

Zur Kenntnis der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation*

XVI. Mitteilung: Über die Reaktion von Urethan mit
Formaldehyd

Von

G. Zigeuner und W. Hoselmann

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingegangen am 3. November 1956)

Bei Umsetzung von Urethan und Formaldehyd im alkalischen Medium entsteht bei längerer Kondensation ein Dimethylenäther. Bei Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Urethan und seine im alkalischen Medium entstehenden Umsetzungsprodukte sowie nachfolgender Behandlung mit Alkoholen und Säuren entstehen gemischte Acetale.

Anlässlich seiner umfassenden Untersuchungen über die Reaktion von Säureamiden, substituierten Harnstoffen und Harnstoff mit Formaldehyd hat *Einhorn*¹ auch die Umsetzung von Urethan mit Formaldehyd im alkalischen Medium studiert und hier bei kürzerer Reaktionsdauer das Methylolurethan I isoliert. Bei längerer Kondensation erhielt *Einhorn*¹ eine Verbindung, der er die Konstitution eines Methylol-methylen-diurethans II zuschrieb. Nachdem jedoch, wie *G. Zigeuner* und Mitarbeiter²⁻⁶ zeigten, Säureamide und Harnstoffe bei Anwesenheit von Alkali mit Formaldehyd zu Dimethylenäther-Verbindungen reagieren, schien die Annahme *Einhorns*¹ wenig wahrscheinlich.

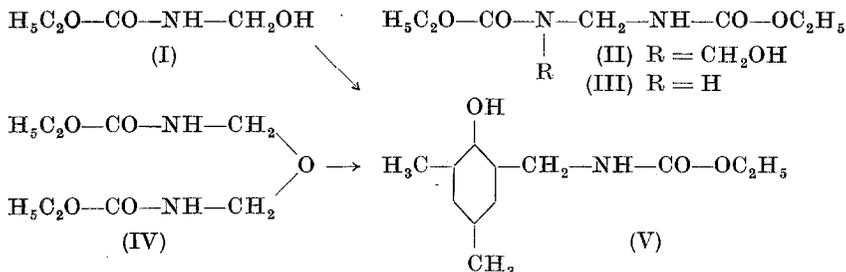
Aus diesem Grunde haben wir das chemische Verhalten der Umsetzungsprodukte von Urethan und Formaldehyd einer näheren Untersuchung unterzogen.

Setzt man Methylolurethan I sowie das *Einhornsche* Methylol-methylen-diurethan II mit einem Überschuß von 2,4-Dimethylphenol in alkohol. Salzsäure um, so bildet sich das N-2-Hydroxy-3,5-dimethyl-

* Herrn Prof. Dr. *H. Lieb* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *A. Einhorn*, Ann. Chem. **361**, 130 (1908).

benzylurethan V. Das Auftreten des N,N-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-urethans (XII) war nicht zu beobachten. Schon dieser Befund spricht gegen eine Methylolmethylen-Struktur II und für eine Dimethylen-



äther-Struktur IV²⁻⁵ des *Einhornschen* Kondensates. Zum weiteren Beweis der Dimethylenäther-Struktur IV haben wir das *Einhornsche* Kondensat, das Methylolurethan I sowie das Methylendiurethan III der Einwirkung von Methanol und wenig HCl unterworfen, wobei in den beiden ersten Fällen Umsetzung zum Methylol-urethan-methyläther VI eintrat, während das Methylendiurethan III unverändert zurückgewonnen wurde.

Bei Umsetzung von IV mit Formaldehyd im alkalischen Medium und darauffolgender Behandlung mit Methanol-Salzsäure wurde die —CH₂—O—CH₂—Brücke von IV unter Bildung des Formaldehyd-methylmethylolurethan-acetals IX abgebaut, während die Methylenbrücke des Methylendiurethans III unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen wurde. Diese Experimente beweisen nach den Ergebnissen von G. Zigeuner und Mitarbeitern²⁻⁶ die Dimethylenäther-Struktur IV der *Einhornschen* Verbindung.

Über die Acetale IX, X und XI

Wie schon kurz erwähnt, bildet sich bei Behandlung von IV mit einem Überschuß von Formaldehyd im alkalischen Medium und nachfolgender Verätherung mit Methanol-HCl ein gemischtes Acetal IX. Analog verhalten sich Urethan und Methylolurethan I. Werden an Stelle des Methanols Äthanol oder n-Propanol angewendet, so bilden sich die entsprechenden Acetale X und XI. IX, X und XI lassen sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen, bei Destillation bei 1 mm tritt teilweise Zersetzung ein. Die Einwirkung von Methanol bzw. Äthanol

² G. Zigeuner, W. Knierzinger und K. Voglar, Mh. Chem. 82, 847 (1951).

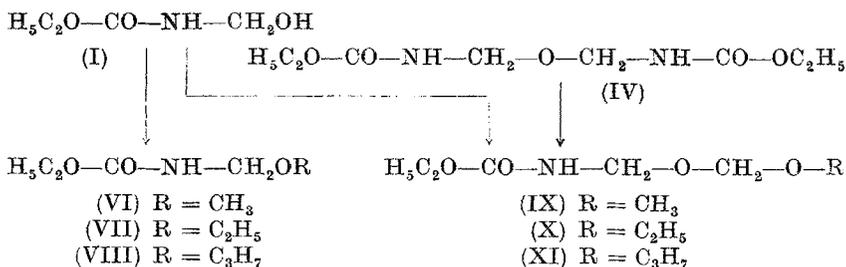
³ G. Zigeuner, Kunststoffe 41, 221 (1951).

⁴ G. Zigeuner, Mh. Chem. 83, 1099 (1952).

⁵ G. Zigeuner, K. Voglar und R. Pitter, Mh. Chem. 85, 1196 (1954).

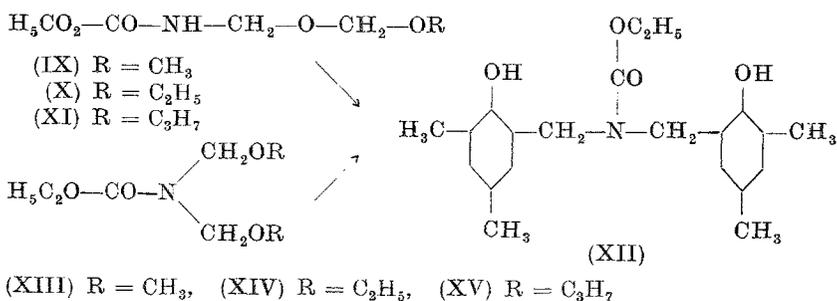
⁶ G. Zigeuner und R. Pitter, Mh. Chem. 86, 57 (1955).

und wenig Säure auf IX bzw. X führt zur Bildung der Methylol-urethan-äther VI und VII sowie der entsprechenden Formaldehyd-dialkylacetale.



Versuche, das Methylacetal IX durch Äthanol-HCl zum Methylol-urethan-äthyläther VII abzubauen, ergaben ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von viel Äthyläther VII und wenig Methyläther VI. Unter gleichen Bedingungen wird der Methyläther VI kaum angegriffen. Hingegen werden das Äthylacetal X sowie der Äthyläther VII bei Einwirkung von Methanol und HCl in IX, bei Einwirkung von Propanol und wenig HCl in den N-Methylol-urethan-propyläther VIII überführt. Das Methylacetal IX gibt mit Propanol-HCl ein durch Destillation untrennbares Mischprodukt, welches nicht näher untersucht wurde.

Bei Reaktion der Acetale IX, X und XI mit 2,4-Xylenol und HCl entsteht das N,N-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-urethan XII.



Dieses Ergebnis scheint gegen die lineare Struktur IX, X und XI zu sprechen und auf einen verzweigten Aufbau (XIII, XIV bzw. XV) hinzudeuten; die Ergebnisse der Elementaranalyse schließen jedoch die letztgenannte Möglichkeit aus und sprechen eindeutig für die Strukturen IX, X und XI.

Die Bildung von XII wird über das Monoprodukt V verlaufen, welches in der von G. Zigeuner und H. Berger⁷ gezeigten Weise mit dem

⁷ G. Zigeuner und H. Berger, Mh. Chem. 83, 1326 (1952). Nach diesen Autoren sowie G. Zigeuner, R. Pitter und H. Rauch, Mh. Chem. 86, 173

durch die Spaltung der Acetale IX, X und XI frei gewordenen Formaldehyd und weiterem 2,4-Xylenol zu XII reagiert.

Unsere Befunde über die Bildung von gemischten Acetalen aus Urethan, Methylolurethan I und dem Dimethylenäther IV könnten eventuell auch für die Aufklärung der Vorgänge bei der technischen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation (z. B. butylierte Harnstoffharze) von Interesse sein. Ob sich hier ähnliche Vorgänge abspielen, soll durch weitere Versuche geklärt werden.

Experimenteller Teil

1. Umsetzung des Methylolurethans I mit 2,4-Xylenol

1 g I wurde mit 5 ccm Alkohol, 0,5 ccm konz. HCl und 8 ccm 2,4-Xylenol 1 Std. bei 40° stehengelassen, anschließend wasserdampft und heiß filtriert. Der getrocknete Rückstand wurde mit Cyclohexan angerieben und daraus umkristallisiert. Ausbeute: 1,07 g N-2-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzylurethan (V), Schmp. 73°, Mischschmp. mit nach *H. Nyström*⁸ bzw. *G. Zigeuner*⁹ dargestellten Präparaten: 73°.

2. Einwirkung von 2,4-Xylenol auf den Dimethylenäther IV

1 g IV mit 5 ccm Äthylalkohol, 0,5 ccm konz. HCl und 8 ccm 2,4-Xylenol 1 Std. bei 40°; nach Wasserdampfdestillation wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 0,98 g V. Schmp. 73°, Mischschmp. wie 1.

3. Einwirkung von Methanol und HCl auf Methylolurethan I, Dimethylenäther IV und Methylendiurethan III

a) 5 g Methylolurethan I wurden mit 50 ccm Methanol und 0,5 ccm konz. HCl 15 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt, mit Bicarbonat neutralisiert, im Vak. bei 25° eingedunstet, anorganische Salze durch Chloroform entfernt und der Rückstand im Vak. destilliert. Ausbeute: 4,8 g an Methylolurethanmethyläther VI. Sdp.₁₁ 88 bis 89°, Sdp.₁ 68°.

b) 5 g IV wurden wie in 3 a behandelt. Ausbeute an Methylolurethanmethyläther (VI): 4,2 g. Sdp.₁ 68°.

$C_5H_{11}O_3N$. Ber. N 10,53. Gef. N 10,43.

c) 20 g Methylendiurethan III wurden entsprechend 3 a behandelt. Rückstand: 19,8 g, Schmp. 131°. Der Mischschmp. mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Depression.

(1955), kann bei geeigneter Wahl der Bedingungen bei Umsetzung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten mit 2,4-Xylenol aus dem Auftreten von Hydroxy-benzyl-carbamiden mit Dihydroxy-dibenzylamin-Struktur (XII, N,N,N'-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-carbamid, N,N-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-carbamid) auf das Vorhandensein von verzweigter Struktur (tert. Methylole, tert. Methylenbrücken) im Ausgangskondensat geschlossen werden. Diese Aussage muß insofern eingeschränkt werden, als auch, wie hier gezeigt wurde, Acetale vom Typus IX, X und XI in Dihydroxy-dibenzylamin-Abkömmlinge überführt werden.

⁸ *H. Nyström*, Chem. Zbl. 1942 II, 2901.

⁹ *G. Zigeuner*, Mh. Chem. 82, 494 (1951).

4. *Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Urethan, Dimethylenäther IV und Methylendiurethan III*

a) 5 g Bariumhydroxyd und 89 g Urethan wurden in 320 ccm 40%igem Formalin gelöst, 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und im Vak. bei 30 bis 35° eingedunstet. Der Rückstand wurde mit 1 l Methanol und 6 ccm konz. HCl 15 Min. geschüttelt, mit Bariumhydroxyd neutralisiert, filtriert und eingedunstet. Durch Behandeln mit Chloroform wurden die anorganischen Salze entfernt. Gereinigt wurde durch Hochvak.-Destillation. Sdp. ₁₀-s 52°. Ausbeute an Formaldehyd-methyl-methylol-urethan-acetal IX: 54 g.

$C_6H_{13}O_4N$. Ber. C 44,16, H 8,03, N 8,59.
Gef. C 44,48, H 8,28, N 8,72.

b) 40 g Dimethylenäther IV wurden in 120 ccm 40%igem Formalin und 3 g Bariumhydroxyd gelöst und 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindunsten wurde der Rückstand 15 Min. mit 500 ccm Methanol und 3 ccm konz. HCl geschüttelt. Der Ansatz wurde weiter wie in 4 a behandelt. Sdp. ₁₀-s 52°. Ausbeute an Acetal IX: 28 g.

$C_6H_{13}O_4N$. Ber. C 44,16, H 8,03, N 8,59.
Gef. C 44,46, H 7,80, N 8,40.

c) 40 g Methylendiurethan III wurden wie 4 b behandelt. Der zähflüssige Rückstand war im Hochvak. nicht destillierbar.

5. *Darstellung des Äthylacetals X und des n-Propylacetals XI.*

a) 178 g Urethan wurden in 640 ccm Formalin (40%ig) und 10 g Bariumhydroxyd gelöst und 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindunsten im Vak. wurde der Rückstand 15 Min. mit 2 l Äthanol und 12 ccm konz. HCl bei 30 bis 35° geschüttelt, mit Bariumhydroxyd neutralisiert, filtriert und wieder im Vak. eingedunstet. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in 4 a. Sdp. ₁₀-s 64°. Ausbeute (roh): 126 g an Äthylacetal X.

$C_7H_{15}O_4N$. Ber. C 47,44, H 8,53, N 7,91.
Gef. C 47,35, H 8,42, N 7,80.

b) 89 g Urethan wurden entsprechend a behandelt. Bei der Verätherung mit n-Propanol wurde jedoch 25 Min. bei 25 bis 30° geschüttelt. Sdp. ₁₀-s 66°. Ausbeute: 51 g an Propylacetal XI.

$C_8H_{17}O_4N$. Ber. C 50,75, H 8,76, N 6,99.
Gef. C 50,24, H 8,96, N 7,33.

6. *Spaltung der Acetale IX, X durch Alkohole und HCl*

a) 10 g IX wurden mit 100 ccm Methanol und 2 ccm konz. HCl 15 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt (deutlicher Methylalgeruch), mit Bicarbonat neutralisiert, filtriert und im Vak. bei 30° eingedunstet. Der Rückstand wurde im Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 90°, Sdp.₁ 68°. Ausbeute an VI: 7,2 g.

b) 10 g Acetal IX wurden mit 100 ccm Äthanol und 2 ccm konz. HCl wie a behandelt. Das Ausgangsprodukt wurde unverändert zurückgewonnen.

c) 10 g Acetal IX mit 100 ccm Äthanol, 2 ccm konz. HCl 3 Min. bei 50° geschüttelt. Weiter wie in a. Sdp.₁ 81 bis 87° (untrennbares Gemisch von VI und VII).

d) 10 g X wurden mit 100 ccm Äthanol und 2 ccm konz. HCl 25 Min. bei 30° behandelt, mit Bicarbonat neutralisiert, filtriert und eingedunstet.

Nach Entfernung der anorganischen Salze mit Chloroform wurde im Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 97°, Sdp.₁ 78°. Ausbeute an VII: 6,8 g.



7. *Einwirkung von n-Propanol und HCl auf das Acetal X bzw. N-Methylol-urethan-äthyläther VII*

a) 10 g X wurden mit 100 ccm n-Propanol und 2 ccm konz. HCl 20 Min. bei 50° geschüttelt (starker Acetalgeruch). Weiterbehandelt wie in 6 a. Sdp.₁ 88°. Ausbeute an VIII: 8,8 g.



b) 8 g VII wurden mit 80 ccm n-Propanol und 1,6 ccm konz. HCl 3 Min. bei 70° geschüttelt. Weiterbehandelt wie in 6 a. Sdp._{1,5} 89°. Ausbeute an VIII: 7,6 g.



8. *Einwirkung von 2,4-Xylenol auf die Acetale IX, X und XI*

a) 1 g IX wurde in 10 ccm Alkohol, 2,5 ccm konz. HCl und 10 ccm 2,4-Xylenol 2 Stdn. bei 50° stengelassen. Nach der Wasserdampfdestillation wurde filtriert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Ausbeute: 1,5 g XII. Prismen aus Alkohol. Schmp. 151°, Mischschmp. mit einem nach G. Zigeuner und H. Berger⁷ hergestellten Produkt 151°.

b) 1 g X wurde wie a behandelt. Ausbeute: 1,2 g XII. Schmp. und Mischschmp. wie a.

c) 1 g XI behandelt wie a. Ausbeute: 1,2 g XII. Schmp. und Mischschmp. wie a.

9. *Einwirkung von 2,4-Xylenol auf die Äther VI und VII*

a) 2 g VI wurden mit 20 ccm Alkohol, 5 ccm konz. HCl und 20 ccm 2,4-Xylenol 2 Stdn. bei 50° stengelassen. Weiter wie 1. Ausbeute: 2,2 g V. Schmp. 73°, Mischschmp. mit einem nach G. Zigeuner⁹ dargestellten Präparat 73°.

b) 1 g VII wurde entsprechend 9 a behandelt. Ausbeute an V: 1,6 g. Schmp. und Mischschmp. wie a.

10. *Einwirkung von Methanol-HCl auf X und VII*

a) 10 g X wurden mit 100 ccm Methanol und 2 ccm konz. HCl 3 Min. bei 50° geschüttelt (starker Acetalgeruch). Weiterbehandelt wie VI a. Ausbeute: 7,1 g VI. Sdp.₁ 68°.

b) 10 g VII wurden wie a behandelt. Ausbeute an VI: 6,5 g. Sdp.₁ 68°.