

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

XIII. Mitteilung: Über Urone.

Von

G. Zigeuner, R. Pitter und K. Voglar.

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

(Eingelangt am 20. April 1955.)

Bei Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol werden Dimethylenurone in Bisoxymethyluron und Trisoxymethylcarbamid übergeführt.

In einer umfassenden Arbeit hat *H. Kadowaki*¹ gezeigt, daß sich bei Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Harnstoffe im alkalischen Medium und anschließender Behandlung mit Methanol-Salzsäure Methyloluronmethyläther bilden. Wir haben nun das Verhalten einzelner Urone (I, II, III, IX) gegenüber 2,4-Dimethylphenol näher studiert, um so die Grundlagen für den Nachweis von Uronringen in Harnstoffharzen zu erbringen.

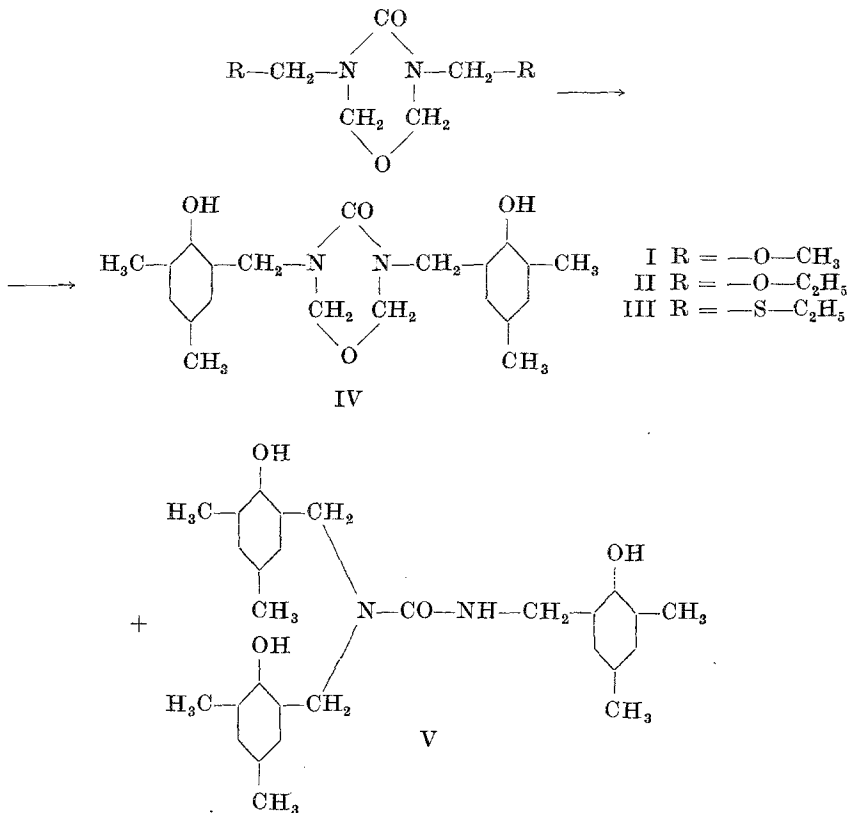
Wie schon kurz² mitgeteilt wurde, entstehen bei Einwirkung von 2,4-Xylenol auf den Dimethyloluron-dimethyläther I in Ameisensäurer Lösung das N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron IV neben dem N,N,N'-Tris-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid V³. Ebenso wie der

¹ *H. Kadowaki*, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

² *G. Zigeuner* und *K. Voglar*, Mh. Chem. **83**, 1098 (1952).

³ Das Auftreten von Trisoxymethylcarbamid V wurde auf das Vorhandensein von Trimethylol-harnstoff-trimethyläther im Endprodukt der Uronsynthese zurückgeführt². Versuche über das Verhalten von tertiären Methylolgruppen in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten gegenüber Alkoholen und Salzsäure haben ergeben, daß hier entweder mit Stabilisierung unter Uronringbildung oder mit der Abspaltung der tertiären Methylole in Form von Formaldehyd zu rechnen ist: *G. Zigeuner* und *R. Pitter*, X. Mitt. d. R., Mh. Chem. **86**, 57 (1955). Aus diesem Grund findet auch eine Ausbildung von Trimethylol-harnstoff-trimethyläther bei der Uronsynthese nicht statt.

Dimethyloluron-dimethyläther I verhalten sich der Dimethyloluron-diäthyläther II und der Dimethyloluron-diäthylthioäther III.

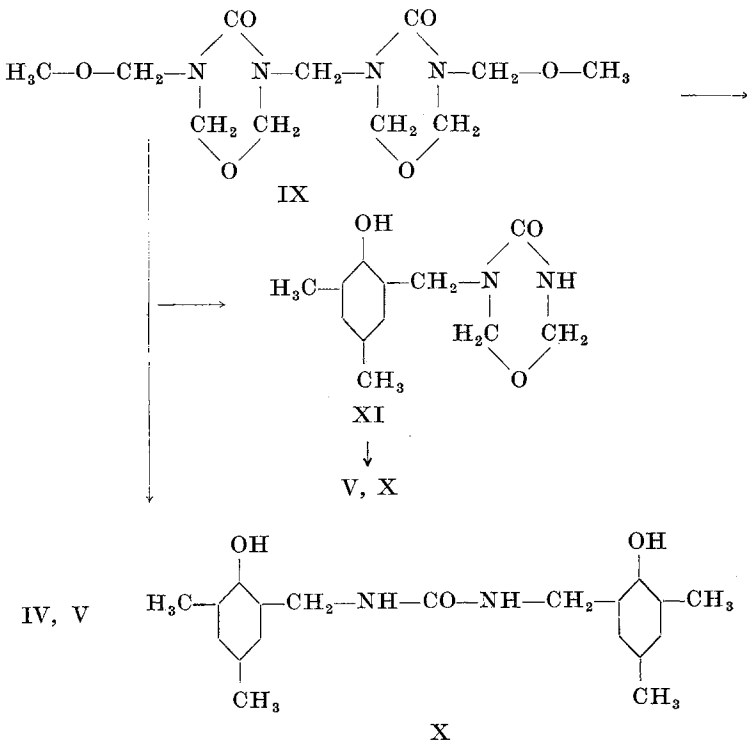


Die Einwirkung des Xylenols auf das Uron I wird unseres Erachtens so verlaufen, daß ein Teil des Dimethyloluron-dimethyläthers I mit dem Xylenol unter Ablösung beider Methylolsauerstoffe zum Bisoxymethyloluron IV reagiert; in IV ist der Uronring durch Effekte der beiden Oxybenzylreste (H-Brücken)⁴ geschützt und wird so vor einer weiteren Einwirkung des Xylenols und der Säure abgeblockt. Findet der Angriff des Xylenols am Uron I nur einseitig statt, so fehlt die Stabilisierung

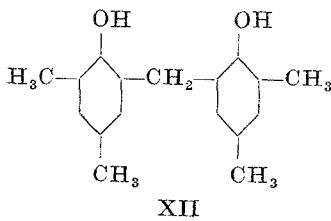
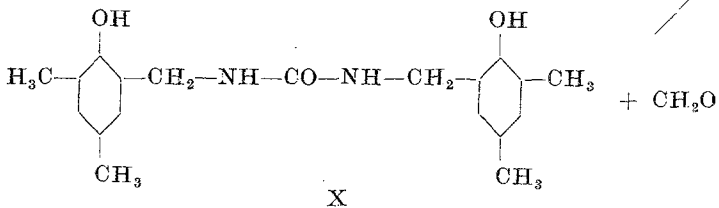
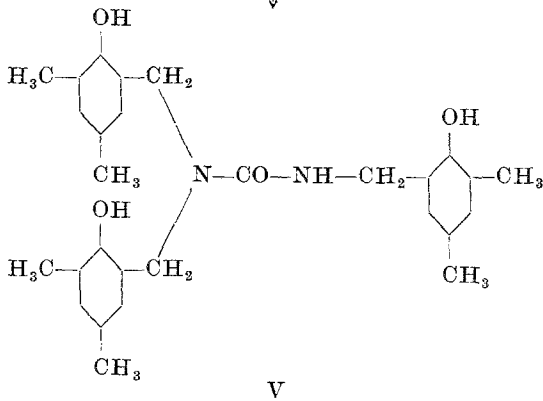
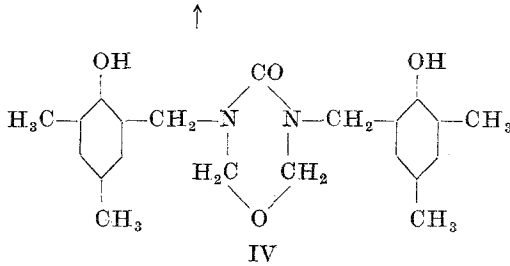
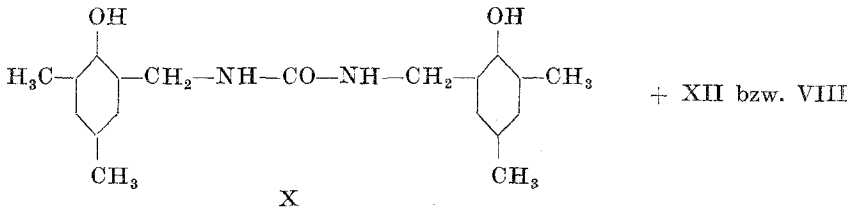
⁴ Für diese Ansicht spricht, daß bei Einwirkung des p-reaktiven 2,6-Dimethylphenols auf das Uron I das Auftreten des N,N'-Bis-(4-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-urons VI nicht beobachtet werden kann. Hier wird die zweifellos intermediär entstehende Verbindung VI mangels des Schutzes von H-Brücken bereits in der Kälte zu N,N'-Bis-(4-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid VII und 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan VIII abgebaut, während in der Wärme in ameisenaurer Lösung vollständiger Abbau zu Diphenylmethan VIII stattfindet.

des Uronringes in der entstehenden Zwischenverbindung, wodurch die letztere durch weiteres Dimethylphenol zu Trisoxybenzylcarbamid V aufgespalten wird. Weiters dürfte durch die Einwirkung der Ameisensäure eine primäre Abspaltung von tertiären Methylolen aus dem Uron I und hierauf sekundäre Krackung der $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$ -Bindungen des Uronringes unter Bildung von Trisoxybenzylcarbamid V erfolgen. Ein Teil des gefundenen Trisoxybenzylcarbamides V könnte durch Spaltung von bereits gebildetem Bisoxymethyluron IV entstehen.

Auch bei Umsetzung des Dimethylol-methylendiuron-dimethyläthers IX mit 2,4-Xylenol kann das Auftreten von Bisoxymethyluron IV beobachtet werden; allerdings entsteht IV in geringeren Ausbeuten als bei Reaktion der Urone I und II mit 2,4-Dimethylphenol, während die Bildung von Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxymethylcarbamid X in den Vordergrund tritt. Das Auftreten des N,N-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamids konnte nicht beobachtet werden.



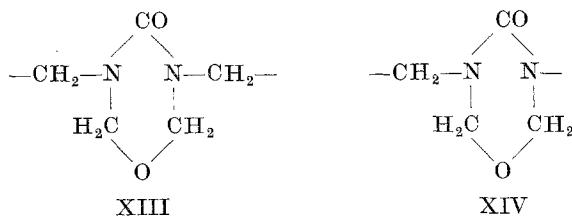
Bei Einwirkung des Xylenols auf das Uron IX dürfte primär eine Aufspaltung in Bisoxymethyluron IV und Monoxybenzyluron XI eintreten, wobei dann der Ring von XI mangels beidseitiger Stabilisierung



durch H-Brücken unter Bildung von Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxymethylcarbamid X abgebaut wird. Ein Teil des Methylendiurons IX wird schließlich durch die Einwirkung der Ameisensäure (Abspaltung von tertiären Methylolen) zersetzt werden; die Spaltstücke reagieren zu Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxymethylcarbamid X.

Die Struktur des Bisoxymethylurons IV wurde durch Abbau und Synthese sichergestellt. So kann das Bisoxymethyluron IV durch 2,4-Dimethylphenol in Trisoxybenzylcarbamid V und Diphenylmethan XII gespalten werden, während unter energischeren Bedingungen Krackung zu Bisoxymethylcarbamid X und Diphenylmethan XII erfolgt. Ebenso wird das Bisoxymethyluron IV durch 2,6-Dimethylphenol zu Bisoxymethylcarbamid X und Diphenylmethan VIII abgebaut. Bei Einwirkung von alkohol. Salzsäure auf IV entstehen Bisoxymethylcarbamid X und Formaldehyd. Umgekehrt kann das Uron IV aus dem Bisoxymethylcarbamid X und Formaldehyd synthetisiert werden.

Wie unsere Experimente zeigen, dürfte es möglich sein, das Vorhandensein von Dimethylenuronstruktur XIII in Harnstoffharzen mit Hilfe der Xylenolspaltung (Bildung von Bisoxymethyluron IV) nachzuweisen. Bei Vorliegen von Monomethylenuronstruktur XIV ist (jedenfalls unter



den bisher untersuchten Bedingungen) mit quantitativer Aufspaltung des Uronrings zu rechnen.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *R. Kretz*.

1. Umsetzung des Dimethylenuron-dimethyläthers I mit 2,4-Xylenol.

2 g Uron I, 8 g 2,4-Xylenol und 20 ccm 80%ige Ameisensäure wurden 2 Std. bei 50° stehen gelassen, wobei sich sehr rasch plattenförmige Kristalle abschieden. Nach Wasserdampfdestillation wurde mit 300 ccm heißem Alkohol aufgenommen und nach Abkühlen vom Bisoxymethyluron IV (Platten) abfiltriert (2,5 g). Aus dem Filtrat nach IV wurde das Trisoxybenzylcarbamid V (1,5 g) isoliert (Schmp. 174°). Das Bisoxymethyluron IV wurde aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 256°.

$C_{21}H_{26}N_4O_2$. Ber. C 68,09, H 7,08, N 7,56, Molgew. 370,4.
Gef. C 68,20, H 6,82, N 7,67, Molgew. 378.

Ebenso wie das Uron I verhalten sich die Urone II und III.

2. Dimethyluron-diäthyläther II.

60 g Harnstoff wurden mit 5 g Bariumhydroxyd in 320 ccm 38%igem Formalin gelöst, 10 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt und hierauf im Vak. bei 30 bis 40° eingedunstet. Der Rückstand wurde in einem Gemisch von 1 l Äthanol und 6 ccm konz. HCl aufgenommen, nach 15 Min. mit Bariumhydroxyd neutralisiert, eingedunstet, die anorganischen Salze mit Chloroform entfernt und schließlich der Rückstand mit 500 ccm Äther behandelt, wobei sich der Dimethylolharnstoff-diäthyläther (Schmp. 124°) abschied. Das Filtrat nach dem Dimethylolharnstoff-diäthyläther wurde der Vakuumdestillation unterworfen, wobei das Uron II bei 0,01 mm bei 123° überging.

$C_9H_{18}O_4N_2$. Ber. C 49,52, H 8,31, N 12,38, Molgew. 218,2.
Gef. C 49,91, H 8,55, N 12,55, Molgew. 219.

3. Einwirkung von 2,6-Dimethylphenol auf das Uron I.

a) 2 g Uron I wurden mit 12 g 2,6-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei der Ansatz nach 30 Min. erstarrte (lange Spieße). Anschließend wurde abgesaugt. Der Rückstand (4,9 g) erwies sich als Diphenylmethan VIII (Schmp. 173°). Aus dem Filtrat von VIII wurden nach Wasserdampfdestillation weitere 2,4 g Diphenylmethan VIII isoliert.

b) 2 g Uron I und 12 g 2,6-Xylenol wurden in 20 ccm Alkohol und 4 ccm konz. HCl 3½ Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Der Ansatz wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und der Rückstand (4,4 g) mit 80%iger Ameisensäure angerieben, wobei das Diphenylmethan VIII zurückblieb (Schmp. 173°). Im Filtrat konnten geringe Mengen Bisoxymethylcarbamid VII (Schmp. 213°) festgestellt werden.

4. Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf das Methylendiuron IX.

2 g Uron IX wurden mit 10 ccm 2,4-Xylenol und 30 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei nach üblicher Aufarbeitung Bisoxymethyluron IV, Trisoxymethylcarbamid V und Bisoxymethylcarbamid X (Schmp. 169°) erhalten wurde.

5. Reaktionen des Bisoxymethylurons IV.

a) *Dibenzoat*: 2 g Uron IV wurden mit 25 ccm Pyridin und 3 ccm Benzoylchlorid 4 Stdn. am Wasserbad erwärmt, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und das sich abscheidende Öl mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach mehreren Tagen trat Kristallisation ein. Aus Alkohol fiel das Dibenzoat in Platten vom Schmp. 141 bis 142° an.

$C_{33}H_{34}N_6O_2$. Ber. N 4,84. Gef. N 4,89.

b) *Einwirkung von 2,4-Xylenol*: 1 g Bisoxymethyluron IV wurde in 10 ccm Tetrachloräthan gelöst, mit 10 g 2,4-Xylenol und 10 ccm absol. Ameisensäure versetzt und 3 Stdn. bei 65° stehen gelassen. Hierauf wurde wasserdampfdestilliert und neben unverändertem IV Nadeln von V (Schmp. 174°) und Stäbchen von XII (Schmp. 148°) isoliert.

1,9 g Bisoxymethyluron IV wurden mit 15 g 2,4-Xylenol und 20 ccm 80%iger Ameisensäure 75 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Nach Wasserdampfdestillation konnten durch Anreiben mit Benzol 1,1 g Bisoxymethylcarbamid X (Schmp. 169°) isoliert werden; aus dem Filtrat nach X wurde XII durch Eindunsten und Anreiben mit Cyclohexan gewonnen (Schmp. 148°).

c) *Einwirkung von 2,6-Dimethylphenol*: 1 g Bisoxybenzyluron IV wurde mit 10 g 2,6-Xylenol in 40 ccm Alkohol und 2,5 ccm konz. HCl 2 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt, wasserdampfdestilliert und der Rückstand mit Ameisensäure angerieben. Es fielen 0,7 g Diphenylmethan VIII vom Schmp. 175° an. Aus dem Filtrat wurden durch Fällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Benzol 0,4 g Bisoxybenzylcarbamid X (Schmp. 169°) isoliert.

d) *Einwirkung von alkohol. HCl*: 1 g Uron IV wurde mit 40 ccm Alkohol und 2 ccm konz. HCl 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt, wobei starker Geruch nach Formaldehyd-diäthylacetal auftrat. Nach Fällen mit Wasser und Abdunsten des Alkohols wurden 0,8 g Bisoxybenzylcarbamid X isoliert.

e) *Einwirkung von HBr*: 1 g Bisoxybenzyluron IV wurde in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und durch diesen Ansatz ein HBr-Strom durchgeleitet. Nach Abdunsten des CCl₄ fiel ein Öl an, aus welchem durch Anreiben mit Petroläther das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromid isoliert wurde. Schmp. 73°.

6. Synthese des Bisoxybenzylurons IV.

1 g Bisoxybenzylcarbamid X wurde mit 10 ccm 35%igem Formalin in 10 ccm 80%iger Ameisensäure 48 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Hierauf wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt in 100 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Nach dem Abkühlen fielen 0,85 g Bisoxybenzyluron IV (75% d. Th.) an. Schmp. 256°.