

**Studien auf dem Gebiet der
Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation, XVIII. Mitt.:**
Über butylierte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate

Von

G. Ziegenner und H. Fitz

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz

(*Eingegangen am 25. Februar 1959*)

Mit Hilfe der Papierchromatographie werden die Vorgänge
bei der Härtung von Methylolharnstoffen sowie bei der Herstellung
butylierter Harnstoffharze aufgeklärt.

In der 17. Mitteilung dieser Reihe¹ wurde über die Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd in Butanol berichtet und festgestellt, daß die Erfassung sämtlicher hierbei entstehenden Produkte auf präparativem Weg nicht möglich sei. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Papierchromatographie der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, mit deren Hilfe wichtige Aussagen über die Einheitlichkeit der einzelnen Kondensate sowie über die Vorgänge bei der Bildung butylierter Harnstoff-Formaldehyd-Harze gemacht werden können.

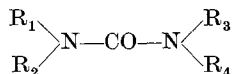
**Methylolharnstoffe, Methylolharnstoffalkyläther,
Biscarbamidomethyläther**

Wie die Papierchromatogramme zeigen, ist der nach den verschiedenen Methoden hergestellte Monomethylolharnstoff I immer von geringen, nicht abtrennbaren Mengen Dimethylolharnstoff IV begleitet. Hingegen kann der Dimethylolharnstoff IV leicht rein dargestellt werden. Die Verätherung von Monomethylolharnstoff I mit Alkoholen und wenig Salzsäure führt zu viel Monomethylolharnstoff-alkyläther II bzw. III und wenig Dimethylolharnstoff-alkyläther V bzw. VI; die Ätherbildung ist

* Herrn Professor Dr. *M. Rebek* zum 70. Geburtstag gewidmet.

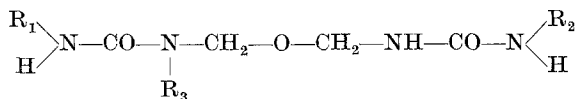
¹ *G. Ziegenner* und *W. Hoselmann*, Mh. Chem. **88**, 159 (1957).

immer von Methylenbrückenbildung begleitet, wobei Abkömmlinge des Methylendiharnstoffes XX, XXII, XXIII, XXV, XXVI und auch Dimethylentriharnstoffes XXIX ($n = 2$) gebildet werden. Bei gleicher Behandlung des Dimethylolharnstoffes IV konnten nur Dimethylolharnstoffdialkyläther V bzw. VI festgestellt werden.

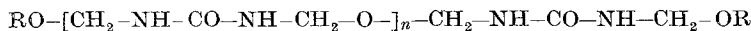


- I: $R_1 = R_2 = R_3 = H, R_4 = CH_2OH$
 II: $R_1 = R_2 = R_3 = H, R_4 = CH_2-O-CH_3$
 III: $R_1 = R_2 = R_3 = H, R_4 = CH_2-O-C_4H_9$
 IV: $R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = CH_2OH$
 V: $R_1 = R_3 = H, R_2 = R_4 = CH_2-O-CH_3$
 VI: $R_1 = R_3 = H, R_2 = R_4 = CH_2-O-C_4H_9$
 VII: $R_1 = R_3 = H, R_2 = CH_2OH, R_4 = CH_2-O-C_4H_9$
 VIII: $R_1 = H, R_2 = R_3 = R_4 = CH_2OH$
 IX: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_2OH$

Bei längerer Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd in alkalischem Medium bzw. längerem Einwirken von wäßrigem Alkali auf Mono- und Dimethylolharnstoff bilden sich Dimethylenätherverbindungen², die als Verbindungen A, C und E bezeichnet wurden. Auf Grund der Elementaranalysen und des Verhaltens gegenüber Methanol und Salzsäure in der Kälte wurde angenommen³, daß hier Gemische aus dem Biscarbamidomethyläther X, seinen Methylolverbindungen XI—XIII und Ätherketten XV ($n = 2$) vorliegen. Nach den papierchromatographischen Untersuchungen stellen die Verbindungen A, C und E Gemische von X—XIII mit Dimethylenätherkondensaten XV dar, in denen 3—8 Carbamidreste durch Dimethylenätherbrücken verbunden sind ($n = 2-7$).



- X: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 XI: $R_1 = CH_2OH, R_2 = R_3 = H$
 XII: $R_1 = R_2 = CH_2OH, R_3 = H$
 XIII: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_2OH$
 XIV: $R_1 = R_2 = CH_2-O-C_4H_9, R_3 = H$



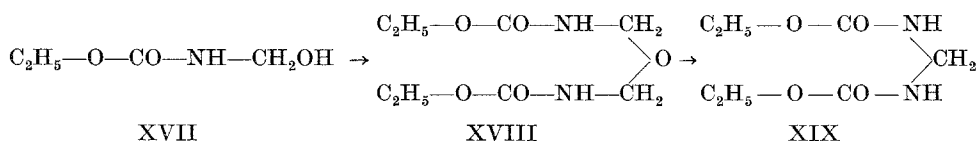
- XV: $R = H$
 XVI: $R = C_4H_9$

Über das Verhalten von Methylolharnstoffen beim Erhitzen sind am hiesigen Institut seit längerer Zeit Untersuchungen im Gange, deren

² G. Zigeuner und R. Pitter, Mh. Chem. **86**, 57 (1955).

³ G. Zigeuner, Zusammenfassende Darstellung: Fette, Seifen, Anstrichmittel **56**, 973 (1954); **57**, 14, 100 (1955).

Ergebnisse anlässlich eines Vortrages³ nur kurz gestreift wurden. Sie zeigen, daß die Härtung von Methylolharnstoffen analog der Härtung von Phenolalkoholen über die Dimethylenätherstufe verläuft. Das Methylolurethan XVII wird beim Erhitzen zunächst in den entsprechenden Dimethylenäther XVIII verwandelt; die Verätherung findet auch bei Anwesenheit von freiem Urethan statt. Erst bei höheren Temperaturen findet dann Spaltung der Dimethylenätherbrücken XVIII durch NH₂-Gruppen unter Bildung des Methylendiurethans XIX statt. Der Dimethylolharnstoffmonobutyläther VII geht bei der Härtung unter Wasserabspaltung in den Bisbutoxy-carbamidomethyläther XIV und unter Wasser- und Butanolabspaltung in den Harnstoffäther XVI (n = 2)



über. Die Ausbildung von Dimethylenätherbrücken aus freien Methylolgruppen und Butoxymethylgruppen findet auch beim Stehen des Dimethylolharnstoff-monobutyläthers VII in wäßrigem Alkali statt und stellt einen Analogiefall zur Umätherung dar, welche bei Einwirkung von Alkoholen und Säuren auf Methylolharnstoff-alkyläther unter Austausch von Alkylgruppen erfolgt. Dieser an Abkömmlingen des Urethans bereits studierte Vorgang⁴ kann auch bei Behandlung der Methyläther II bzw. V mit Butanol und Salzsäure beobachtet werden, wobei in glatter Reaktion die entsprechenden Butyläther III bzw. VI entstehen. Umgekehrt können die Butylreste wieder durch Methylreste ausgetauscht werden.

Die Härtung des Dimethylolharnstoffes IV führt zu einem Gemisch von Dimethylenätherverbindungen XI, XII, XV, welche eine ähnliche Zusammensetzung wie die Verbindung C zeigen. Der Nachweis der Dimethylenäthergruppen gelang durch Abbau mit Methanol-Salzsäure bzw. durch Überführung in den Dimethylolurondimethyläther².

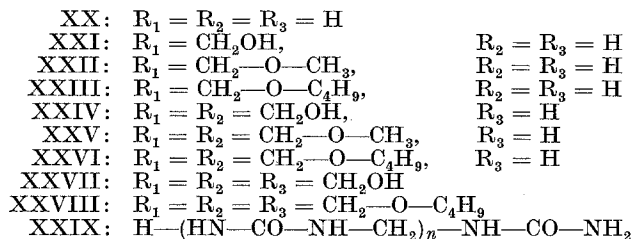
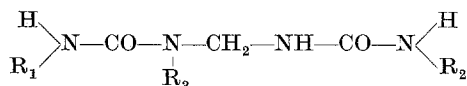
Methylendiharnstoff XX

Mit Hilfe der Papierchromatographie konnte gezeigt werden, daß der nach *Kadowaki*⁵ erhaltene Methylendiharnstoff XX immer von Dimethylentriharnstoff XXIX (n = 2) begleitet ist, welcher sich auch nach öfterem Umkristallisieren nicht entfernen läßt. Die von *Kadowaki*⁵ beschriebenen Methylolverbindungen XXII und XXV sind nicht einheitlich, sondern stellen Gemische des Ausgangsmaterials mit XX, XXI,

⁴ G. Zigeuner und W. Hoselmann, Mh. Chem. 88, 5 (1957).

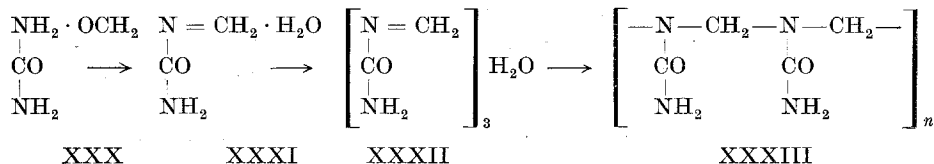
⁵ H. Kadowaki, Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 (1936).

XXIII und XXVII dar. Reiner Methylendiharnstoff XX kann nach *Diels* und *Lichte*⁶ aus dem Diacetylmethylendiharnstoff oder nach dem DRP 528 582⁷ aus Harnstoff und Paraformaldehyd in Essigester gewonnen werden.



Butylierte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate

Bei Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 in Butanol (pH 8–9, 80°) soll sich nach *Fahrenhorst*⁸ kein Methylolharnstoff I, sondern lediglich ein Addukt XXX bilden, welches in saurem Medium über das Methylenharnstoffhydrat XXXI zum Trimethylenharnstoffhydrat XXXII reagiert. Bei weiterem Einwirken von Säuren soll das Trimethylenharnstoffhydrat XXXII zu unlöslichen Methylen-



harnstoffen XXXIII polymerisieren. Als Beweis für seine Ansichten führt *Fahrenhorst*⁸ Butanol-Wasser-Bilanzen an und meint, daß die von ihm beobachtete geringe Wärmetönung der Umsetzung im alkalischen Medium die Bildung von Methylolharnstoff I ausschliesse. Nach unseren Untersuchungen¹ bilden sich jedoch aus Harnstoff + Formaldehyd in Butanol Monomethylolharnstoff I und Biscarbamido-methyläther X. Mit Hilfe der Papierchromatographie läßt sich zeigen, daß sich beim genannten Ansatz im alkalischen Medium viel Monomethylolharnstoff I neben Dimethylolharnstoff IV, dem Biscarbamido-methyläther X und seiner Methylolverbindung XI bilden. Daneben liegen

⁶ O. *Diels* und R. *Lichte*, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2778 (1926).

⁷ Friedlaender's Fortschr. Teerfarbenfabr. **18**, 2357.

⁸ H. *Fahrenhorst*, Kunststoffe **45**, 43 (1955).

noch Harnstoff und freier Formaldehyd vor. Beim Ansäuern dieses Gemisches tritt weiterer Einbau von Formaldehyd unter Methylolgruppenbildung, Verätherung von Methylolgruppen sowie Methylenharnstoffbildung ein. Ein rechtzeitig unterbrochener Ansatz stellt ein Gemisch von Harnstoff, Mono- und Dimethylolharnstoff I und IV, den Butyläthern III und VI und Methylen-diharnstoffen XX, XXIII und XXVI dar.

Die von *Fahrenheit*⁸ beobachtete geringe positive Wärmetönung der Reaktion spricht nicht gegen die Methylolharnstoffbildung; vielmehr wird die positive Reaktionswärme der Methylolharnstoffbildung durch die negative Lösungswärme des Harnstoffes in Butanol weitgehend kompensiert. Die Theorie von *Fahrenheit*⁸ über die Bildung der Methylenharnstoffe durch Polymerisation des Trimethylenharnstoffhydrates XXXII ist ebenfalls nicht stichhaltig, da die hier entstehenden Methylenharnstoffe, wie die Xylenolspaltung zeigt, lineare Struktur XXIX aufweisen. Ebenso entbehrt der Hinweis auf den trimeren Methylolmethylenharnstoff nach *Scheibler*, *Trostler* und *Scholz*⁹ jeder Grundlage; dieses Kondensat besitzt nach *G. Zigeuner*³ Dimethylenätherstruktur.

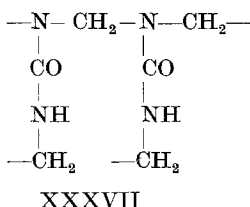
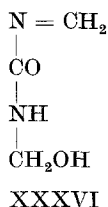
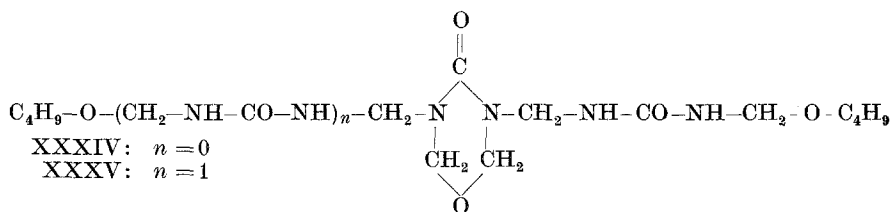
Zum Abschluß unserer Untersuchungen wurden die einzelnen Phasen eines unter technischen Bedingungen hergestellten butylierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzes näher untersucht¹⁰. Die Endstufe der Kondensation im alkalischen Medium stellt ein Gemisch von Monomethylolharnstoff I, Dimethylolharnstoff IV und den Biscarbamidomethyläthern XI—XIII dar. Beim Ansäuern dieses Gemisches findet zunächst Mono- und Dimethylolharnstoff-butylätherbildung (III und VI) statt, im weiteren Verlauf der Reaktion tritt rasch Kondensation zu Abkömmlingen des Methylen-diharnstoffes XXXIV und wahrscheinlich auch des Dimethylen-triharnstoffes XXXV ein, welche Uronringe und endständige Butoxy-methylgruppen tragen. Die Bildung der Uronringe wird teilweise unter Ringschluß der im alkalischen Medium gebildeten tertiären Methylole erfolgen, andererseits werden jedoch auch durch Kondensation von 2 Molekülen Dimethylolharnstoff-dibutyläther VI gebildete tertiäre Butoxymethylgruppen (XXVIII) unter Verseifung und Ringschluß mit endständigen Butoxymethylgruppen in Uronringe übergehen können. Schließlich wird die Uronbildung auch noch über Einbau von Formaldehyd im sauren Medium mit nachfolgendem Ringschluß vor sich gehen. Für die Strukturen XXXIV und XXXV sprechen neben den gefundenen R_F -Werten die Ergebnisse der Xylenolspaltung, das Verhalten gegenüber Methanol-Salzsäure sowie die Löslichkeit der butylierten und methylierten Kondensate.

⁹ *H. Scheibler, F. Trostler und E. Scholz, Angew. Chem. 41, 1305 (1928).*

¹⁰ Für die Beistellung des Harzes sind wir Herrn Doz. Dr. *F. Hanus* und Herrn Dr. *G. Zankl* von der Vianova A. G., Graz, zu Dank verpflichtet.

Bei Behandlung des butylierten Harzes mit Methanol-Salzsäure findet Umätherung unter Bildung methylierter Uronabkömmlinge statt. Durch Einwirkung von 2,4-Xylenol werden sowohl das butylierte als auch das methylierte Kondensat zu N,N,N'-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-, N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid und 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan gespalten. Das Fehlen des N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-urons deutet darauf hin, daß der Abbau der Methylenbrücken unmittelbar am Uronring erfolgt, worauf dieser dann unter Diphenylmethan-bildung gecrackt wird¹¹. Das Auftreten von Tris-oxybenzylcarbamid und Diphenylmethan könnte auch auf das Vorliegen von Hexahydrotriazinringen hindeuten. Nach den am Trimethylentriurethan gewonnenen Erkenntnissen¹² ist jedoch nicht anzunehmen, daß Hexahydrotriazinringe in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten unter den eingehaltenen Bedingungen durch Xylenol gespalten werden.

Ein aus dem Methylen-diharnstoff XX mit 2,5 Mol Formaldehyd hergestelltes Kondensat zeigt dieselben Eigenschaften und Reaktionen



wie das butylierte Harz. Infolge des geringen Unterangebotes an Formaldehyd konnten noch Methylen-diharnstoffe (XXIII, XXVI) festgestellt und somit die Stabilität von Methylenbrücken unter den eingehaltenen Bedingungen bewiesen werden. Dem butylierten Harz ähnlich gebaute Kondensate wurden auch aus dem Dimethylolharnstoff-dibutyläther VI mit Formaldehyd beim Erhitzen in Butanol bei pH 5 gewonnen. Merkwürdigerweise kann der Dimethylolharnstoff-dibutyläther VI beim Er-

¹¹ Vgl. G. Zigeuner und Mitarbeiter, Mh. Chem. **86**, 517, 524 (1955); **87**, 406 (1956).

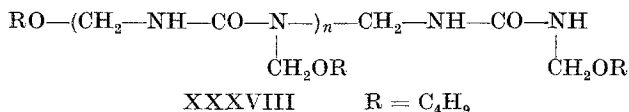
¹² G. Zigeuner und H. Berger, Mh. Chem. **84**, 1326 (1952).

hitzen in Butanol ohne Zugabe von Formaldehyd in ein Uronkondensat übergeführt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Bildung der butylierten Harnstoff-Formaldehyd-Harze über Methylolharnstoffe (I, IV) und Biscarbamidomethyläther (XI—XIII) verläuft, die im sauren Medium über die Butyläther III und VI in einer komplizierten Reaktion in Uronkondensate XXXIV und XXXV übergehen. Bei Kombination dieser Harze mit Alkydharzen wird, wie unsere Versuche beweisen, leicht Umätherung unter Verdrängung von Butoxyresten durch die Hydroxyle des Alkydharzes eintreten. Schließlich dürfte beim Einbrennen solcher Harzkombinationen eine Sprengung der Uronringe durch noch vorhandene freie Hydroxyle unter Umätherung erfolgen, wobei dann die entstehenden freien Methylole als Formaldehyd abgespalten werden und so zumindest zum Teil für die Formaldehydbelastigung verantwortlich sind.

Die von *Fahrenhorst*¹³ auf Grund von Wasser-Butanol-Bilanzen für butylierte Harze angenommene Methylol-methylenharnstoffstruktur XXXVI entspricht nicht den Tatsachen, da solche Verbindungen bei Behandlung mit Methanol-Salzsäure in Dimethylolharnstoff-dimethyläther V bzw. polymere Methylenharnstoffe mit verzweigter Struktur XXXVII übergeführt werden müßten. Das Auftreten von V bzw. XXXVII konnte jedoch bei Umsetzung des butylierten Harzes mit Methanol-Salzsäure nicht nachgewiesen werden.

Die Härtung des Dimethylolharnstoff-dibutyläthers VI soll nach *Fahrenhorst*¹³ ebenfalls zu einem Kondensat führen, in welchem Methylol-methylenharnstoffmoleküle XXXVI assoziiert sind. Wie die Ergebnisse der Papierchromatographie zeigen, unterscheidet sich ein solches Härtungsprodukt grundlegend von einem butylierten Harz und besteht aus einem Gemisch der einzelnen Glieder der polymerhomologen Reihe XXXVIII.



Experimenteller Teil

In Weiterentwicklung einer Arbeit von *Masatada Hamada*¹⁴ wurden unter Verwendung des gleichen Lösungsmittelgemisches, wie es *Hamada* angewendet hatte, die R_F -Werte einer Reihe weiterer Verbindungen bestimmt. Es wurde absteigend bei 18—21° auf Papierstreifen (13,5 × 5,6 cm) gearbeitet (S & S 2043 b/gl), wobei die Substanzen im Abstand von 3 cm aufgetragen wurden. Die von *Hamada*¹⁴ angewandte Anfärbemethode mit *Tollens-*

¹³ H. *Fahrenhorst*, *Kunststoffe* **45**, 219 (1955).

¹⁴ *Masatada Hamada*, *Kogyo-Nagaku Zashi* **58**, Nr. 4 (1955).

Reagens bzw. Ninhydrin wurde durch folgende ersetzt: das getrocknete Chromatogramm wurde mit einem Gemisch (90 ml Methanol, 10 ml Wasser, 10 Tropfen Eisessig) durch Sprühen angefeuchtet, anschließend in eine Cl_2 - ClO_2 -Atmosphäre eingehängt (2—3 Min.), getrocknet und mit Benzidinacetat (1% Benzidin in 10proz. Essigsäure) besprüht. Die einzelnen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate geben hierbei gut gefärbte blaue Flecken.

Die erwähnte Anfärbungsmethode ist nicht nur für stickstoffhaltige Substanzen anwendbar, sondern auch für die Anfärbung von Phenolen, Dioxyp-diphenylmethanen usw.

Über die R_F -Werte gibt folgende Tabelle Auskunft („Methode I“):

	R_F -Wert
Dimethyloluron-dibutyläther	0,93
Dimethylolharnstoff-dibutyläther	0,90
Bisbutoxymethylcarbamido-methyläther (XIV)	0,84
Dimethylolmethylen-diharnstoff-dibutyläther (XXVI)	0,84
Dimethyloluron-dimethyläther	0,84
Dimethylolharnstoff-monobutyläther (VII)	0,83
Monomethylolharnstoff-butyläther (III)	0,81
Dimethylolharnstoff-dimethyläther (V)	0,80
Monomethylolmethylen-diharnstoff-butyläther (XXIII)	0,77
Dimethylolmethylen-diharnstoff-dimethyläther (XXV)	0,76
Monomethylolharnstoff-methyläther (II)	0,71
Tetramethylol-methylen-diharnstoff	0,70
Dimethylolharnstoff (IV)	0,65
Trimethylol-methylen-diharnstoff (XXVII)	0,64
Trimethylol-biscarbamidomethyläther (XIII)	0,64
Monomethylolmethylen-diharnstoff-methyläther (XXII)	0,62
Monomethylolharnstoff (I)	0,60
Dimethylolbiscarbamido-methyläther (XII)	0,59
Dimethylol-methylen-diharnstoff (XXIV)	0,58
Harnstoff	0,56
Monomethylol-methylen-diharnstoff (XXI)	0,51
Monomethylolbiscarbamido-methyläther (XI)	0,51
Methylen-diharnstoff (XX)	0,46
Biscarbamidomethyläther (X)	0,46
Dimethylentriharnstoff (XXIX, n = 2)	0,38
„Dreiharnstoffäther“ (XV, n = 2)	0,38

Zur Unterscheidung der Biscarbamidomethyläther und der Methylen-diharnstoffe, welche gleiche R_F -Werte aufweisen, diente die Spaltmethode mit Methanol-HCl, wobei die Biscarbamidomethyläther X—XIII in die Methylenolharnstoffmethyläther (II, V) übergeführt wurden, während die Methylen-diharnstoffe (XX, XXI, XXIV, XXVII) entweder unverändert blieben (XX) oder in die Methyläther XXII und XXV umgewandelt wurden.

Zur Trennung der Methylenolharnstoff-alkyläther erwies sich ein Lösungsmittelgemisch aus Butanol-Äthanol-Wasser (3:1:1) als besonders geeignet. Es wurde auf S & S 2043 b/gI bei Temperaturen von 20—24° absteigend gearbeitet.

	R_F -Wert
Dimethylolharnstoff-dibutyläther (VI)	0,90
Methylolharnstoff-monobutyläther (III)	0,81
Dimethylolharnstoff-dimethyläther (V)	0,71
Monomethylolharnstoff-monomethyläther (II)	0,55
Dimethylolharnstoff (IV)	0,39
Monomethylolharnstoff (I)	0,36
Harnstoff	0,35
Methylendiharnstoff (XX)	0,26

Papierchromatographische Trennung von Hydroxybenzylcarbamiden

Zur besseren Erfassung der bei der Xylenolspaltung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten auftretenden Spaltprodukte wurde die Papierchromatographie der in Frage kommenden Spaltkörper entwickelt. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch n-Dibutyläther, Cyclohexan, Eisessig (20:10:7) angewendet. Papier S & S 2043 b/gl, Methode absteigend, Temperatur 20—24°. Die Anfärbung gelang sowohl mit 5proz. wäfr. NaOH und Diazosulfanilsäure als auch nach der oben beschriebenen Methode mit Cl₂—ClO₂ und Benzidin.

	R_F -Wert
2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan	0,95
N,N,N'-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid	0,91
N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid	0,81
N-Mono-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid	0,26

Härtung des Methylolurethans XVII

Der Nachweis der einzelnen Härtungsprodukte gelang mit Hilfe der Papierchromatographie. Als Laufmittel wurde n-Dibutyläther, Methanol, Wasser (50:50:5) verwendet; Temperatur 20—24°, absteigend, Papier S & S 2040 b/gl. Die Trennung gelingt nur dann, wenn bereits Entmischung der Bodenflüssigkeit eingetreten ist (nach etwa 3 Tagen).

	R_F -Wert
Methylendiurethan (XIX)	0,68
Biscarbäthoxyamido-methyläther (XVIII)	0,54
Methylolurethan (XVII)	0,42
Urethan	0,38

Entwickelt wurde mit Cl₂—ClO₂-Benzidin. Urethan ließ sich mit dieser Methode nicht erfassen und wurde mit *Tollens*-Reagens nachgewiesen.

0,5 g XVII wurden 1 Std. auf 82—85° erhitzt, wobei unter Abspaltung von 3% Formaldehyd etwas Urethan rückgebildet wurde. Neben unverändertem XVII wurde XVIII nachgewiesen.

Bei gleicher Behandlung bei 105° wurden 12% Formaldehyd abgespalten, daneben entstanden gleiche Mengen Äther XVIII neben unverändertem XVII.

Beim Erhitzen gleichmolarer Mengen Urethan und XVII auf 105° wurden 7% Formaldehyd abgespalten. Es wurden Urethan, XVII und XVIII nachgewiesen.

1 g XVIII wurde bei 1stdg. Härtung bei 110° nicht verändert.

2 g XVIII und 2 g Urethan wurden 1 Std. auf 110° erhitzt; im Reaktionsprodukt konnte neben unverändertem XVIII Methylendiurethan XIX nachgewiesen werden.

Härtung des Dimethylolharnstoffmonobutyläthers VII

a) 7,3 g III wurden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 6,4 g 33proz. Formalin, welches mit Bariumhydroxyd auf pH 12 gebracht worden war, bei 20° versetzt. Nach 20—30 Min. tritt Abscheidung von VII ein. Nach 10stdg. Stehen in der Kälte wird abgenutscht und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 99—100°, Ausb. 57%.

$C_7H_{16}N_2O_3$. Ber. N 15,90, O 27,24. Gef. N 15,86, O 26,80.

b) 3,6 g III wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei pH 12 bei 50° mit 6,4 g 35proz. Formalin versetzt und 2 Stdn. stehen gelassen. Hierbei fällt der Äther XIV kristallin an und wird nach 10stdg. Stehen in der Kälte aufgearbeitet. Aus Äthanol dünne Stäbchen, Schmp. 176°.

$C_{14}H_{30}N_4O_5$. Ber. N 16,76, O 23,92. Gef. N 16,96, O 24,15.

c) Bei Behandlung von VII und XIV mit 0,1proz. $CH_3OH-HCl$ bei 20° konnte in jedem Fall der Dimethylolharnstoff-dimethyläther V erhalten werden.

d) 1 g VII wurde 15 Min. auf 115° erhitzt (Butanol- und Wasserabspaltung!) und das Härtingsprodukt aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Feine Kristalle vom Schmp. 161—163°. Das Papierchromatogramm der Verbindung zeigt neben dem Äther XIV eine weitere Substanz, deren R_F -Wert zwischen denjenigen der Körper III und VI lag (Lösungsmittel n-Dibutyläther, Methanol, Aceton, Wasser 100:30:50:5, S & S 2043 b/gl, Durchlaufchromatogramm, absteigend).

Durch Methanol-HCl wird die Substanz in den Dimethylolharnstoff-dimethyläther V übergeführt.

XIV + XVI ($n = 2$). Ber. C 48,52, H 8,67, N 18,00.
Gef. C 48,23, H 8,43, N 18,22.

Härtung des Dimethylolharnstoffes

2 g Dimethylolharnstoff I wurden 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Hierbei trat leichter Formaldehydgeruch auf. Das Härtingsprodukt war kristallin und im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in heißem Wasser nur mehr sehr schwer löslich. Das Papierchromatogramm (Methode I) zeigte folgendes Bild: eine am Startpunkt hängen gebliebene Substanz, daneben viel Dimethylolbiscarbamido-methyläther XII, wenig Monomethylolharnstoff I, Dimethylolharnstoff IV, Biscarbamido-methyläther X, Monomethylolverbindung XI.

Bei Härtung von 0,2 g konnten nach 10—30 Min. im Papierchromatogramm Flecken festgestellt werden, welche den Ätherketten XV ($n = 3$, $n = 4$) zugeordnet werden können. Durch Behandlung mit Methanol-HCl wurden die Härtingsprodukte in viel Dimethylolharnstoff-dimethyläther V und wenig II umgewandelt.

Untersuchung eines butylierten Harzes

Harnstoff wurde mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:2,5 in wäbr. alkal. Medium bei 70° kondensiert und entwässert. Das so erhaltene Kondensat stellt eine trübe, fein kristalline Paste dar, die noch deutlich Formaldehydgeruch aufweist. Die papierchromatographische Untersuchung zeigt, daß es sich hier um ein Gemisch von I, IV, XI—XIII handelt. Behandlung mit 1proz. $CH_3OH-HCl$ führt zu wenig II neben viel V.

Das erhaltene Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat wird mit Butanol und wenig Oxalsäure bei pH 5 zunächst bei 80° und schließlich nach Zugabe von weiterem Butanol mehrere Stdn. auf 90—95° erhitzt. Hierauf wird bei 60° entwässert und das überschüssige Butanol im Vak. entfernt. Das Endkondensat enthält noch 30—35% freies Butanol. Im Papierchromatogramm (Methode I, S. 218) zeigt sich ein länglicher Fleck mit einem R_F -Wert von 0,93. III und VI konnten nicht nachgewiesen werden. Das lösungsmittelfreie Harz löst sich leicht in Alkoholen, Chloroform, Aromaten, ist jedoch in Wasser unlöslich.

Methanol-HCl führt in der Kälte unter Umätherung zu einem Kondensat, dessen R_F -Wert bei 0,82 liegt. Eine analoge Verschiebung der R_F -Werte ist auch bei Umwandlung der Butyläther III und VI in die Methyläther II und V zu beobachten. Das methylierte Kondensat ist in Wasser, Chloroform und 2,4-Xylenol in der Kälte leicht, in Äther schwer löslich.

Umsetzung mit 2,4-Xylenol und alkohol. Salzsäure führt das butylierte und das methylierte Kondensat in Tris-oxybenzylcarbamid, Bis-oxybenzylcarbamid und Diphenylmethan über.

Überführung des Methylendiharnstoffes XX in das Uronkondensat XXXIV

5,28 g XX wurden mit 12 g 35proz. Formalin bei pH 8—9 1½ Stdn. bei 70° behandelt und bei 40° entwässert. Im Papierchromatogramm (Methode I, S. 218) lassen sich XXI, XXIV, XXVII sowie Tetramethylolmethylendiharnstoff nachweisen. Das Produkt wurde mit 50 g Butanol und 0,6 g wasserfreier Oxalsäure 30 Min. auf 80° erhitzt und nach Zugabe von 25 g Butanol 2 Stdn. auf 90—95° erwärmt, neutralisiert und bei 50° von überschüssigem Butanol befreit. Der Rückstand stellt ein mit feinen Kristallen durchsetztes Harz dar, welches nach den Ergebnissen der Papierchromatographie (Methode I) folgende Körper enthält: XXIII, XXVI und XXXIV (länglich ziehender Fleck mit R_F -Wert 0,93).

Bei Behandlung mit Methanol-HCl trat unter Umätherung Bildung der Äther XXII und XXV ein, daneben entstand in Analogie zum butylierten Harz ein Kondensat, welches einen länglich ziehenden Fleck mit einem R_F -Wert von 0,82—0,83 aufweist.

Papierchromatographie der Verbindungen A, C, E

Verbindung A: Gleiche Mengen X, XI, XII, XIII, daneben XV ($n = 2, 3$), ein am Startpunkt hängender Fleck entspricht XV ($n = 5-8$).

Verbindung C: Gleiche Mengen X, XI, XII, wenig XIII, XV ($n = 2-4$), stärkerer, am Startpunkt hängender Fleck.

Verbindung E: Gleiche Mengen X, XI, XII, daneben XV, ($n = 2$).

Einzelheiten über die genannten Experimente, die Veränderungen des Dimethylolharnstoff-dibutyläthers, Abbau der einzelnen Kondensate mit 2,4-Xylenol usw. können in der Dissertation von H. Fitz, Univ. Graz 1959, nachgesehen werden.