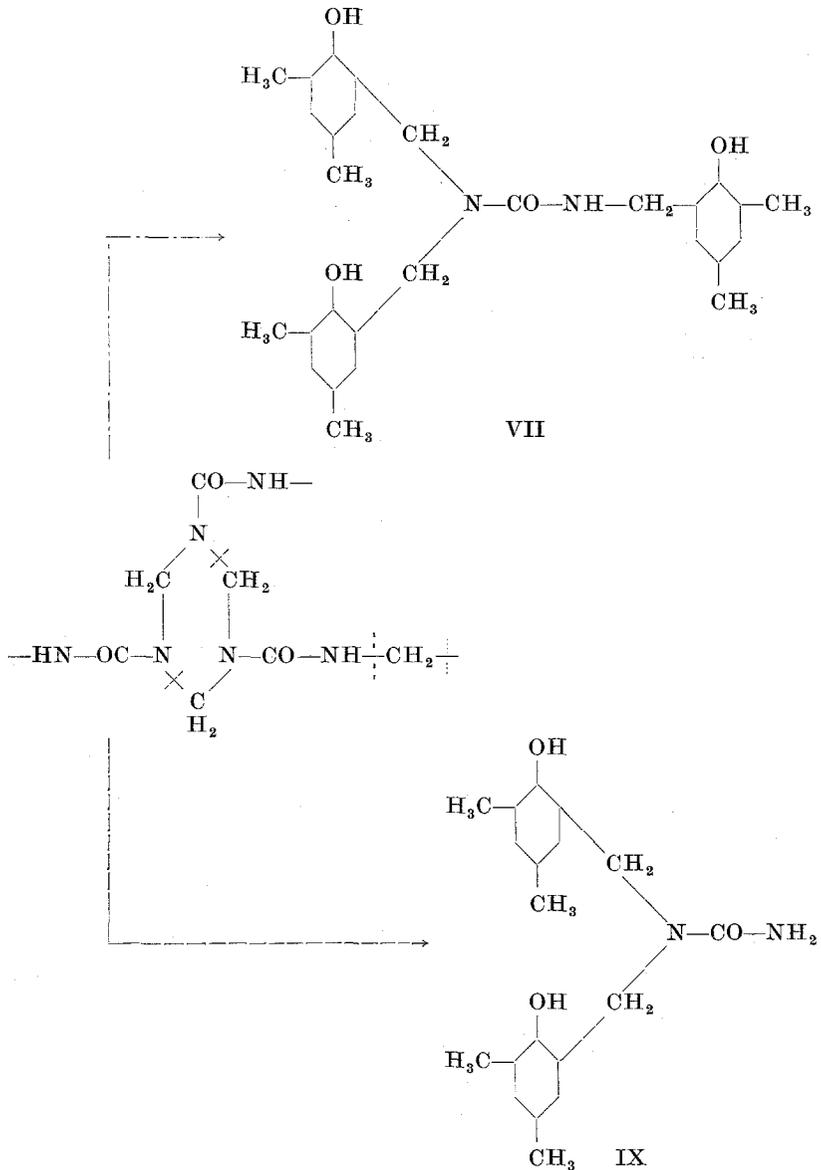
gegenüber als bedeutend stabiler erweisen als die  $\text{CH}_2\text{—N}$ -Bindungen in den Bisoxymethylaminen II und VII.

Die Synthese und somit ein weiterer Beweis für die Struktur des Bisoxymethylurethans II gelang durch Kondensation des Oxybenzylurethans III mit Formaldehyd und 2,4-Dimethylphenol. Desgleichen führt die Einwirkung von überschüssigem 2,4-Xylenol und Formaldehyd auf Urethan zum Bisoxymethylurethan II.



Wie die Umsetzung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Dimethylphenol zeigt, verläuft diese Reaktion bei entsprechend milden Bedingungen unter möglicher Aufrechterhaltung der Dimethylenaminbrücken. Sollten nun tatsächlich Trimethylentri-carbamide in Methylenharnstoffen eingebaut sein, so müßte bei analog vorsichtigen Krackbedingungen bei Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf die eben erwähnten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate je Mol Trimethylentri-carbamid 1 Mol Oxybenzylcarbamid mit Dioxymethylaminstruktur (Trisprodukt VII oder asym. Bisprodukt IX) entstehen.

Bei den bisher von uns durchgeführten Spaltungen von Methylenharnstoffen mit 2,4-Dimethylphenol ist es allerdings nicht gelungen, die Verbindungen VII oder IX nachzuweisen. Hieraus kann geschlossen werden, daß beim Entstehen von Methylenharnstoffen keineswegs mit der Ausbildung von Trimethylentri-carbaminen in dem Maße zu rechnen ist, wie es *Marvel* und Mitarbeiter<sup>4</sup> annehmen. Die Frage, ob sich bei saurer Kondensation von Carbamid und Formaldehyd Trimethylentri-carbamide in geringen Mengen bilden, soll durch umfassende Untersuchungen geklärt werden.



**Experimenteller Teil.**

*I. Spaltung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Xylenol: N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III) und 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV).*

1 g des Sechsrings I wurde mit 4 g 2,4-Xylenol und 10 ccm Ameisensäure 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; die klare Lösung wurde

dann in 250 ccm Wasser gegossen, worauf sofort eine dicke milchige Trübung mit Ölabscheidung auftrat. Nach Entfernung des überschüssigen Xylenols durch Wasserdampfdestillation blieb ein öliger Rückstand, von welchem heiß abfiltriert wurde. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan wurden Kristalle erhalten, die bei 148° schmolzen; der Mischschmp. mit Dioxydiphenylmethan IV gab keine Depression. Aus dem erkalteten Filtrat nach der Wasserdampfdestillation schieden sich Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Cyclohexan einen Schmp. von 73° zeigten und sich als Monoxybenzylurethan III erwiesen.

2. *Spaltung des cyclischen Trimethylentriurethans I mit 2,4-Xylenol bei 50°: N,N-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-urethan (II) und 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III).*

2 g des Sechsrings I wurden mit 7 g 2,4-Xylenol und 15 ccm Ameisensäure 2 Tage bei 50° stehen gelassen. Nachdem die klare Lösung in 250 ccm Wasser gegossen worden war, wurde das überschüssige Xylenol durch Vakuumwasserdampfdestillation entfernt. Das als Rückstand verbleibende zähe Öl ergab nach Anreiben mit Äthanol Kristalle des Bisoxylurethans II, welche durch Umkristallisieren aus Äthanol in Form von Balken erhalten wurden. Aus Cyclohexan kristallisierte die Substanz II in derben Prismen mit einem Schmp. von 151°.

$C_{21}H_{27}O_4N$ . Ber. N 3,93. Gef. N 4,08.

Ber. Molgew. 357. Gef. Molgew. 361.

Im wäßr. Filtrat nach dem Bisoxylurethan II wurde Monoxybenzylurethan III isoliert.

3. *Synthese des Bisoxylurethans II aus Monoxybenzylurethan III, Formaldehyd und 2,4-Xylenol.*

1 g Oxybenzylurethan III wurde mit 1 ccm 30%iger Formalinlösung, 2 g 2,4-Xylenol und 20 ccm Ameisensäure versetzt und bei 50° stehen gelassen. Nach 1 Std. trat eine ölige Abscheidung auf, die Einschlüsse von Kristallplatten enthielt. Nach 3 Stdn. war die ganze Abscheidung kristallin; sie wurde nach Filtrieren und Waschen mit Ameisensäure aus Äthanol umkristallisiert. So wurden Stäbchen erhalten, die bei 151° schmolzen. Der Mischschmp. mit Dioxydibenzylurethan II gab keine Depression.

4. *Synthese des Dioxydibenzylurethans II aus Urethan, Formaldehyd und 2,4-Xylenol.*

10 g Urethan wurden mit 40 ccm 2,4-Xylenol, 15 ccm 40%iger Formalinlösung und 200 ccm Ameisensäure versetzt und bei 50° stehen gelassen. Nach 30 Min. trat bereits Kristallausscheidung ein. Nach 16 Stdn. wurde filtriert und mit Äthanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 10 g. Aus Äthanol wurden glitzernde Balken bis Platten erhalten, deren Schmp. 151° betrug. Auch hier ergab der Mischschmp. mit dem aus der Spaltung des Sechsrings I erhaltenen Dioxydibenzylurethan II keine Depression.

*5. Spaltung des Bisoxydibenzylurethans II durch 2,4-Xylenol: 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III) und 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV).*

1 g Bisoxydibenzylurethan wurde mit 5 g 2,4-Xylenol und 15 ccm Ameisensäure 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und die klare Lösung in 250 ccm Wasser gegossen. Der nach Wasserdampfdestillation erhaltene ölige Rückstand lieferte beim Anreiben mit Cyclohexan Stäbchen mit einem Schmp. von 148°. Ausbeute 0,7 g. Mischschmp. mit Dioxydiphenylmethan IV 148°.

Nach Einengen des wäßr. Filtrats auf 30 ccm schied sich Monoxybenzylurethan III aus, welches nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 73° schmolz und durch Mischschmp. identifiziert wurde.