

Über hochmolekulare Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit Formaldehyd.

Von H. SCHEIBLER, F. TROSTLER und E. SCHOLZ.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 9. Sept. 1928.)

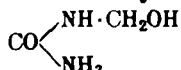
In den letzten Jahrzehnten ist eine Reihe von Kunstmassen bekannt geworden, die durch Kondensation von Aldehyden, vornehmlich von Formaldehyd, mit verschiedenen sauren und basischen Stoffen dargestellt werden: z. B. Bakelit aus Phenol und Formaldehyd, Galalith aus Casein und Formaldehyd und ferner aus Harnstoff und Formaldehyd erhaltene Kondensationsprodukte. H. John¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Harnstoff auf überschüssigen Formaldehyd in wässriger Lösung schleimige Massen und beim Erhitzen derselben feste, unlösliche Produkte, die allerdings technisch noch nicht brauchbar waren. Verbessert wurde das Verfahren von H. Goldschmidt²⁾ und gleichzeitig von F. Pollak³⁾. Letzterer bezeichnet das von ihm hergestellte Produkt mit dem Namen „Pollopas“.

Die im allgemeinen hornartige, undurchsichtige Kunstmasse kann unter besonderen Vorsichtsmaßregeln völlig klar und durchsichtig erhalten werden. Der Pollopas wurde als Ersatz für Horn und Glas vorgeschlagen. Seine Fähigkeit, nicht zu zersplittern, ließ ihn auch zur Herstellung optischer Gegenstände als geeignet erscheinen⁴⁾. Allerdings ist er chemischen Einflüssen gegenüber wenig widerstandsfähig, wodurch seine Verwendungsmöglichkeiten stark eingeschränkt werden.

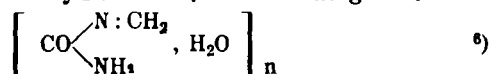
Über die Bildungsreaktionen und über die Konstitution dieser Kunstmasse war bisher nur wenig bekannt. Auf zwei verschiedenen Wegen ist nun versucht worden, eine Aufklärung herbeizuführen. Einerseits wurden, von einfachen, gut charakterisierten Verbindungen des Harnstoffs mit Formaldehyd ausgehend, hochmolekulare Substanzen dargestellt. Andererseits wurde die Kunstmasse durch vorsichtige chemische Eingriffe so weit abgebaut, bis man zu einfachen, bekannten Substanzen kam.

Synthetische Untersuchungen.

Das erste Einwirkungsprodukt des Harnstoffs mit Formaldehyd ist Monomethylolharnstoff⁵⁾



der in neutraler, wässriger Lösung aus äquimolekularen Mengen beider Komponenten entsteht. In wässriger Lösung wird dieser durch eine Spur Salzsäure in eine hochmolekulare, wasserunlösliche Substanz verwandelt, die die gleiche analytische Zusammensetzung hat, die man aber als 1 Mol. Wasser in fester Bindung enthaltenden Methylenharnstoff aufgefaßt hat:



¹⁾ H. John, Österr. Pat. 78 251.

²⁾ H. Goldschmidt u. O. Neuß, D.R.P. 412 614.

³⁾ F. Pollak, D.R.P. 418 055. F. Pollak u. K. Ripper, Chem.-Ztg. 48, 569, 582 [1924].

⁴⁾ Vgl. auch Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik u. H. Ramstetter, D.R.P. 416 753.

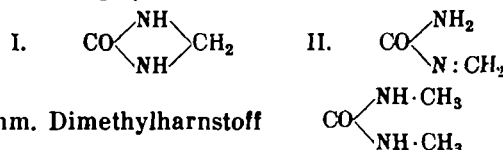
⁵⁾ A. Einhorn u. A. Hamburger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 27 [1908]; LIEBIGS Ann. 361, 131 [1908]. A. E. Dixon, Journ. chem. Soc. London 113, 238 [1918]; Chem. Ztrbl. 1919, I, 612.

⁶⁾ Lüdy, Monatsh. Chem. 10, 297 [1889].

Dieser entsteht auch direkt bei der Einwirkung von 1 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Formaldehyd in Gegenwart von wenig Salzsäure.

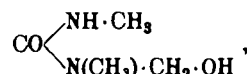
Es wurde nun gefunden, daß man durch Behandeln von Methylohlharnstoff mit Eisessig zwei neue Modifikationen des Methylenharnstoffs erhält, eine in Eisessig lösliche Verbindung, die 1 Mol. Essigsäure auf durchschnittlich 12 Mol. Methylenharnstoff gebunden enthält, und eine in Eisessig unlösliche Verbindung mit 1 Mol. Wasser auf durchschnittlich 12 Mol. Methylenharnstoff.

Für Methylenharnstoff kommen zwei Konstitutionsformeln in Frage⁷⁾:

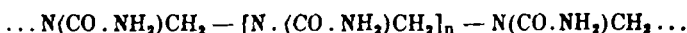


Da symm. Dimethylharnstoff

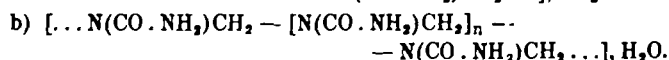
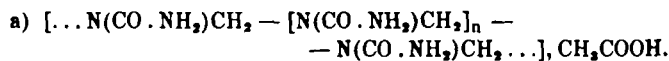
mit Formaldehyd zwar eine Monomethylolverbindung liefert:



aber kein dem Methylenharnstoff entsprechendes Kondensationsprodukt, für das nur die cyclische Formel analog I in Betracht käme, so gewinnt für Methylenharnstoff die acyclische Formel II an Wahrscheinlichkeit. Außerdem macht sie den Zusammenschluß vieler Moleküle zu kettenartigen Verbänden verständlich:



An die endständigen freien Valenzen der Kette hat man sich nun 1 Molekül Wasser oder Essigsäure angelagert zu denken.



Bei den oben erwähnten zwei Methylenharnstoff-Modifikationen liegen solche Ketten von durchschnittlich 12 Gliedern vor. Der in Eisessig lösliche Körper entspricht der Formel a, der in Eisessig unlösliche der Formel b. Diese Auffassung schließt sich an die Ansichten Staudingers⁸⁾ über die Konstitution der Polyoxymethylene, des Polyvinylalkohols und anderer hochmolekularer organischer Verbindungen an.

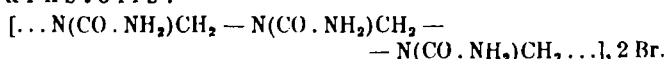
Der polymere Methylenharnstoff ist befähigt, Anlagerungsverbindungen mit den Halogenen zu liefern. Diese Produkte entstehen sowohl aus einer Eisessiglösung von Methylohlharnstoff bei Zugabe einer Lösung des Halogenes in Eisessig, als auch bei der Einwirkung von Halogen auf fertiggebildeten, in Eisessig suspendierten Methylenharnstoff. Die amor-

⁷⁾ M. van Laer, Bull. Soc. chim. Belg. 28, 381 [1919]; Chem. Ztrbl. 1923, I, 902.

⁸⁾ H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].

phen⁹⁾ Halogen-Anlagerungsprodukte sind nicht sehr beständig. Sie geben an der Luft beim Stehen oder gelinden Erwärmen Halogen ab und riechen infolgedessen danach. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin u. a. unlöslich.

Aus der leichten Abspaltbarkeit von Brom folgt, daß die Bromatome in diesen Anlagerungsprodukten sehr locker gebunden sind. Es ist unwahrscheinlich, daß es sich um Bromamine oder Bromamide handelt, da dann bedeutend mehr Brom in den Anlagerungsprodukten enthalten sein müßte. Die Bildung dieser Bromverbindung aus dem polymeren Methylenharnstoff kann vielmehr so aufgefaßt werden, daß je zwei Bromatome die freien Valenzbeträge an den Enden der Kette absättigen an Stelle des Essigsäure- oder Wassermoleküls. Da aber der Bromgehalt (42,4%) höher ist, als es der durchschnittlichen Molekülgröße unserer Methylenharnstoff-Modifikation entspricht, so muß bei der Einwirkung von Brom eine Spaltung in kleinere Bruchstücke eingetreten sein. Der Bromgehalt entspricht der Halogenanlagerungsverbindung eines trimeren Methylenharnstoffs:

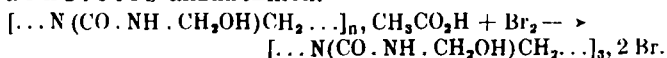


Wie im folgenden noch näher ausgeführt werden wird, geben auch die Kunstmasse und ihre Abbauprodukte ähnliche Halogenanlagerungsverbindungen.

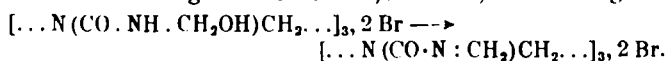
Als weitere Stufe auf dem Wege zur Kunstmasse wurde die Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Harnstoff untersucht. Auch hier wurde wieder die Methylolverbindung, in diesem Falle also Dimethylolharnstoff¹⁰⁾ dargestellt, und zwar in neutraler, wässriger Lösung. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die leicht zersetzliche Verbindung in reinem Zustande isoliert. Bei längerem Stehen wird Formaldehyd abgespalten und es hinterbleibt der bekannte wasserhaltige polymere Methylenharnstoff:



Löst man Dimethylolharnstoff in der Kälte in Eisessig, so findet keine Abscheidung eines unlöslichen Körpers statt. Auf Zusatz von Brom in Eisessig scheidet sich eine Bromanlagerungsverbindung ab, die sich ihrem Bromgehalte nach von trimerem Methylolmethylenharnstoff ableitet. In der Eisessiglösung hat man also wohl das Essigsäureanlagerungsprodukt des Methylolmethylenharnstoffs anzunehmen.



Bei längerer Einwirkung der Bromlösung auf das eben beschriebene Bromanlagerungsprodukt geht dieses in die entsprechende Verbindung des Dimethylenharnstoffs über, wie dies aus der Zunahme des Bromgehaltes von 34,4 auf 38,4% hervorgeht.



So haben sich also in Form der Essigsäure- und Bromanlagerungsverbindungen die in monomolekularem

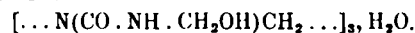
⁹⁾ Nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Bernauer vom Institut für Mineralogie und Petrographie an der Technischen Hochschule Berlin zeigen alle hier beschriebenen Substanzen außer Mono- und Dimethylolharnstoff und Methylolmethylenharnstoff keine für Kristallstruktur sprechende Doppelbrechung. Bei der Kunstmasse war Spannungsdoppelbrechung zu beobachten.

¹⁰⁾ C. Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2438 [1896]. Einhorn u. Hamburger, ebenda 41, 26 [1908]; LIEBIGS Ann. 361, 132, 139 [1906].

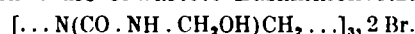
Zustände nicht existenzfähigen Körper: Methylolmethylen- und Dimethylenharnstoff darstellen lassen.

Zum kristallinen¹¹⁾ trimeren Methylolmethylenharnstoff gelangt man außerdem noch bei der Kondensation von 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Harnstoff in Gegenwart von wenig Ammoniak.

Die analytisch gefundenen Werte sprechen für eine Verbindung von 3 Mol. Methylolmethylenharnstoff mit 1 Mol. Wasser:



Die daraus hergestellte Bromanlagerungsverbindung hatte ebenfalls die erwartete Zusammensetzung:



In ätzalkalischer Lösung entstehen aus Formaldehyd und Harnstoff Produkte mit wechselndem Stickstoffgehalt je nach Menge und Konzentration des angewandten Alkalis¹²⁾.

Analytische Untersuchungen.

Um einen Einblick in den Aufbau der Kunstmasse zu gewinnen, wurde auf verschiedene Weise versucht, diese in lösliche Spaltstücke zu zerlegen. Hier kam zunächst die durch Mineralsäuren bewirkte Hydrolyse in Betracht, die bei genügend langer Durchführung zu Formaldehyd, Kohlensäure und Ammonsalz führt. M. van Laer¹³⁾ hat ein Chlorhydrat der Kunstmasse beschrieben, dem er die Formel $C_{12}H_{20}N_{10}O_5 \cdot HCl$ zuerteilte, und das er durch Auflösen der Kunstmasse in heißer, normaler Salzsäure erhalten hatte. Es kann sich aber nur um ein Gemisch von Ammonchlorid und verschiedenen partiellen Abbauprodukten handeln, die selbst keine salzsauren Salze bilden.

Bei längerem Kochen mit Eisessig löst sich die Kunstmasse vollständig, und aus der im Vakuum stark eingedampften Lösung wird durch absoluten Alkohol ein amorphes weißes Pulver gefällt, das in kaltem Wasser klar löslich ist, wenn man genügend lange (6 bis 7 Stunden) gekocht hat (Abbauprodukt A). Der Abbau mit Eisessig ist von zwei Erscheinungen begleitet: Zunächst findet während des Kochens Abspaltung von Formaldehyd statt, dann tritt später außerdem der Geruch des Methylamins auf. Setzt man dem Eisessig Essigsäureanhydrid zu, um bei der Spaltung entstehendes Wasser zu binden, so war keine Methylaminentwicklung wahrzunehmen. Es ergibt sich daraus, daß das Auftreten von Methylamin nur in Gegenwart von Wasser stattfindet, und daß bei der hydrolytischen Spaltung die Gruppe $CH_2 : N$ losgelöst wird, die dann durch einen von Formaldehyd bewirkten Reduktionsprozeß in Methylamin übergeht. Die quantitative Bestimmung des Methylamins zeigte allerdings, daß es sich nur um eine Nebenreaktion handelt, die zahlenmäßig nicht ins Gewicht fällt. Ein Zusatz von Essigsäureanhydrid ist, trotzdem er diese Nebenreaktion verhindert, nicht ratsam, weil außer dem gewöhnlichen Abbauprodukt A noch ein acetyliertes Derivat desselben (s. u.) entsteht, das sich infolge ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse schwer von A trennen läßt. Abbauprodukt A liefert bei der hydrolytischen Spaltung mit starker Phosphorsäure außer Formaldehyd, Kohlensäure und Ammonsalz auch noch eine bestimmte Menge Essigsäure.

Durch Behandlung des Abbauproduktes A mit Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung lassen sich noch weitere Acetylgruppen einführen, und es wurde

¹¹⁾ Vgl. Fußnote 8.

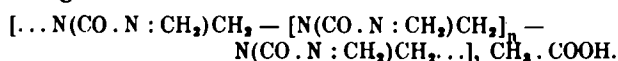
¹²⁾ Einhorn u. Hamburger, l. c.

¹³⁾ M. van Laer, l. c.

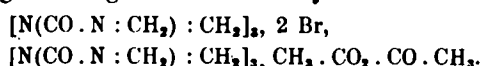
nun ein chloroformlöslicher Körper: acetyliertes Produkt B, erhalten, der sich auf Zusatz von Äther in fester Form isolieren ließ.

Die Kunstmasse, das Abbauprodukt A und das aus letzterem erhaltene acetylierte Produkt B liefern Bromanlagerungsverbindungen. Diese gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften völlig den Bromanlagerungsverbindungen des Methylenharnstoffs, des Methylolmethylenharnstoffs und des Dimethylenharnstoffs. Harnstoff selbst zeigt diese Reaktion nicht, aber auch andere hochmolekulare Stoffe, wie der polymere Formaldehyd, sind nicht befähigt, Brom anzulagern. Es handelt sich also um eine typische Reaktion der hochmolekularen Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit Formaldehyd.

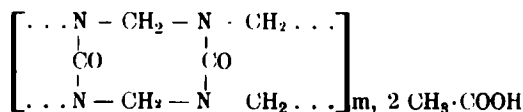
Die analytischen Untersuchungen der Kunstmasse, ihrer Abbauprodukte und ihrer Bromanlagerungsverbindungen gestatten nun, sich bestimmte Vorstellungen über die Konstitution der Kunstmasse und ihrer Abbauprodukte zu machen. Man hat sich demnach eine kettenförmige Aneinanderlagerung vieler Methylolmethylen- und Dimethylenharnstoffmoleküle vorzustellen, deren freie Valenzbeträge an den Enden der Kette durch Wassermoleküle abgesättigt sind. Durch Assoziationskräfte werden solche „Hauptvalenzketten“ zu Micellen oder Kolloidteilchen von wahrscheinlich unregelmäßigem Bau zusammengehalten¹⁴⁾. Die Behandlung mit Eisessig, die zum Abbauprodukt A führt, dürfte darauf hinauslaufen, daß das hochmolekulare Kondensationsprodukt in Spaltstücke von geringerer Kettenlänge zerlegt wird, wobei die noch vorhandenen Methylolgruppen in Methylengruppen übergehen, und gleichzeitig die zur Absättigung der freien Valenzen dienenden Wassermoleküle durch Essigsäuremoleküle ersetzt werden:



Die Einwirkungsprodukte mit Brom und Essigsäureanhydrid, die wechselseitig ineinander übergeführt werden können, leiten sich von einem bis zur dreifachen Molekülgröße abgebauten Dimethylenharnstoff ab:



Es ist noch zu erwähnen, daß die Stoffe A und B sich nicht hydrieren lassen. Dies macht den Eindruck, als ob keine ungesättigte Bindungen enthaltende Azomethingruppen vorhanden wären. Daher ist vielleicht ein ringförmiger Zusammenschluß der Ketten, etwa entsprechend folgendem Schema, in Betracht zu ziehen.



Experimenteller Teil.



5 g Harnstoff wurden in wenig Wasser gelöst und 70 ccm einer 36%igen Formaldehydlösung, die vorher frisch destilliert und mit Soda neutralisiert war, hinzugefügt. Das Gemisch wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz schmolz bei 110° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Bei

¹⁴⁾ Vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593, 613 [1928]. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

Verwendung von technischem Harnstoff entstand statt des Methylolharnstoffs unlöslicher Methylenharnstoff.

Methylenharnstoff $[CO(NH_2)N:CH_2]_{12}, H_2O$ und $[CO(NH_2)N:CH_2]_{12}, CH_3 \cdot COOH$.

2 g Monomethylolharnstoff wurden in 30 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht; nach einer halben Stunde begann die Ausscheidung eines weißen Niederschlages, der nach 4–5 Stunden abgesaugt, mit Eisessig und schließlich mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 0,85 g. Die Substanz war in Alkohol, Äther, Wasser usw. unlöslich.

0,1690 g Sbst.: 46 ccm n_{10}^{20} HCl (Kjeldahl).

Gef.: N 38,14.

$[CO(NH_2)N:CH_2]_{12}, H_2O$. Ber.: N 38,09.

Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und dann mit abs. Alkohol als amorphes Pulver gefällt.

0,2217 g Sbst.: 57 ccm n_{10}^{20} HCl (Kjeldahl).

Gef.: N 36,02.

$[CO(NH_2)N:CH_2]_{12}, CH_3 \cdot COOH$. Ber.: N 36,36.

Eine Azetylbestimmung ergab:

0,1815 g Sbst.: 2,05 ccm n_{10}^{20} KOH.

Gef.: $CH_3 \cdot COOH$ 6,78.

$[CO(NH_2)N:CH_2]_{12}, CH_3 \cdot COOH$. Ber.: $CH_3 \cdot COOH$ 6,49.

Bromanlagerungsverbindung des Methylenharnstoffs.

$[CO(NH_2)N:CH_2]_3, 2Br$.

1. 2 g Monomethylolharnstoff wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm einer 60% Brom enthaltenden Eisessiglösung versetzt. Nach einiger Zeit begann ein gelbroter Niederschlag auszufallen, der nach 24 Stunden mehrmals mit Eisessig dekantiert und schließlich mit wasserfreiem Äther gewaschen wurde. Ausbeute 2,6 g.

0,2070 g Sbst.: 0,1935 g AgBr.

Gef.: Br 39,8.

2. 2 g Monomethylolharnstoff wurden in Eisessig gelöst, die Lösung nach 15stündigem Stehen vom abgeschiedenen Methylenharnstoff filtriert und mit 15 ccm Brom-eisessiglösung versetzt. Das Fällungsprodukt wurde in gleicher Weise wie oben gereinigt.

0,1800 g Sbst.: 0,1761 g AgBr.

Gef.: Br 41,6.

3. Der gefällte Methylenharnstoff (s. o.) wurde in Eisessig suspendiert und mit Brom-Eisessiglösung mehrmals behandelt, bis der Bromgehalt des entstandenen Produktes nicht mehr zunahm.

0,2348 g Sbst.: 0,2340 g AgBr.

Gef.: Br 42,4.

$[CO(NH_2)N:CH_2]_3, 2Br$. Ber.: Br 42,5.

Versuche zur Kondensation von symmetrischem Dimethylharnstoff mit Formaldehyd.

a) in salzsaurer Lösung:

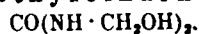
2 g Dimethylharnstoff und 4 ccm 35%ige Formaldehydlösung (1:1) wurden in Gegenwart von etwas Salzsäure 24 Stunden lang stehengelassen, ohne daß sich ein Niederschlag gebildet hätte¹⁵⁾. Nach dem Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure wandelte sich der kristallinische Rückstand unter Formaldehydabspaltung wieder in das Ausgangsprodukt um. Während sich aus Harnstoff unter diesen Bedingungen sofort der beständige, wasserunlösliche Methylenharnstoff bildet, war also der entsprechende Methylendimethylharnstoff nicht entstanden. Versuche, die mit gleichen Mengen in der Wärme vorgenommen wurden, blieben ebenfalls erfolglos; es hatte dann lediglich Spaltung in Methylamin und Kohlensäure stattgefunden.

¹⁵⁾ M. van Laer, l. c.

b) in neutraler Lösung:

2 g Dimethylharnstoff wurden in 2,2 ccm neutralisierter 32%iger Formaldehydlösung einen Tag stehen gelassen und dann unter vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand löste sich in Eisessig, gab aber keinen Niederschlag mit Brom. Er konnte aus Alkohol umkristallisiert werden und schmolz bei 138°. Es scheint jedoch kein reiner Monomethyloldimethylharnstoff vorgelegen zu haben, denn bereits nach kurzer Zeit spaltete das Produkt Formaldehyd ab.

Dimethylolharnstoff.



8 g Harnstoff und 24 ccm neutralisierte 35%ige Formaldehydlösung blieben einen Tag stehen und wurden dann bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator eingedunstet. Der Rückstand wurde aus der 20fachen Menge absoluten Alkohols umkristallisiert und das nach dem Absaugen noch zurückgebliebene Lösungsmittel durch Äther verdrängt. Das getrocknete Produkt mußte schnell analysiert werden, da es sich bald zersetzte.

0,2138 g Sbst.: 36,25 ccm n_{10}° HCl.

Gef.: N 23,75.

$\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$, Ber.: N 23,33.

Der Schmelzpunkt des frisch hergestellten Dimethylolharnstoffs lag bei 133°¹⁶⁾.

2 g Dimethylolharnstoff wurden in Eisessig gelöst und die klar bleibende Lösung mit 10 ccm 60%iger Brom-Eisessiglösung versetzt. Die ausfallende Bromverbindung wurde in der früher beschriebenen Weise gereinigt und analysiert:

0,2040 g Sbst.: 0,1655 g AgBr.

Gef.: Br 34,52.

$[\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{N} : \text{CH}_2]_2$, 2 Br. Ber.: Br 34,30.

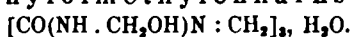
Eine längere Nachbehandlung mit Brom-Eisessiglösung führte schließlich zum Bromanlagerungsprodukt des Dimethylenharnstoffs:

0,2065 g Sbst.: 0,1845 g AgBr.

Gef.: Br 38,0.

$[\text{CO}(\text{N} : \text{CH}_2)\text{N} : \text{CH}_2]_2$, 2 Br. Ber.: Br 38,8.

Methylolmethylenharnstoff.



Eine Lösung von 5 g Harnstoff in 15,1 ccm 33,1%iger Formaldehydlösung wurde mit etwa 5 Tropfen konzentrierter wässriger Ammoniaklösung versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator eingedunstet. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert; bis 270° war er noch nicht geschmolzen, fing dann aber an, sich zu zersetzen.

5,340 mg Sbst.: 6,545 mg CO_2 ; 3,09 mg H_2O .

Gef.: C 33,43; H 6,48.

0,1858 g Sbst.: 35,0 ccm n_{10}° HCl.

$[\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{N} : \text{CH}_2]_2, \text{H}_2\text{O}.$

Ber.: C 33,31; H 6,22; N 25,92.

Das aus der Eisessiglösung des Methylolmethylenharnstoffs gefällte Bromanlagerungsprodukt hatte die erwartete Zusammensetzung:

0,1900 g Sbst.: 0,1580 g AgBr.

Gef.: Br 35,39.

$[\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{N} : \text{CH}_2]_2$, 2 Br. Ber.: Br 34,30.

Herstellung der Kunstmasse.

300 g 30%ige technische Formaldehydlösung wurden auf 35 bis 40° am Rückflußkühler erwärmt und eine 70° warme Lösung von 60 g Harnstoff in 50 g Wasser hinzu-

¹⁶⁾ Ein bereits z. T. zersetztes Präparat zeigte das von A. Einhorn und A. Hamburger (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 26 [1908]) angegebene Verhalten, bei 121° zu sintern, bei 126—127° zu schmelzen und bei etwa 136° wieder fest zu werden.

gegeben¹⁷⁾. Nachdem man das Gemisch noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten hatte, wurde die Hälfte des Wassers unter vermindertem Druck abgedampft und die zähflüssige Masse in eine Porzellanschale gegossen. Sie erstarrte zunächst zu einer gelatinösen, elastischen Masse und wurde dann einem Trocknungsprozeß bei 40° unterworfen. Dabei erhärtet sie allmählich und eine leichte Trübung, die sich zwischendurch gebildet hatte, verschwand, so daß eine glasharte durchsichtige Masse hinterblieb. Das in einer Schlagkreuzmühle bis zu geringer Korngröße zerkleinerte und schließlich in einer Kugelmühle völlig zu einem staubfeinen Pulver zermahlene Produkt wurde für die folgenden Untersuchungen benutzt.

Der Stickstoff- und Methylengehalt wurde ermittelt:

0,2038 g Sbst.: 43,00 ccm n_{10}° HCl.

Gef.: N 29,6.

0,4890 g Sbst.: 96,75 ccm n_{10}° KOH.

Gef.: CH₂ 28,3.

Hydrolytischer Abbau der Kunstmasse.

2 g Substanz wurden mit 25 ccm 20%iger Salzsäure eine Stunde lang gekocht und dann auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Durch mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol wurde die Salzsäure vollständig vertrieben.

0,2020 g Sbst.: 0,5385 g AgCl.

Gef.: Cl 66,01.

NH_4Cl . Ber.: Cl 66,28.

Als festes Abbauprodukt blieb also nur Ammoniumchlorid zurück.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Kunstmasse mit 10%iger Schwefelsäure gekocht. Hierbei konnten die weiteren Produkte des hydrolytischen Abbaus: Formaldehyd und Kohlensäure, qualitativ nachgewiesen werden.

Abbau der Kunstmasse mit Eisessig.

10 g Kunstmasse wurden mit 200 ccm Eisessig gekocht, wobei Formaldehyd abgespalten wurde. Nach Verlauf von drei Stunden hatte sich alles gelöst, und die Lösung wurde im Vakuum stark eingeeengt. Aus dem nach Methylamin riechenden Rückstand fiel auf Zusatz von absolutem Alkohol ein weißes amorphes Pulver aus, das nach dem Absaugen mit Alkohol gründlich gewaschen und im Vakuumexsikkator gut getrocknet wurde. Ausbeute 7,0 g. Es war in Wasser nicht völlig löslich, und erst nach nochmaligem dreistündigen Kochen mit Eisessig wurde ein in Wasser klar lösliches Produkt erhalten (Abbauprodukt A).

Stickstoffbestimmung:

0,2114 g Sbst.: 47,25 ccm n_{10}° HCl.

Gef.: N 31,31.

Essigsäurebestimmung: 0,2250 g Substanz wurden in einem Claisenkolben mit überschüssiger starker Phosphorsäure gekocht, die abgespaltene Essigsäure überdestilliert und in Wasser aufgefangen. Das Destillat wurde zur Entfernung gelöster Kohlensäure erhitzt und nach dem Abkühlen titriert.

0,2250 g Sbst.: 4,95 ccm n_{10}° KOH.

Gef.: CH₃COOH 13,21.

Formaldehyd-(Methylen-)bestimmung:

Die zur Bindung der Essigsäure neutralisierte Lösung wurde mit 20 ccm n-Natronlauge und 30 ccm neutraler 3%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Unter Gasentwicklung begann sofort die Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure. Nach kurzem Erwärmen

¹⁷⁾ Als Kondensationsmittel dient die in der technischen Formaldehydlösung enthaltene geringe Ameisensäuremenge.

wurde dann die überschüssige Natronlauge zurücktitriert.

0,2250 g Sbst.: 48,50 ccm n_{10} NaOH.

Gef.: CH_3 30,2.

Bromanlagerungsverbindung: 2 g Abbauprodukt A wurden in Eisessig gelöst und mit Brom-Eisessiglösung als gelbroter Niederschlag gefällt, der mit Eisessig und schließlich mit Äther gewaschen wurde.

0,2115 g Sbst.: 0,1935 g AgBr.

Gef.: Br 38,93.

In einem besonderen Versuch wurde die beim Abbau mit Eisessig entstandene Methylaminmenge durch Überdestillieren aus dem alkalisch gemachten Rückstand ermittelt. Aus 25 g Kunstmasse wurden neben Ammoniumchlorid 1,8 g Methylaminhydrochlorid erhalten.

Als 10 g Kunstmasse mit 200 ccm Eisessig unter Zusatz von 25 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht wurde, trat keine Entwicklung von Methylamin ein. Doch erwies sich das Reaktionsprodukt nach dem Resultat der Acetylgruppen-, Formaldehyd- und Stickstoffbestimmung als aus einem Gemisch von Produkt A und B (s. u.) bestehend.

Darstellung eines acetylierten Produktes B aus dem Abbauprodukt A.

5 g Abbauprodukt A wurden in 75 ccm Eisessig gelöst und mit 120 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, der durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Dann wurde der größte Teil des Lösungsmittels bei 50 bis 55° unter etwa 15 mm Druck abdestilliert und der ölige Rückstand mehrmals mit absolutem Äther gewaschen. Er war in Chloroform glatt löslich und konnte aus dieser Lösung mit Äther als weißes amorphes Pulver gefällt werden. Ausbeute 4,2 g. Aus der Mutterlauge konnte noch eine zweite Fällungsfraction gewonnen werden, die aber trotz mehrfachen

Umfällens stets klebrig blieb. Das reine Produkt B wurde in gleicher Weise wie A analysiert.

0,1867 g Sbst.: 31,60 ccm n_{10} HCl.

Gef.: N 23,71.

0,1637 g Sbst.: 10,45 ccm n_{10} KOH.

Gef.: CH_3COOH 38,32.

0,2338 g Sbst.: 35,50 ccm n_{10} KOH.

Gef.: CH_3 21,28.

$[\text{CO}(\text{N}:\text{CH}_2)_2]_3$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{COCH}_3$.

Ber.: N 23,73; CH_3COOH 33,90; CH_3 23,74.

Die Differenzen bei der Essigsäure- und Formaldehydbestimmung sind höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Formaldehyds während der Destillation zu Ameisensäure oxydiert worden ist.

In gleicher Weise wie aus dem Abbauprodukt A ließ sich auch aus dem acetylierten Produkt B eine Bromanlagerungsverbindung herstellen, die den gleichen Bromgehalt besaß:

0,2130 g Sbst.: 0,1920 g AgBr.

Gef.: Br 38,36.

$[\text{CO}(\text{N}:\text{CH}_2)_2]_3$, 2 Br. Ber.: Br 38,80.

Beim Kochen der Bromanlagerungsverbindung mit Essigsäureanhydrid ging diese unter Entwicklung von Bromwasserstoff allmählich in Lösung. Der beim Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rückstand zeigte das Verhalten des acetylierten Produktes B: Löslichkeit in Chloroform, Ausfällbarkeit mit Äther. Doch war das Produkt bromhaltig.

Hydrierungsversuche.

Um zu untersuchen, ob das Abbauprodukt A ungesättigte Bindungen enthielt, wurden verschiedene Hydrierungsversuche angestellt. Mit Platinmohr in Eisessiglösung wurde selbst nach fünfständigem Schütteln kein Wasserstoff aufgenommen (weder in der Kälte noch in der Wärme). Auch beim Kochen der Eisessiglösung mit Zinkstaub trat keine Reduktion ein, nur geringe Mengen von Methylamin waren infolge von Hydrolyse entstanden. [A. 189.]

Die sprengtechnisch wichtigen Eigenschaften explosibler Gasgemische und der Einfluß einer starken Vorverdichtung auf eine Erhöhung ihrer Sprengwirkung.

Von Dr. A. HAID, Berlin, und Dr. A. SCHMIDT.

Chemisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung für Sprengstoffe,

(Eingeg. 27. Juli 1928.)

Die Frage, wie sich explosive Gasgemische bei ihrer Detonation in sprengtechnischer Hinsicht verhalten, wird hier in der Weise zu beantworten versucht, daß aus der Wärmetönung der Reaktionen und den spezifischen Wärmen der Gase, die bei der Explosion entstehen, sowie aus den Detonationsgeschwindigkeiten die für eine sprengtechnische Wertung maßgebenden Größen, wie Explosionstemperatur, Explosionsdruck und Brisanz für Knallgas und einige Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gemische, berechnet werden.

Bei der Berechnung von Druck und Temperatur machen wir die Voraussetzung, daß die explosive Verbrennung des Gasgemisches in einem geschlossenen Raum, z. B. in einer Explosionsbombe, an allen Stellen gleichzeitig vor sich geht. Die hierbei erhaltenen Druckwerte gelten also nicht für den Druck in der eigentlichen Detonationswelle, der nach Becker¹⁾ dem Produkt aus Dichte ρ , Detonationsgeschwindigkeit D und Schwadengeschwindigkeit W gleichzusetzen ist. Berücksichtigt werden bei den Berechnungen ferner

die Dissoziation von Wasserdampf und von Kohlensäure, die die Zusammensetzung der Explosionsgase bei den hohen Temperaturen maßgebend beeinflussen muß, unter der sicher zutreffenden Voraussetzung, daß bei der hohen Temperatur (über 2000°) sich das Dissoziationsgleichgewicht spontan einstellt.

A. Gasgemische unter Normaldruck.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Tabelle 1. Bei allen Gasgemischen ist die Zusammensetzung der Komponenten so gewählt, daß der Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure gerade ausreicht; bei diesen Gemischen etwa liegen die Höchstwerte für Temperatur und Druck.

Die Ladedichte, d. h. in unserem Fall die Gewichtsmenge Gasgemisch in der Volumeinheit, wird aus dem Molvolumen (= 24 Liter bei Zimmertemperatur) erhalten.

Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Detonationsgeschwindigkeiten der Gasgemische sind die Ergebnisse sorgfältiger experimenteller Messungen, die Berthelot und Vieille, später Malard, Le

¹⁾ Becker, Ztschr. techn. Physik, 7, 251 [1922].