

Über Umsetzungen von Harnstoff mit Alkoholen¹

Von ALFRED MAX PAQUIN

(Z. Naturforschg. 1, 518—523 [1946]; eingegangen am 16. April 1946)

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der I.G. Farbenindustrie A.G., Höchst a. M.

Die Umsetzung von Harnstoff mit Alkoholen zu Urethanen findet in vielen Fällen, besonders bei mehrwertigen Alkoholen mit benachbarten Hydroxylgruppen, nicht statt. Dafür entstehen Derivate der Iminodicarbonsäure oder der Anhydro-(oxyalkyl-carbamidsäuren). Es wurden Katalysatoren gefunden, welche die Urethanbildung begünstigen, und solche, welche die Umsetzung nach der anderen Richtung lenken. Bei 3- und mehrwertigen Alkoholen mit benachbarten Hydroxylgruppen entstehen höhermolekulare, wasserlösliche Harze. Mehrwertige Alkohole mit nicht benachbarten Hydroxylgruppen gestatten Urethangewinnung. Spaltprodukte des 1,3-Butylen-diurethans: flüchtige Basen, Anhydro- $\{[4\text{-oxy-butyl-(2)]-carbamidsäure}\}$ und $N.N'$ - $[\alpha\text{-Methyl-trimethylen}]$ -harnstoff. Verwendung als Weichmacher, Duftstoffe, kautschukartige Massen, Stabilisierungsmittel für Nitrobronzelacke und Zaponlacke, Futtermittel und als Textildruckerei-Hilfsmittel.

In Verfolg der bekannten Umsetzung von Harnstoff mit Alkoholen zu Urethanen wurde gefunden, daß in vielen Fällen nur eine sehr schlechte Ausbeute, in anderen Fällen überhaupt kein Urethan zu erhalten ist. Dafür entstehen andersartige, z. Tl. schwer oder gar nicht kristallisierende Umsetzungsprodukte, die in manchen Fällen höhermolekular sind^{2,3}.

Die Umsetzung von Harnstoff mit einwertigen Alkoholen liefert stets Urethan. Die Ausbeute hängt sehr von den Umsetzungsbedingungen ab. Durch gewisse Katalysatoren, vornehmlich durch Schwermetallsalze schwacher organischer Säuren, konnte sie bis auf 90 % der Theorie gesteigert werden. Andererseits ließ sich die Bildung der Urethane zugunsten der andersartigen Produkte durch Zusatz von starken Mineralsäuren oder von Salzen dieser Säuren praktisch gänzlich unterbinden. Die Umsetzung erfolgt normalerweise bei 140 bis 200°. Durch erhöhten Zusatz von starken Mineralsäuren war es möglich, die gleichen Umsetzungen schon bei 50 bis 70° zu erzielen, so daß die Kondensation auch mit unter 100° siedenden Alkoholen durchführbar war⁴.

¹ I. Mitteilung über eine aus äußeren Gründen plötzlich abgebrochene Arbeit „Neue Verbindungen des Harnstoffs und des Sulfamids“. Weitere Mitteilungen über die bisher erzielten Ergebnisse sollen an anderer Stelle erscheinen. Die Veröffentlichung erfolgt, weil keine Möglichkeit besteht, die Arbeit fortzusetzen. Da ein Teil der Protokolle und Journale nicht mehr zur Verfügung steht, muß teils ganz auf die Wiedergabe einiger Ergebnisse, teils auf die Angabe einiger Daten und Analysen verzichtet werden. Die vom Verf. genommenen Patente und Patentanmeldungen sind als Fußnoten angegeben.

Diese Umsetzung findet aber nicht nur mit echten Alkoholen, sondern auch mit solchen Substanzen statt, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, z. B. Milchsäureestern, Glycerinmono- und -diestern und dergleichen. Um die störende Bildung von Allophansäureestern zu verhindern, wurde im allgemeinen bei der Umsetzung statt 1 Mol Alkohol die 2—3-fache Menge angewandt.

Es wurde gefunden, daß es sich bei den Substanzen, die bei der Umsetzung von Harnstoff mit einwertigen Alkoholen dann entstehen, wenn eine Urethanbildung nicht stattfindet, um Derivate der Iminodicarbonsäure handelt. So konnten ohne Schwierigkeiten mehrere Iminodicarbonsäure-dialkylester hergestellt werden, von denen bereits der Iminodicarbonsäure-diäthylester⁵, allerdings auf andere Weise, hergestellt worden ist. Die Bildung dieser Verbindungen ist durch Kondensation zweier Urethanmoleküle miteinander zu erklären⁶.



Zweiwertige Alkohole mit benachbarten Hydroxylgruppen setzen sich mit Harnstoff in anderer Weise um, wobei ohne Katalysatoren die Ausbeute an Urethanen schlecht ist. Mit Hilfe

² Scheiber, Chemie u. Technologie d. künstl. Harze, S. 389 ff.

³ D.R.P. 506 963.

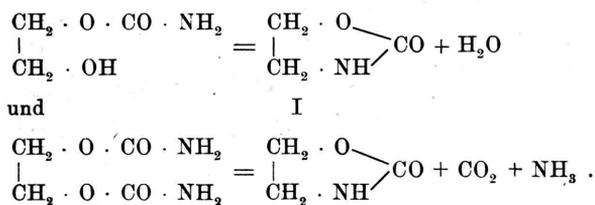
⁴ D.R.P. 508 795, E.P. 280 238, F.P. 706 044, A.P. 1924 253.

⁵ Beilstein, IV. Aufl., Bd. 3, S. 27, I. Erg.-Werk Bd. 3, S. 13.

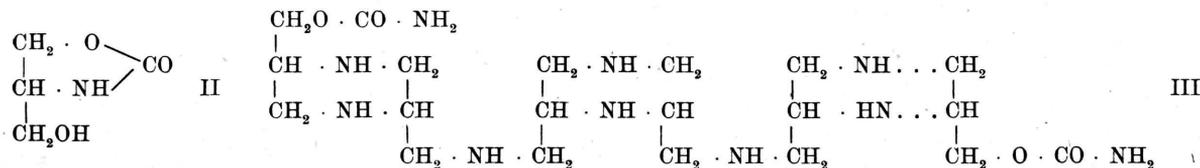
⁶ D.R.P. 506 963, E.P. 278 390, F.P. 641 770, A.P. 1902 889.



der genannten Katalysatoren läßt sich die Ausbeute jedoch beträchtlich steigern. Durch Zusatz saurer mineral-saurer Salze oder von freien Mineralsäuren wird die Urethanbildung völlig unterbunden und es entstehen Verbindungen vom Typ der Anhydro-(oxyalkyl-carbamidsäuren). Von dieser Klasse ist die Anhydro-[(β-oxyäthyl)-carbamidsäure], Oxazolidon-(2) (I)⁷ früher durch Umsetzung von Oxyäthylamin mit Kaliumcyanat erhalten worden. Diese Verbindungen entstehen entweder durch Umsetzung äquimolekularer oder der doppelten Mol-Mengen von Harnstoff mit zweiwertigen Alkoholen. Die Bildung ist sowohl aus dem Monourethan als auch aus dem Diurethan verständlich. Beispielsweise stellt sich die Umsetzung, ausgehend vom Glykol, folgendermaßen dar:



Auch Aminoäthanol reagiert in analoger Weise:



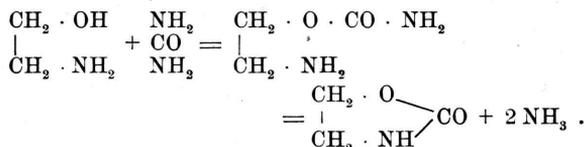
Naturgemäß könnte in Formel III die doppelte -NH-Brücke ebensogut auch in der 1.3-Stellung, und die einfache -NH-Brücke in der 2-Stellung sein, jedoch ist das für die Erkenntnis der prinzipiellen Struktur belanglos. Durch Bestimmung der abgespaltenen Mengen von Ammoniak und Kohlendioxyd sowie der Ausbeute konnte die Formel gestützt werden.

Mehrwertige Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppen nicht an benachbarten C-Atomen sitzen, setzen sich mit Harnstoff schwerer um; die Urethane sind ohne Verwendung von Katalysatoren in mäßiger Ausbeute erhältlich⁸. Nach Zusatz der beschriebenen Katalysatoren wird die Ausbeute ausgezeichnet.

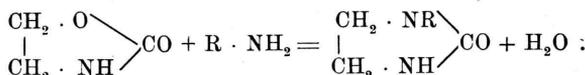
1.3-Butylen-monourethan, eine glycerinähnliche

⁷ Beilstein, IV. Aufl., Bd. 27, S. 135; Knorr, Rößler, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1281 [1903].

⁸ D.R.P. 501852. ⁹ D.R.P. 549194. ¹⁰ D.R.P. 713467.

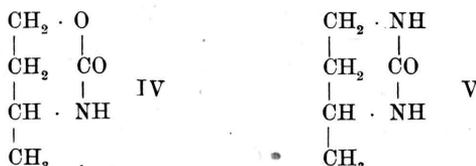


Die nach diesen Verfahren leicht zugänglich gewordene Verb. I wurde für die verschiedenartigsten Reaktionen herangezogen; u. a. gelang es, sie mit primären Aminen zu Harnstoffderivaten umzusetzen:



Dreiwertige Alkohole mit benachbarten Hydroxylgruppen liefern in keinem Falle bei der Umsetzung mit Harnstoff Urethane, auch nicht bei Verwendung der die Urethanbildung begünstigenden Salze. Glycerin ergibt, wenn es mit 1 oder 2 Mol. Harnstoff umgesetzt wird, identische Produkte, ein Öl, das vermutlich β-Anhydro-[α-oxymethyl-β-oxy-äthyl)-carbamidsäure], 4-Oxymethyl-[oxazolidon-(2)] (II) darstellt und in analoger Weise wie beim Glykol entstanden sein dürfte. Mit 3 Mol. Harnstoff umgesetzt, ergibt Glycerin ein hochmolekulares Harz von der vermutlichen Struktur III.

Flüssigkeit, zeigt bei der Destillation, auch im Vakuum, Neigung, sich in geringem Maße zu zersetzen, unter Regenerierung von 1.3-Butylen-glykol und Abscheidung unlöslicher Cyanursäure, welche milchige Trübungen hervorruft. 1.3-Butylen-diurethan zeigt eine interessante thermische Zersetzung¹⁰: neben einer geringen Menge piperidinartig riechender Aminbasen erhält man als Hauptausbeute ein Gemisch von Anhydro-[4-oxo-butyl-(2)]-carbamidsäure, 4-Methyl-2-oxo-tetrahydro-1.3-oxazin (IV) und N.N'-[α-Methyl-trimethylen]-harnstoff (V).



Diese beiden Verbindungen lassen sich leicht voneinander trennen. Die Bildung der Verb. V ist unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd unter Umlagerung erfolgt. Die Umsetzung von 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Butylenglykol ohne Zugabe von Katalysatoren, welche zu einer mäßigen Ausbeute von Diurethan führt, ist stets mit Kohlendioxydabspaltung verbunden. Es konnte nachgewiesen werden, daß dabei Verb. IV aus primär gebildetem Diurethan entsteht. Bei Gegenwart von Schwermetallsalzen organischer Säuren tritt keine Kohlendioxydabspaltung ein (Verb. IV entsteht nicht mehr) und die Urethanausbeute erhöht sich außerordentlich.

Spezielle Verwendungen für die Umsetzungsprodukte

Die meisten Umsetzungsprodukte bieten sich als Weichmacher oder als Zusatzprodukte zu Kunststoffen aller Art an¹¹. Sie haben z. Tl. recht gute Eigenschaften. In folgendem werden solche Umsetzungsprodukte angeführt, die infolge ihrer eigenartigen Eigenschaften entweder schon von besonderer Bedeutung sind oder eine solche noch erlangen können.

a) *Riechstoffe*. Es wurde beobachtet, daß einige höhere Urethane einen angenehmen, teerosenartigen Duft aufweisen¹². An Stärke und Schönheit nimmt der Duft zu, wenn für die Urethanbildung höhere aliphatische Alkohole oder solche mit verzweigter Seitenkette angewandt werden¹³. Weitere Nuancierungen und Verbesserungen konnten durch Substitution von einem oder beiden Wasserstoffatomen in der Aminogruppe erzielt werden¹⁴.

b) *Kautschukartige Kunststoffe*. Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit hochpolymeren Alkoholen ergeben kautschukartige, sehr elastische Massen¹⁵, welche ihre Elastizität noch nach Jahren unverändert erhalten. Die Löslichkeitseigenschaften und andere physikalische Daten lassen sich weitgehend durch die Umsetzungsbedingungen und durch die Verwendung von speziellen Harnstofftypen oder -substitutionsprodukten modifizieren. Teils für sich allein, teils in Kombination mit anderen Kunststoffen scheinen diese Produkte dazu berufen zu sein, in der Kunststoffindustrie eine Rolle zu spielen.

c) *Herstellung haltbarer Nitrolacke, die kupferhaltige Bronzen enthalten, und solcher Zaponlacke, welche polierte kupferhaltige Metalle nicht bräunen*. Das Gelatinieren und Vergrünen von Nitrolacken, die kupferhaltige Metallbronzen enthalten, welche zum Bronzieren weite Verbreitung gefunden haben, ebenso wie die Herstellung solcher Zaponlacke, welche blanke Oberflächen auf kupferhaltigen Metall-Legierungen nicht dunkel färben, wird durch einen kleinen Zusatz gewisser Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit Alkoholen vermieden bzw. erreicht. In der Lackindustrie hat das Verfahren Bedeutung erlangt¹⁶.

¹¹ D.R.P. 549 194. ¹² D.R.P. ang. ¹³ D.R.P. ang.

d) *Harnstoffumsetzungsprodukte mit mehrwertigen höheren Alkoholen oder Kohlehydraten als Futtermittel*. Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit höheren mehrwertigen Alkoholen, z. B. Pentaerythrit, Sorbit, Mannit u. ähnl., sowie solche mit Stärke oder stärkehaltigen Substanzen (Kartoffeln) haben angenehmen Geruch und Geschmack und werden bei Dauerfütterungsversuchen von Haustieren ohne Schaden vertragen. Die Produkte haben gegenüber dem Ausgangsmaterial einen erheblich gesteigerten Nährwert und können — auch bei Nicht-Wiederkäuern — eiweißreiche Futtermittel entweder ganz oder teilweise ersparen. Nebenprodukt ist das wertvolle Düngemittel Ammoniumsulfat. Das Verfahren hat in Notzeiten zur Einsparung eiweißreicher Auslandsfuttermittel erhebliche Bedeutung¹⁷.

e) *Textildruckerei-Hilfsmittel*. Eine Reihe von Umsetzungsprodukten von Harnstoffen mit Alkoholen hat sich als ausgezeichneter Zusatz zu Druckereipasten erwiesen. Unter Verwendung der üblichen Druck- und Fixiermittel erhält man besonders kräftige und farbreine Drucke, die sich durch Gleichmäßigkeit auszeichnen. Auch im Arbeitsgang selbst werden Vorteile erzielt¹⁸.

Beschreibung der Versuche

1—6. Benzylurethan.

Vorschrift Nr.	Harnstoff Gew.-Tle.	Benzylalkohol Gew.-Tle.	Zusätze Gew.-Tle.	Bedingungen	Urethan Ausb. in % d. Th.
1	60	324	—	5 Stunden 175—185 °	56
2	60	216	4 Zinkacetat	8 Stunden 150—160 °	87
3	60	216	4 Stannichlorid	8 Stunden 150—160 °	92
4	60	216	1 konz. H ₂ SO ₄	5 Stunden 175—185 °	kein Urethan*
5	60	216	6 Ammonbisulfat	5 Stunden 175—185 °	kein Urethan*
6	60	216	8 Glycerin	5 Stunden 175—185 °	kein Urethan*

* Weichharz, analysenrein kristallin.

7. *Iminodicarbonsäure-dibenzylester*. Die nach den Vorschriften 4, 5 und 6 erhaltenen Weichharze werden in gutem Vakuum fraktioniert destilliert. Die analysenreine Substanz erstarrt kristallin. Die Analyse stimmt auf eine Verbindung der Formel C₁₆H₁₅O₄N; demnach ist durch Kondensation zweier Moleküle Benzylurethan *Iminodicarbonsäure-dibenzylester* entstanden. Die Ausbeute ist gut. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

¹⁴ D.R.P. ang. ¹⁵ D.R.P. 519 049. ¹⁶ D.R.P. 529 990.

¹⁷ D.R.P. ang. ¹⁸ D.R.P. 543 462.

8—12. *Isobutylurethan*.

Vorschrift Nr.	Harnstoff Gew.-Tle.	Isobutanol Gew.-Tle.	Zusätze Gew.-Tle.	Bedingungen	Urethan Ausb. in % d. Th.
8	60	222	—	150 Stunden 108—126°	49
9	60	222	6 Bleiacetat	75 Stunden 108—126°	88
10	60	222	5 Kobaltchlorid	75 Stunden 108—126°	92
11	60	144	5 85-proz. H ₃ PO ₄	12 Stunden 80—85°	kein Urethan*
12	60	144	sehr schwacher HCl-Strom	10 Stunden 70—75°	kein Urethan*

* Viscoses Öl, analysenrein, kristallin.

13. *Iminodicarbonsäure-diisobutylester*. Die nach 11 und 12 erhaltenen Öle werden im Vakuum fraktioniert. Die reine Substanz erstarrt kristallin. Die Ausbeute ist gut. Die Analyse stimmt auf *Iminodicarbonsäure-diisobutylester* C₁₀H₁₉O₄N. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

Iminodicarbonsäure-diäthylester

a, 14—15. 92 Gew.-Tle. absol. *Äthylalkohol* (2 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden bei 40° bis zur Sättigung gerührt, dann läßt man 8 Gew.-Tle. konz. *Schwefelsäure* eintropfen und rührt 7—8 Stdn. bei 60—65°. Nach Abtrennen des Ammonsulfates mittels Alkohol-Acetons erhält man ein viscoses Öl, das in reinem Zustande kristallin wird.

Das Öl wird bei 15 mm fraktioniert. Das zwischen 130—140° Übergehende wird nochmals fraktioniert und erstarrt dann kristallin. Schmp. 50°. Die Ausbeute ist gut. Die Analyse stimmt auf *Iminodicarbonsäure-diäthylester* C₆H₁₁O₄N.

b, 16. 267 Gew.-Tle. *Carbaminsäureäthylester*, 15 Gew.-Tle. *Glycerin* und 7 Gew.-Tle. 85-proz. *Phosphorsäure* werden am Kühlrohr unter Rühren erhitzt. Bei 185° beginnt lebhaft Ammoniakabspaltung. Nach 4 Stdn. wird eine Siedetemperatur von 220° erreicht. Weiteres Rühren bei 215—220° während 6 Stdn., dann wird wie bei a gereinigt und fraktioniert. Man erhält reinen *Iminodicarbonsäure-diäthylester* in guter Ausbeute.

17—18. *Iminodicarbonsäure-bis-(milchsäure-butylester)-ester*, C₄H₉ · O · CO · CH(CH₃) · O · CO · NH · CO · O · CH(CH₃) · CO · O · C₄H₉. 438 Gew.-Tle. *Milchsäurebutylester* (3 Mol.), 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) und 8 Gew.-Tle. pulv. *Kaliumbisulfat* werden am Rückflußkühler unter Rühren 4 Stdn. im Sieden gehalten. Die Temperatur steigt hierbei auf über 200°. Nach dem Reinigen erhält man ein viscoses Öl, das durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt wird. Die Analyse stimmt auf C₁₆H₂₇O₈N. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

19—20. *Iminodicarbonsäure-bis-(glycerindiacetyl-ester)-ester*, (CH₃ · CO · O · CH₂)₂ CH · O · CO · NH · CO · O · CH(CH₂ · O · CO · CH₃)₂. 176 Gew.-Tle. *Diacetin* (1 Mol.), 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) und 6 Gew.-Tle. 85-proz. *Phosphorsäure* werden 8 Stdn. am Kühlrohr bei 165—170° gerührt. Nach dem Reinigen erhält man ein dickflüssiges Öl, das durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt wurde. Die Analyse stimmt auf C₁₆H₂₃O₁₂N. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

21—24. *Methylcyclohexyl-urethan*.

Vorschrift Nr.	Harnstoff Gew.-Tle.	Methylcyclohexanol Gew.-Tle.	Zusätze Gew.-Tle.	Bedingungen	Urethan Ausb. in % d.Th.
21	60	345	—	4 Stunden 160—205°	18
22	60	345	—	6 Stunden 150—160°	56
23	60	345	7 Zinkacetat	5 Stunden 150—155°	83
24	60	345	7 85-proz. H ₃ PO ₄	5 Stunden 160—185°	kein Urethan*

* Glasiges Weichharz.

25. *Iminodicarbonsäure-bis-[methylcyclohexylester]*. Das nach 24 erhaltene Weichharz wird durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Die reine Substanz bleibt selbst nach jahrelangem Aufbewahren weichharzartig-amorph. Die Ausbeute ist gut. Die Analyse stimmte auf C₁₆H₂₉O₄N. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

Glykol-diurethan und *Anhydro-[(β-oxy-äthyl)-carbaminsäure]* (I)

26. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden am Rückflußkühler mit anschließendem absteigendem Kühler 2 Stdn. bei 135 bis 145°, dann 2 Stdn. bei 145—165° und 1 Stde. bei 165 bis 175° gerührt. Neben der Ammoniakabspaltung wird Wasser gebildet, welches allmählich abdestilliert. Die Umsetzung ist beendet, wenn etwa 1 Mol Wasser abgespalten worden ist. Das Umsetzungsprodukt erstarrt nach Fraktionieren im Vakuum kristallin. Schmp. 91°. Die Substanz ist identisch mit Verb. I.

27. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol.) und 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) werden am Rückflußkühler 1½ Stdn. bei 150—155° gerührt. Nach dem Abkühlen erhält man einen Kristallbrei, aus dem nach dem Umkristallisieren aus Alkohol *Glykol-diurethan* in einer Ausbeute von 19% d. Th. erhalten wird. Der größte Teil des Umsetzungsproduktes, der sich in der Mutterlauge befindet, stellt ein Weichharz dar, das sich nach der Reinigung als Verb. I erweist.

28. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol.), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) und 8 Gew.-Tle. *Manganacetat* werden 1½ Stdn. bei 135—145° und 1½ Stdn. bei 145—155° ge-

rührt. Nach dem Abkühlen erhält man einen steifen Kristallbrei, aus dem nach dem Anteigen mit Alkohol-Aceton eine Rohausbeute von *Glykol-diurethan* von 78% d. Th. erhalten wird.

29. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol.), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) und 4 Gew.-Tle. *Phosphorsäure* werden 2 Stdn. bei 135—145°, 2 Stdn. bei 145—155° und 2 Stdn. bei 155—165° am Rückflußkühler gerührt, wobei neben der Ammoniakabspaltung lebhaftes Kohlendioxydentwicklung auftritt. Nach dem Abkühlen erhält man ein Weichharz, das keine Spur Diurethan enthält. Nach dem Reinigen durch Vakuumfraktionierung erweist sich das Umsetzungsprodukt als Verb. I.

30. 61 Gew.-Tle. *Aminoäthanol* (1 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden 2½ Stdn. bei 125—135° und 2½ Stdn. bei 135—150° gerührt. Das amorphe Umsetzungsprodukt wird fraktioniert; es erweist sich als Verb. I.

β-Anhydro-[α-oxymethyl-β-oxyläthyl]-carbamidsäure (II)

31. 92 Gew.-Tle. *Glycerin* (1 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden 5 Stdn. bei 135—145° gerührt. Das viscos-ölige Umsetzungsprodukt wird im Vakuum fraktioniert. Der Durchschnitt mehrerer Analysen ergibt Werte, die mit hinreichender Genauigkeit auf die Verbindung $C_4H_7O_2N$ (II) stimmen.

32. 92 Gew.-Tle. *Glycerin* (1 Mol.) und 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) werden nach 31 umgesetzt. Neben Ammoniak entsteht reichlich Kohlendioxyd. Wasser wird nicht beobachtet. Die Analysenwerte stimmen mit denen von 31 überein. Die Ausbeuten entsprechen etwa der Theorie.

Umsetzungsprodukt aus Glycerin mit 3 Mol Harnstoff (III)

33—35. 92 Gew.-Tle. *Glycerin* und 180 Gew.-Tle. *Harnstoff* werden 1½ Stdn. bei 130—140° und 2½ Stdn. bei 155—165° gerührt. Die hellbraune Schmelze wird auf ein Blech gegossen. Man erhält ein hartes sprödes Harz, das leicht wasserlöslich ist und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die quantitative Bestimmung ergab: 75 Gew.-Tle. Ammoniak, 127 Gew.-Tle. Kohlendioxyd und 68 Gew.-Tle. Harz. Für die vermutlich entstandene kettenförmige Verbindung errechnet sich: Ammoniak = $17 \cdot (9n-2)/2n = 68-76,5$ (bei $n = 2-500$), Kohlendioxyd = $44(3n-2)/n = 88$ bis 132 (bei $n = 2-500$), Ausbeute = $(105 + n \cdot 63,5)/n = 116-63,7$ (bei $n = 2-500$).

An Hand der leicht aufstellbaren Tabelle kann auf Grund der Versuchsergebnisse geschlossen werden, daß die Gliederzahl n der Kette eine Größenordnung von 10—50 haben muß.

Führt man die Reaktion unter Zusatz von 8 Gew.-Tln. *Zinkacetat* bei 4-stdg. Rühren bei 140—145° oder unter Zusatz von 4 Gew.-Tln. *Phosphorsäure* bei 3½-stdg. Rühren bei 135—145° durch, so erhält man dasselbe Produkt.

1.3-Butylen-monourethan

36. 270 Gew.-Tle. *Butylenglykol* (3 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden 2 Stdn. bei 175—185°

und 3 Stdn. bei 180—200° gerührt. Bei der Fraktionierung bei 130—190° (15 mm) erhält man das Mono-urethan, das rein bei 174—178° übergeht. Ausb. 52% d. Th.; wird die Umsetzung unter Zugabe von Zinkacetat durchgeführt, so steigt die Ausbeute auf 88%.

$C_5H_{11}O_2N$. Gef. C 44,86, H 8,71, N 10,23.
Ber. C 45,10, H 8,38, N 10,52.

1.3-Butylen-diurethan

37. 90 Gew.-Tle. *1.3-Butylenglykol* (1 Mol.), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) und 6 Gew.-Tle. *Zinkacetat* werden bei 175—185° gerührt. Das kristallin erstarrende Umsetzungsprodukt wird aus Wasser umkristallisiert, in dem es heiß leicht, kalt schwer löslich ist. Schmp. 152°. Ausb. 78% d. Th.

$C_6H_{12}O_4N_2$. Gef. C 40,88, H 6,91, N 15,78.
Ber. C 40,80, H 6,83, N 15,92.

Weichharz aus 1.3-Butylenglykol

38. 90 Gew.-Tle. *1.3-Butylenglykol* (1 Mol.), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) und 5 Gew.-Tle. 85-proz. *Phosphorsäure* werden 2½ Stdn. bei 145—155° und 3 Stdn. bei 160—170° gerührt. Durch Bildung von Ammoncarbonat durch abgespaltenes Ammoniak und Kohlendioxyd verstopft sich der Kühler, so daß er von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden muß. Nach Vakuumbehandlung erhält man ein helles, wasserlösliches Weichharz.

Anhydro-[4-oxyläthyl-(2)]-carbamidsäure (IV)

39. 200 Gew.-Tle. *1.3-Butylen-monourethan* und 10 Gew.-Tle. pulv. *Chlorzink* werden am Rückflußkühler mit anschließendem absteigendem Kühler so lange im Sieden gehalten, als noch Wasser übergeht. Das Umsetzungsprodukt wird bei 10—12 mm fraktioniert, wobei das von 185—195° übergehende Destillat technisch reine Verb. IV darstellt. Aus Aceton umkristallisiert: Schmp. 91°. Ausb. 117 Gew.-Tle.

$C_5H_9O_2N$. Gef. C 52,31, H 7,89, N 12,10.
Ber. C 52,20, H 7,83, N 12,17.

40. *Aminbasen aus 1.3-Butylen-diurethan*: 176 Gew.-Tle. *1.3-Butylen-diurethan* (1 Mol.) werden unter Rühren bei absteigendem Kühler allmählich auf 240° erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Es destilliert fortlaufend eine gelbbraune Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch. Die Ausbeute schwankt sehr mit der Art des Erhitzens und beträgt im Durchschnitt 46 Gew.-Tle. Über Fraktionierung und weitere Umsetzungen der Aminbasen kann wegen Fehlens der Unterlagen nicht berichtet werden.

Die Gewinnung der Basen kann auch in der Weise erfolgen, daß von einem Ansatz zur Gewinnung von Butylendiurethan, also etwa nach Vorschrift 37, ausgegangen wird. Die Erhitzung wird hierbei entsprechend auf 240° getrieben.

41. Der nach 40 hinterbleibende Destillationsrückstand erstarrt kristallin. Er wird mit warmem Aceton angeteigt und abgesaugt. Aus der klaren Lösung kristallisiert Verb. IV. Nach erschöpfender Auslaugung

ergeben die Acetonauszüge eine Ausbeute an technisch reinem Produkt von 70 Gew.-Teilen.

42. *N·N'*-[α -Methyl-trimethylen]-harnstoff¹⁹ V. Der Rückstand des Acetonauszuges von 41 wird aus Alkohol umkristallisiert. Das analysenreine Produkt schmilzt bei 201° unzersetzt und siedet bei 330° mit beginnender Zersetzung. Ausb. 48 Gew.-Tle. *N·N'*-[α -Methyl-trimethylen]-harnstoff.

$C_5H_{10}ON_2$. Gef. C 52,82, H 8,83, N 24,42.

Ber. C 52,65, H 8,78, N 24,58.

43. Kondensationsprodukt aus Polyvinylalkohol und Harnstoff. 270 Gew.-Tle. Polyvinylalkohol, 240 Gew.-Tle. Harnstoff und 500 Gew.-Tle. Wasser werden bei 100° gerührt. Das Sieden soll so lebhaft sein, daß stets ein kleiner Teil des Wasserdampfes aus dem Kühler entweicht. So läßt sich nach etwa 6 Stdn. die Tem-

¹⁹ Auf anderem Wege dargestellt durch J. Tafel u. R. Weinschenk, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3379 [1900].

peratur auf 125° steigern. Die Masse wird, bei dauernder Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd, welche als Ammoncarbonat den Kühler verstopfen, immer viscoser, gummiartiger und fadenziehend. Schließlich wird der Kühler entfernt und allmählich bis auf 140° erhitzt. Die Masse ist bis zuletzt noch rührbar. In kaltem Zustande ähnelt sie Kautschuk, ist äußerst elastisch und nimmt selbst bei starken Deformationen ihre ursprüngliche Form wieder an. Nach einer Lagerzeit von 12 Jahren war die Elastizität unverändert geblieben.

44. Kondensationsprodukt aus Polyvinylalkohol, Harnstoff und Glykol. 270 Gew.-Tle. Polyvinylalkohol, 460 Gew.-Tle. Harnstoff und 450 Gew.-Tle. Äthylenglykol werden 4 Stdn. auf 125–150° erhitzt. Die Masse wird allmählich gummiartig, läßt sich aber bis zuletzt noch rühren. Im Vakuum wird alles Flüchtige abgetrieben und es hinterbleibt eine kautschukartige Masse ähnlich derjenigen von 43. Die Elastizität war nach 12 Jahren noch unverändert.

Über variable Erbmerkmale der Flügeltracheen bei Ephestia und ihre Beziehungen zum Geäder

VON KARL HENKE und CHRISTEL BERHORN

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 1, 523–530 [1946]; eingegangen am 13. Juli 1946)

Die Gliederung des imaginalen Tracheensystems auf dem Hinterflügel von *Ephestia* ist von der des vorher ausgebildeten pupalen Systems relativ unabhängig und wird auch durch den Verlauf der Flügellakunen nur unvollständig bestimmt. Die Variabilität zweier seiner Hauptstämme ist bei verschiedenen Inzuchtlinien nach Art und Ausmaß verschieden. Die Entwicklung dieser Tracheenstämme richtet sich unter anderem nach dem Verhalten zweier Lakunenäste, die in Abhängigkeit von ihrem Abstand, von Außenbedingungen und einer Anzahl analysierter Gene unter der Wirkung mindestens zweier verschiedener Entwicklungsfaktoren miteinander verschmelzen können. Der Bereich dieser Lakunen wird um so häufiger von beiden Tracheen gleichzeitig besetzt, je weniger weit die Verschmelzung fortschreitet, am häufigsten wenn sie ganz ausbleibt. Im übrigen variieren die beiden Tracheenstämme in Abhängigkeit voneinander, indem sie sich in der Besetzung bestimmter Abschnitte des Geäders gegenseitig vertreten. Bei einem Inzuchtstamm mit besonders großer Variabilität der imaginalen Tracheen verschiebt sich das Verhältnis ihrer Ausbildungsgrade mit dem Ausmaß der Verschmelzung der erwähnten Aderäste. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten sind mit der Annahme zu deuten, daß die Ausbildung eines imaginalen Tracheenastes die Entwicklung weiterer Äste in seiner Umgebung hemmt.

Erbfaktoren mit variabler Manifestation bereiten zwar der genetischen Analyse besondere Schwierigkeiten, sind aber für die entwicklungsphysiologische Betrachtung oft um so aufschlußreicher, weil die von ihnen beeinflussten Merkmale vielfach *Entwicklungskorrelationen* erkennen lassen, welche einerseits die Bedingungen einzelner Organbildungen, andererseits die Wirkungsweise bestimmter Erbfaktoren beleuchten.

Manche Entwicklungsleistungen beginnen erst unter dem Einfluß bestimmter Mutationen zu variieren. Die Träger der Mutation weichen dann bald nur zum Teil, bald in wechselndem Ausmaß, schließlich auch wohl in einer zunächst mehr als qualitativ verschiedenartig erscheinenden Weise von dem durch die Wildform repräsentierten Normaltypus ab. Zu der letzten Gruppe der qualitativ variablen Mutationswirkungen sind z. B. solche Fälle zu rechnen, in denen eine Mutation in verschiedenen Körperregionen ihres Trä-