

- XXXI. *W. Simm*, Untersuchungen über Zermahlungsvorgänge unter Zuhilfenahme radioaktiver Isotopen, Dipl.-Arb. 1954.
- XXXII. *O. Staufjenberger*, Zur Kinetik der Zermahlungsvorgänge, Dipl.-Arb. 1954.
- XXXIII. *R. Faerbar*, Einfluß der Kugelgröße auf den Mahlungsverlauf in einer Kugelmühle, Dipl.-Arb. 1954.
- XXXIV. *H. Sales*, Untersuchungen über die Kinetik von Zerkleinerungsvorgängen, Diss. 1955.
- XXXV. *H. Orniq*, Tröpfchenverteilung in Emulsionen unter verschiedenen energetischen Verhältnissen, Dipl.-Arb. 1955.
- XXXVI. *W. Simm*, Untersuchungen über Zermahlungsvorgänge, Diss. 1955.
- XXXVII. *H. Stadler*, Verteilungsgleichgewicht und Kinetik des Zwei-Phasen-Systems Wasser/Öl bei verschiedenen Emulgierungsbedingungen, Dipl.-Arb. 1956.

Zur Kenntnis der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation

XVII. Kurze Mitteilung: Über die Reaktion von Harnstoff und Formaldehyd in Butanol

Von

G. Zigeuner und W. Hoselmann

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

Nach *Fahrenhorst*¹ soll bei Reaktion von äquimolaren Mengen Harnstoff und Formaldehyd in Butanol bei Anwesenheit von Alkali bei einer Umsetzungstemperatur von 80° kein Monomethylolharnstoff, sondern ein Addukt aus Harnstoff und Formaldehyd entstehen. Gegen diese Auffassung sprechen die bisher bekannten experimentellen Tatsachen, wonach Monomethylolharnstoff II nur unter Einhaltung sehr milder Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur 5° im wäßr. Bariumhydroxyd) synthetisierbar ist. Eine Überschreitung der von den Autoren^{2, 3} angegebenen Reaktionstemperatur bzw. Reaktionsdauer führt zur Weiterreaktion des Monomethylolharnstoffs II. Aus diesem Grunde ist kaum einzusehen, daß sich bei einer Reaktionstemperatur von 80° aus Harnstoff und Formaldehyd bei Anwesenheit von Alkali nur ein Additionsprodukt I als Vorstufe des Monomethylolharnstoffs II bilden sollte.

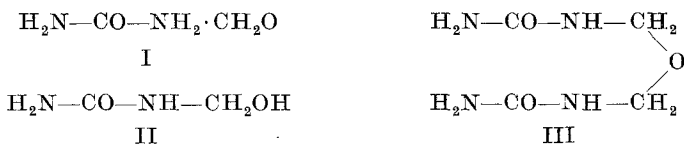
Bei Nacharbeitung des Versuches von *Fahrenhorst*¹ konnten neben großen Mengen Monomethylolharnstoff II der Dimethylenäther III

¹ *H. Fahrenhorst*, *Kunststoffe* **45**, 43 (1955).

² *E. Einhorn* und *A. Hamburger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 24 (1907).

³ *E. Bois de Chesne*, *Kolloid-Beih.* **36**, 385 (1932).

sowie ein Dimethylenätherkondensat vom Schmp. 242° isoliert werden. Die Struktur des Biscarbamidomethyläthers III wurde durch folgende Reaktionen sichergestellt. Die Einwirkung von Methanol und Salzsäure führt zum Monomethylol-harnstoff-methyläther, die Einwirkung von Formaldehyd und Alkali sowie Methanol und Salzsäure ergibt den Dimethylol-harnstoff-dimethyläther und den Dimethylol-uron-dimethyläther. Das Kondensat vom Schmp. 242° kann durch Alkohololyse nur teilweise zu Monomethylol-harnstoff-methyläther und Dimethylol-harnstoff-dimethyläther abgebaut werden. Formaldehyd und Alkali führen bei Einsatz geringer Mengen an Kondensat (Schmp. 242°) bei nachfolgen-



der Behandlung mit Methanol-Salzsäure zum Dimethylol-harnstoff-dimethyläther sowie Dimethylol-uron-dimethyläther. Bei Durchführung von größeren Ansätzen entsteht jedoch neben dem Dimethylol-uron-dimethyläther ein ätherunlösliches Öl, aus welchem wohl noch Dimethylol-harnstoff-dimethyläther isolierbar ist, während der restliche Teil nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Diese Ergebnisse sprechen unter anderem dafür, daß es sich im Kondensat (Schmp. 242°) um ein Gemisch von Dimethylenätherprodukten handelt, in welchen 2 bis 4 Carbamidreste durch Ätherbrücken verknüpft sind; durch diese Molekülgröße könnte das zögernde Reagieren des Kondensates (Schmp. 242°) bei der Alkohololyse bzw. beim Abbau größerer Mengen (intramolekulare Zersetzung!) im alkalischen Medium bedingt sein.

Da es auf präparativem Wege nicht möglich ist, die bei der Aufarbeitung des eingangs genannten Kondensationsansatzes anfallenden Fraktionen unter Erfassung sämtlicher Bestandteile zu trennen, wurden Versuche zur papierchromatographischen Trennung durchgeführt. Nach Anwendung eines Butanol-Äthanol-Wasser-Gemisches im Verhältnis 33 : 8 : 9 als Lösungsmittel und nachfolgender Behandlung mit Alkohol-Aceton (1 : 1) sowie Chlordioxyd wurde mit Benzidin-Essigsäure entwickelt. Hierbei zeigte ein nach der aufsteigenden Methode durchgeführtes Chromatogramm des Rohproduktes von III sowie des Kondensates (Schmp. 242°), daß die genannten Verbindungen als Gemisch von 2 bzw. 5 Körpern vorliegen.

Diese papierchromatographische Methode soll ausgebaut und zur weiteren Untersuchung des gesamten Fragenkomplexes herangezogen werden.