

Schließlich ergaben Versuche an im Vakuum geglühten Eisenproben (das Ausgangsmaterial war das gleiche wie für Tabelle 1 und 2), die mit einer neuen, verbesserten Anordnung von *G. Wagner* durchgeführt wurden<sup>3</sup>, daß kein Sauerstoff im gasförmigen Reaktionsprodukt chemisch nachweisbar ist (das heißt der volumsmäßige Anteil bestimmt unter  $10^{-6}$  liegt).

Die Tatsache des Auftretens von Sauerstoff in den früheren Versuchsreihen (Tabellen 2 und 3) ist offenbar auf im Eisen gelösten bzw. eingeschlossenen Sauerstoff zurückzuführen. Eine plausible Erklärung, weshalb bei angelegtem Magnetfeld eventuell eine größere Sauerstoffmenge nachgewiesen werden kann, gibt *G. Wagner*<sup>3</sup>.

Die zweite Feststellung, die *F. Ehrenhaft*<sup>1</sup> im Zusammenhang mit dem beschriebenen Experiment machte, war eine *Abnahme* der *Polstärke* der *Alnico*-Permanentmagnete, die zur Magnetisierung der Proben während des Reaktionsablaufes dienten (beispielsweise eine Abnahme um 10% nach 24stündiger Versuchsdauer).

Trotz einer beträchtlichen Anzahl von Kraftflußmessungen, die mittels eines empfindlichen *Rawson*-Fluxmeters an mehreren *Alnico*-Magneten (Kraftfluß je etwa 29000 Maxwell) unter Abwandlung der Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, konnte eine solche Abnahme bei einer Fehlergrenze von  $\pm 100$  Maxwell nicht gefunden werden, vorausgesetzt, daß der Magnet nicht zwischendurch etwa starken Erschütterungen oder Schlägen (z. B. durch Aufprallen eines Eisenankers auf die Polflächen) ausgesetzt war.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *G. Wagner* von der Technischen Hochschule Wien für Rat und Unterstützung.

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

V. kurze Mitteilung.

Von

G. Zigeuner und F. Hanus.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz und dem Forschungslaboratorium der Vianova-Kunsthaz G. m. b. H. im Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.  
(Eingelangt am 5. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

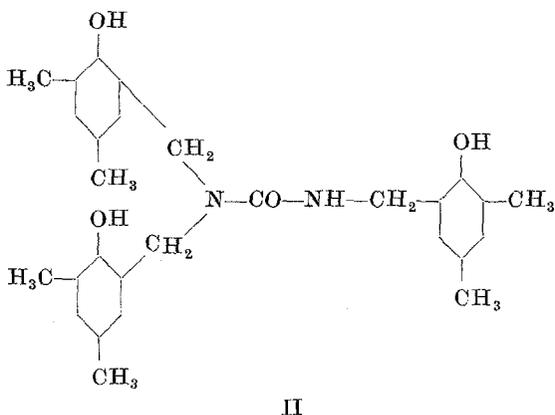
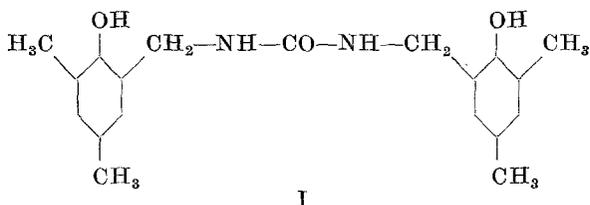
Im Verlauf seiner Untersuchungen über die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation konnte *G. Zigeuner*<sup>1, 2</sup> zeigen, daß alkalisch gewonnene,

<sup>3</sup> *G. Wagner*, Mh. Chem. 82, 774 (1951). — *G. Wagner* und *F. Blaha*, Nature (London) 168, 74 (1951).

<sup>1</sup> *G. Zigeuner*, *W. Knierzinger* und *K. Voglar*, Mh. Chem. 82, 847 (1951).

<sup>2</sup> *G. Zigeuner*, Kunststoffe 41, 221 (1951).

hochschmelzende Carbamid-Formaldehyd-Kondensate durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium in die Oxyphenylcarbamide I und II gespalten werden. Analog verhalten sich die Veränderungsprodukte des Dimethylolharnstoffes, die durch Einwirkung von wäßrigem Alkali auf denselben entstehen<sup>2</sup>.



Bei Aufklärung der Vorgänge, welche zur Trisoxybenzylcarbamidbildung führen, wurde nun das Verhalten des Dimethylolharnstoffes gegenüber 2,4-Xylenol nochmals untersucht und hierbei festgestellt, daß das auf übliche Weise durch Umsetzung von einem Mol Harnstoff mit zwei Molen Formaldehyd gewonnene Dioxymethylcarbamid bei Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium gleichfalls Trisoxybenzylcarbamid II ergibt, wenn auch das Oxybenzylderivat II hier in geringerer Menge als bei den eingangs erwähnten Kondensationen entsteht.

Für den Ablauf der Reaktionen, welche für die bei Umsetzung des Dimethylolharnstoffes mit 2,4-Xylenol beobachtete Trisoxybenzylcarbamidbildung maßgeblich sind, kommen u. a. folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Bei Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 2 entsteht neben dem hauptsächlich sich bildenden Dimethylolharnstoff auch in geringerer Menge Trimethylolharnstoff, welcher bei

Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zum Trisoxybenzylcarbamid II reagiert. Nach dieser Ansicht wäre der auf übliche Art und Weise erhaltene Dimethylolharnstoff als ein Gemisch von Di- und Trimethylolharnstoff anzusehen. Hierzu steht die Tatsache in Analogie, daß die Kondensation von einem Mol Carbamid und einem Mol Formaldehyd nicht zu einem einheitlichen Monomethylolharnstoff, sondern zu einem Gemisch von Mono- und Dimethylolharnstoff führt.

2. Der im Gegensatz zur Auffassung von Punkt 1 bei Kondensation von einem Mol Carbamid und zwei Molen Formaldehyd einheitlich entstehende Dimethylolharnstoff reagiert unter Einfluß des Alkali zu Verbindungen mit tertiärem Stickstoff weiter, welche dann im sauren Medium in der schon früher diskutierten<sup>1, 2</sup> Weise durch 2,4-Dimethylphenol zum Trioxybenzylcarbamid II gespalten werden.

3. Der Dimethylolharnstoff wird erst durch bei der Kondensation wirksam werdende Einflüsse (Säure, Wärme usw.) zu Produkten mit tertiärem Stickstoff verändert. Diese reagieren mit 2,4-Xylenol zum Trisoxybenzylcarbamid II weiter.

4. Weiters ist möglich, daß der Dimethylolharnstoff unter Einfluß der bei der Spaltung angewendeten Ameisensäure Formaldehyd abspaltet. Der letztere kann, wie unsere Versuche zeigen, mit Bisprodukt I und 2,4-Xylenol zum Trisprodukt II kondensieren.

Wie die obige kurze Diskussion zeigt, ist zur Aufstellung endgültiger Aussagen über die Ursache des Auftretens von Trisoxybenzylcarbamid II bei Umsetzung des Dimethylolharnstoffes mit 2,4-Xylenol noch eine Reihe experimenteller Beweise notwendig. Zur Erbringung derselben werden derzeit am hiesigen Institut umfassende Untersuchungen durchgeführt.

## Über das $\beta$ -(Pyrrol- $\alpha$ )-äthylamin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Kutscher und O. Klamerth<sup>1</sup> wurde über Versuche zur Darstellung von histaminähnlichen Substanzen aus der Pyrrolreihe berichtet. Die Autoren hatten zuerst die Synthese des  $\beta$ -(Pyrrol- $\alpha$ )-äthylamins durchzuführen versucht; der von ihnen eingeschlagene Syntheseweg führte jedoch nicht zum Ziele.

<sup>1</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **286**, 190 (1951).