

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

89. Jahrg. Nr. 7

S. 1593 – 1804

227. Hermann J. Becher: Infrarotspektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, I. Die Methylenharnstoffe

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart]
(Eingegangen am 25. Januar 1956)

Die Infrarotspektren des Methylendiarnstoffs (MHst_2), Dimethylentriarnstoffs (M_2Hst_3), Trimethylentetraarnstoffs (M_3Hst_4) und Pentamethylenhexarnstoffs (M_5Hst_6) wurden aufgenommen. Eine Reihe von Banden konnte Schwingungsformen bestimmter Bindungen oder Gruppierungen zugeordnet werden. Dadurch wurde der Nachweis einer unverzweigten Kettenstruktur in M_2Hst_3 und M_3Hst_4 ermöglicht. In M_5Hst_6 ist dagegen eine Verzweigung wahrscheinlich. Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit Harnstoff wurde ein Polymethylenpolyarnstoff $\text{M}_n\text{Hst}_{n+1}$ erhalten, der Infrarotbanden in gleicher Lage wie M_5Hst_6 , aber erheblich verbreitert, besitzt. Daraus wird in Verbindung mit der bei der Bildung von $\text{M}_n\text{Hst}_{n+1}$ abgespaltenen Wassermenge geschlossen, daß in $\text{M}_n\text{Hst}_{n+1}$ längere Ketten als in M_5Hst_6 vorliegen.

Zur Konstitution der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd gibt es noch keine gesicherte und allgemein anerkannte Theorie. Man beschränkt sich bei ihnen im allgemeinen auf die folgenden Aussagen:

1. Primär entstehen durch Reaktion der Amidgruppen mit Formaldehyd Methylolgruppen $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Diese spalten unterhalb von $p_{\text{H}} 7$ rasch Wasser ab, wobei Methylenbrücken $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}<$ oder Methylenätherbrücken $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}<$ unter gleichzeitiger Molekülvergrößerung gebildet werden.

2. Wenn Formaldehyd in ausreichender Menge eingesetzt wird, enthalten die Kondensationsprodukte auch bei mäßig saurer Kondensation stets noch eine Anzahl Methylolgruppen, die eine spätere Härtung ermöglichen.

3. Cyclische Strukturen wurden zwar von verschiedenen Autoren vorgeschlagen¹⁾, fanden aber keine allgemeine Anerkennung. Eine Ausnahme machen nur die von H. Kadowaki aufgefundenen Urone²⁾. Man weiß aber noch nicht, wieweit deren Bauprinzip für die Konstitution der anderen Kondensationsprodukte mitbestimmend ist.

Wir haben nunmehr versucht, durch infrarotspektroskopische Untersuchungen einen Beitrag zur Konstitution der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd zu leisten. Wir wollten aus den Spektren definierter Anfangsprodukte der Kondensationsreaktion die Kenntnisse über die Schwingungen der einzelnen Atomgruppierungen gewinnen, die für eine Auswertung der

¹⁾ Vergl. z. B. C. S. Marvel u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 68, 1681 [1946].

²⁾ Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 [1936].

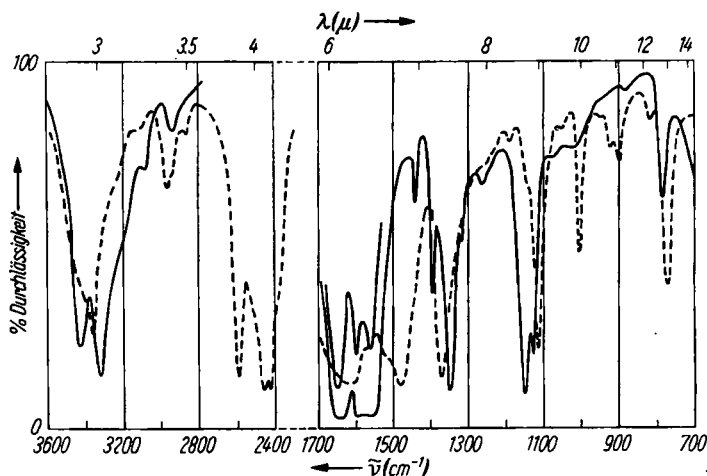
Spektren höher kondensierter Produkte notwendig sind. Eine eingehende Diskussion der Spektren ist erforderlich, um möglichst viele beobachtete Absorptionsbanden Schwingungsformen der einzelnen Bindungen oder Gruppierungen zuordnen zu können.

In dieser Mitteilung beschränken wir uns auf eine Behandlung der Methylenharnstoffe, die bei einem Mol.-Verhältnis Harnstoff:Formaldehyd $\geq 1:1$ erhalten werden. Diese verkörpern das Bauprinzip der Methylenverknüpfung in reiner Form. Von Kadowaki wurden 3 Methylenharnstoffe beschrieben²⁾: Methylen-diharnstoff, Trimethylen-tetraharnstoff und Pentamethylenhexaharnstoff. Dimethylen-triharnstoff wird in einer anderen japanischen Arbeit angegeben³⁾. Über die infrarotspektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen, für die wir die Abkürzungen MHst₂, M₂Hst₃, M₃Hst₄ und M₅Hst₆ gebrauchen (M bedeutet die Methylengruppen, Hst die Harnstoffreste), soll im folgenden berichtet werden.

1. Methylen-diharnstoff

Das beobachtete Spektrum ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Zu den Minima der Durchlässigkeit gehören die folgenden Wellenzahlen:

784(m), 880(s), 1010(s), 1075(s), 1130(st), 1150(st), 1260(s), 1320(ms), 1353(st), 1398(mst), 1442(m), 1560(sst), 1605(sst), 1645(sst).



Abbild. 1. IR-Spektrum des Methylen-diharnstoffs.

— vor, - - - - nach der Deuterierung am Stickstoff

Bei der Diskussion des Spektrums gingen wir von dem Infrarotspektrum des Harnstoffs aus, um ein Erwartungsspektrum für den Methylen-diharnstoff zu gewinnen.

Tafel 1 enthält die Zuordnung des Harnstoffspektrums. Dabei bedeuten ν_s = symmetrische, ν_{as} = asymmetrische Streckschwingung, δ_s = symmetri-

³⁾ S. Kuriyama, H. Hamada u. M. Takenouchi, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kōgyō Kagaku Zasshi] 55, 38 [1952].

sche Deformationsschwingung (bending), ρ = Pendelschwingung (rocking), γ = Kippschwingung (wagging).

Tafel I. Grundschnwingungen des Harnstoffs von 700–1700 cm^{-1} ⁴⁾

1680 = νCO	1160 = ρNH_2 (A_1)
1625 = $\delta_s\text{NH}_2$ (B_1)	1060 = γNH_2 oder ρNH_2 (B_1)
1600 = $\delta_s\text{NH}_2$ (A_1)	1010 = $\nu_s\text{CN}_2$
1468 = $\nu_{as}\text{CN}_2$	788 = γCO

Beim MHst_2 können die folgenden Schwingungen in ähnlicher Frequenzlage wie beim Harnstoff erwartet werden: νCO , $\delta_s\text{NH}_2$, ρNH_2 , γNH_2 , γCO . In Übereinstimmung damit wurden sie im MHst_2 bei 1645, 1605, 1130, 1075 und 784 cm^{-1} beobachtet. Weiterhin wurde auch $\nu_s\text{CN}_2$ im MHst_2 wie im Harnstoff bei 1010 cm^{-1} gefunden, während $\nu_{as}\text{CN}_2$ offensichtlich eine Verschiebung erfährt, auf die wir weiter unten in Zusammenhang mit der δNH eingehen. – Zusätzlich zu diesen vom Harnstoff her übertragbaren Schwingungsformen sind dem MHst_2 im Bereich 700–1700 cm^{-1} die folgenden zuzuschreiben:

a) eine symmetrische und eine asymmetrische Streckschwingung der Methylenbrücke relativ zu den beiden Harnstoffresten. Diese können bei einer Kraftkonstante von $4.4 \cdot 10^5$ dyn/cm für die NC-Einfachbindung bei ~ 900 und ~ 1100 cm^{-1} erwartet werden.

b) Deformationsschwingung der substituierten Amidgruppe $>\text{N}-\text{H}$. Die Zuordnung dieser Schwingungsform in Säureamiden erfolgt nicht einheitlich⁵⁾. Nach der einen Auffassung gehört zu ihr eine starke Bande bei ~ 1550 cm^{-1} , nach der anderen dagegen eine Bande bei ~ 1300 cm^{-1} ; nach S. I. Mizushima schließlich sind beide Auffassungen nur begrenzt richtig, da die δNH in substituierten Säureamiden stark mit einer NC-Streckschwingung gekoppelt ist⁶⁾. Die bei ~ 1550 und ~ 1300 beobachteten Banden werden von ihm ohne nähere Unterscheidung der δNH und νNC zugeordnet. Da wir aber in den von uns untersuchten Harnstoffderivaten fanden, daß bei einem Austausch von NH durch ND die Isotopenverschiebung der Bande bei 1550 cm^{-1} kleiner ist als die der koppelnden Bande bei 1300, muß bei der ersteren die CN-Bindung stärker beansprucht werden als der Valenzwinkel C–N–H. Wir bezeichnen daher zur Vereinfachung unter Vernachlässigung der Kopplungsbeziehung in monosubstituierten Harnstoffen die Bande bei ~ 1550 als $\nu_{as}\text{CN}_2$ und die bei 1300 als δNH . Neben der δNH ist noch die γNH zu erwarten, bei der die Bewegung des H-Atoms senkrecht zur Ebene der Amidgruppe erfolgt. Für diese ist noch kein sicherer Erwartungswert anzugeben. Mit großer Sicherheit liegt sie aber unterhalb von 1100 cm^{-1} .

c) Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe. Im Anschluß an die übliche Bezeichnung unterscheiden wir δCH_2 , γCH_2 , τCH_2 und ρCH_2 . Diese sind,

⁴⁾ Nach einer Privatmitteilung von Dr. N. Sheppard, Cambridge, und nach eigenen Untersuchungen.

⁵⁾ Vergl. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Polyatomic Molecules*, London, Methuen & Co., 1954. ⁶⁾ Vortrag auf dem Spektroskopikertreffen in Oxford, 1955.

wie die Erfahrung zeigt, etwas von der Substitution an der CH_2 -Gruppe abhängig. Eine Analyse der bekannten Spektren der Verbindungsreihe F_2CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, $(\text{CD}_3)_2\text{CH}_2$ und Cl_2CH_2 ermöglicht es, für die Gruppe $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ die folgenden Erwartungswerte abzuleiten: $\delta\text{CH}_2 = 1450$, $\gamma\text{CH}_2 = 1370$, $\tau\text{CH}_2 = 1250$, $\rho\text{CH}_2 < 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Auf Grund dieser spektralen Vergleiche treffen wir die folgende Zuordnung der von $700\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten Infrarotbanden des Methylendiharnstoffs:

$784 = \gamma\text{CO}$, $880 = \nu_{\text{as}}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$, $1010 = \nu_{\text{s}}\text{CN}_2$, $1075 = \gamma\text{NH}_2$ (?), $1130 = \rho\text{NH}_2$, $1150 = \nu_{\text{as}}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$, $1260 = \tau\text{CH}_2$, $1320 = \delta\text{NH}$, $1353 = \delta\text{NH}$, $1398 = \gamma\text{CH}_2$, $1442 = \delta\text{CH}_2$, $1560 = \nu_{\text{as}}(\text{N}_2)$, $1605 = \delta\text{NH}_2$, $1645 = \nu\text{CO}$.

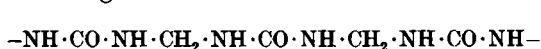
In einigen nicht ganz sicheren Fällen haben wir bei der Zuordnung ein Fragezeichen mit angegeben. Eventuell muß auch die Zuordnung für die benachbarten Banden bei 1130 und 1150 vertauscht werden. Für ρCH_2 wurde keine passende Frequenz gefunden. Für δNH haben wir zwei Frequenzwerte, 1320 und 1353, angegeben, da im MHst_2 zwei NH -Gruppen vorliegen, die nur durch eine CH_2 -Gruppe getrennt sind und diese im Gleichtakt oder Gegentakt schwingen können. An sich sind sämtliche Schwingungsformen des Harnstoffrestes doppelt zu erwarten, da in MHst_2 zwei solche Reste vorliegen. Das beobachtete Spektrum läßt aber eine jeweilige doppelte Zuordnung nicht zu.

Durch mehrfache Umkristallisation aus D_2O wurde der Methylendiharnstoff am Stickstoff deuteriert. Das davon aufgenommene Spektrum ist in Abbild. 1 gestrichelt eingezeichnet. Obwohl man daraus ersieht, daß die Probe neben den ND -Valenzschwingungen bei $2400\text{--}2600 \text{ cm}^{-1}$ noch eine recht kräftige NH -Bande bei 3350 verursachte, kann man die stärksten Banden des Spektrums dem deuterierten MHst_2 zuordnen.

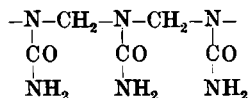
Die beiden höchsten Banden unterhalb von 2000 cm^{-1} müssen der νCO und der $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ zugeordnet werden. Sie liegen bei 1615 und 1490 und sind frequenzgleich mit den entsprechenden Schwingungen im deuterierten Harnstoff⁵⁾. Im Bereich $1300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ wird nach der Deuterierung nur noch eine Bande bei 1372 cm^{-1} gefunden. Sie muß der γCH_2 zugehören, da diese durch die Deuterierung am Stickstoff nicht nennenswert beeinflußt werden kann. Die beiden gleichfalls in diesem Bereich gefundenen δNH -Banden des MHst_2 sind erwartungsgemäß verschwunden. Sie treten als δND bei $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ auf, wo eine starke Bande, flankiert von zwei schwächeren, gefunden wird. Da eine von ihnen zur $\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ gehören wird, verzichten wir auf eine nähere Charakterisierung. Die Bande bei 1008 stimmt mit einer ρND_2 im deuterierten Harnstoff überein und kann daher der gleichen Schwingungsform im deuterierten MHst_2 zugeordnet werden. Unterhalb von 1000 cm^{-1} liegen schließlich $\nu_{\text{s}}\text{CN}_2$, die durch die Deuterierung wie beim Harnstoff erniedrigt wird, $\nu_{\text{s}}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ und γCO ; letztere praktisch unverändert bei 775. Insgesamt steht der deuterierte Methylendiharnstoff zum deuterierten Harnstoff in der gleichen spektralen Beziehung wie die entsprechenden normalen Verbindungen zueinander.

2. Dimethylentriharnstoff und Trimethylentetraharnstoff

Während beim MHst₂ die Aufeinanderfolge der Atome eindeutig ist und nur die sterische Konfiguration des Moleküls offen bleibt, sind vom M₂Hst₃ an entsprechend der folgenden schematischen Darstellung zwei Verknüpfungsweisen möglich:



(1)

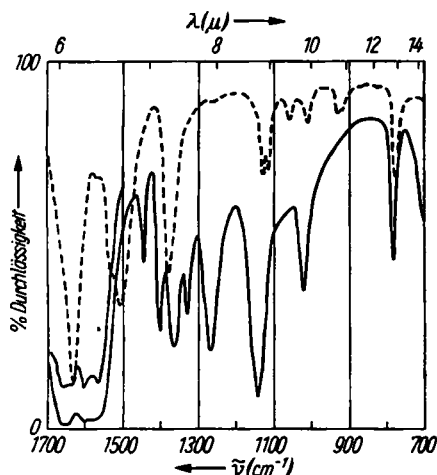


(2)

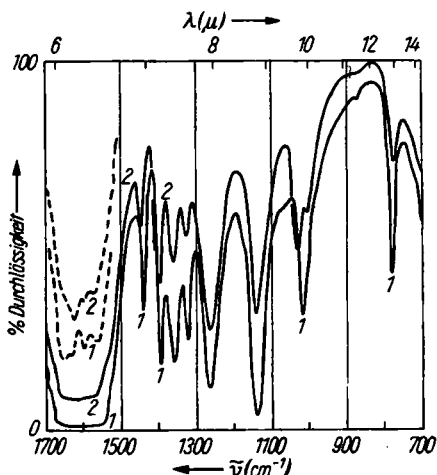
Die höheren Methylenharnstoffe können in einem Molekül beide Anordnungen verwirklichen, M₂Hst₃ aber nicht. Bei unseren Ansätzen zur Darstellung niedrigmolekularer Methylenharnstoffe, die stets analytisch und spektroskopisch verfolgt wurden, haben wir nie beobachtet, daß M₂Hst₃ in zwei Modifikationen auftritt. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Konstitutionsprinzip von M₂Hst₃ ausschließlich durch (1) oder (2) bestimmt ist. Diese Frage ist für den Ablauf der zu den Methylenharnstoffen führenden Kondensationsreaktionen wichtig, da sie zugleich beinhaltet, ob die Kondensation einer Methylolgruppe vorwiegend mit einer freien oder einer bereits durch eine Methylol- oder Methylengruppe substituierten Amidgruppe erfolgt.

Das Spektrum des M₂Hst₃ ist in Abbild. 2 wiedergegeben. Die Absorptionsmaxima liegen bei den folgenden Wellenzahlen:

780(mst), 880(ss), 1020(mst), 1140(sst), 1265(st), 1325(mst), 1362(st), 1397(st), 1442(mst), 1560(sst), 1600(sst), 1630(sst), 1660(sst).



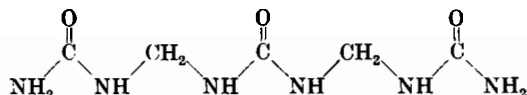
Abbild. 2. IR-Spektrum des Dimethylentriharnstoffs. — vor, - - - - nach der Deuterierung am Stickstoff



Abbild. 3. IR-Spektrum des Trimethylentetraharnstoffs (Kurve 1) und des Pentamethylenhexaharnstoffs (Kurve 2)

Die beiden Konstitutionen des M₂Hst₃, die in Frage kommen, unterscheiden sich entsprechend dem Verknüpfungsprinzip (1) oder (2) wie folgt: Nach (1) wird ein symmetrisch, nach (2) dagegen ein asymmetrisch disubstituierter

Harnstoff beiderseits von zwei monosubstituierten begrenzt. Zur Auswertung des Spektrums könnte man am Beispiel des *N,N*-Dimethylharnstoffs einerseits und des *N,N'*-Dimethylharnstoffs andererseits die spektralen Unterschiede zwischen einem symmetrisch und einem asymmetrisch disubstituierten Harnstoff untersuchen. Nach anfänglichen Bemühungen in dieser Richtung fanden wir eine einfachere und gleichzeitig eindeutige Lösung des Problems in den spektralen Veränderungen des M_2Hst_3 nach einem Austausch von NH durch ND. Das Spektrum des deuterierten M_2Hst_3 ist in Abbild. 2 gestrichelt wiedergegeben. Man sieht, daß von den starken Banden bei 1265, 1325, 1362 und 1397 cm^{-1} nach Deuterierung am Stickstoff drei in den Bereich von 1000 bis 1120 cm^{-1} verschoben sind. Dieser Effekt kann nur bei den Schwingungen auftreten, an denen die NH-Gruppe beteiligt ist. In diesem Bereich trifft das nach unserer Untersuchung am $MHst_2$ nur für die δNH zu. Diese wurde im $MHst_2$ bei 1320 und 1352 beobachtet. Zusätzlich zu ihnen tritt im M_2Hst_3 offensichtlich eine weitere δNH bei 1265 cm^{-1} auf. Drei δNH sind aber nur möglich, wenn mindestens drei NH-Gruppen so angeordnet sind, daß sie bei Schwingungen miteinander koppeln können. Damit scheidet die Konstitution (2) für M_2Hst_3 aus, da sie nur zwei NH-Gruppen zuläßt, die obendrein ziemlich weit voneinander getrennt sind. Für M_2Hst_3 muß also die Konstitution



gefordert werden.

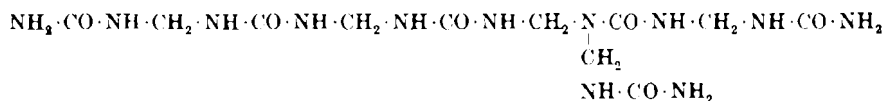
Die neu auftretende δNH bei 1265 cm^{-1} führen wir auf die beiden NH-Gruppen am symmetrisch disubstituierten Harnstoff zurück, da auch das Infrarotspektrum des *N,N'*-Dimethylharnstoffs eine starke Bande bei 1260 enthält⁷⁾, die man einer δNH zuordnen kann. — Die Diskussion des M_2Hst_3 -Spektrums gestattet zugleich eine Aussage über die Konstitution des M_3Hst_4 . Dessen Spektrum ist in Abbild. 3 wiedergegeben. Es zeigt gegenüber dem des M_2Hst_3 nur geringfügige Änderungen in einigen Intensitätsverhältnissen. Daher ist es äußerst unwahrscheinlich, daß im M_3Hst_4 eine neue strukturelle Gruppierung auftritt. M_3Hst_4 stellt vielmehr eine einfache Kettenverlängerung des M_2Hst_3 ohne Verzweigung dar.

3. Pentamethylenhexaharnstoff und Polymethylenpolyharnstoff

M_5Hst_6 fällt bei der Darstellung der niederen Methylenharnstoffe als sehr schwer lösliche Vorfraktion an. Er kann nur aus sehr viel heißem Wasser umgefällt werden. Dabei gelingt es nur unvollkommen, einen einheitlichen Stoff zu erhalten. Die Analysen der verschiedenen von uns dargestellten Produkte schwanken innerhalb eines Verhältnisses Methylen:Harnstoff = $1:1.2 \pm 0.03$. Damit können sie neben M_5Hst_6 auch zu erheblichen Anteilen aus

⁷⁾ Privatmitteilung von Hrn. Professor R. Mecke, Freiburg.

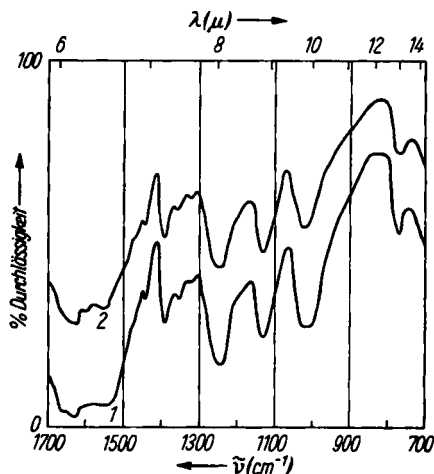
M_4Hst_5 und M_6Hst_7 bestanden haben. Vom M_4Hst_5 an ist es wegen der geringen Löslichkeitsunterschiede sehr schwer, reine Methylenharnstoffe mit definierter Kettenlänge darzustellen. Die Infrarotspektren unserer verschiedenen Produkte mit einem Verhältnis Methylen:Harnstoff $\sim 1:1.2$ waren nach Lage und Intensität der Banden gleich, nur in der Bandenschärfe stellten wir geringe Änderungen fest. Ein derartiges Spektrum ist in Abbild. 3 wiedergegeben. Ein Vergleich mit den Spektren des M_2Hst_3 und M_3Hst_4 zeigt folgende Änderungen beim M_5Hst_6 : Die Intensität der Bande bei 1260 nimmt zu, die der Banden bei 1325 und 1360 ab. Dieser Effekt war schon beim Übergang vom M_2Hst_3 nach M_3Hst_4 angedeutet. Er ist verständlich, da die Bande bei 1260 der Gruppierung $-NH-CO-NH-$ zugeordnet wurde, die mit wachsender Kettenlänge immer häufiger wird. Überraschend ist dagegen, daß beim M_5Hst_6 zwei Banden bei 1020 gefunden werden, gegenüber nur einer beim M_2Hst_3 und M_3Hst_4 . Diese Aufspaltung stellt in Frage, ob die höheren Methylenharnstoffe noch eine reine Kettenverlängerung des M_2Hst_3 darstellen, da die Kettenverlängerung beim Übergang von M_2Hst_3 nach M_3Hst_4 keine zusätzlichen Banden verursachte. Es ist wahrscheinlicher, daß beim M_5Hst_6 ein neues Strukturelement hinzukommt. Das wäre der Fall, wenn in seiner Kette das Strukturprinzip (2) neben (1) gleichzeitig verwirklicht wäre. Dadurch wird die folgende Verzweigung hervorgerufen:



Diese Verzweigung von einer bestimmten Kettenlänge an ist auch aus rein chemischen Gründen einleuchtend: Da mit wachsender Kettenlänge die NH-Gruppen zahlreicher werden, wächst auch die Wahrscheinlichkeit, daß die weitere Methylenverknüpfung über eine von ihnen und nicht über die endständige NH_2 -Gruppe erfolgt. An sich muß aber die NH_2 -Gruppe reaktionsfreudiger sein als die NH-Gruppe, da bis zum M_3Hst_4 keine Verzweigung auftritt.

Einen höhermolekularen Methylenharnstoff der Grenzformel $(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2)_x$ versuchten wir durch Umsetzung von Paraformaldehyd mit Harnstoff bei erhöhter Temperatur zu gewinnen. Das äquimolekulare Gemisch wurde im geschlossenen Gefäß auf 95° erhitzt. Nach 60 Min. langem Erhitzen konnte spektroskopisch kein Paraformaldehyd mehr nachgewiesen werden. Anschließend wurde das Produkt i. Vak. auf 130° erhitzt und die flüchtigen Bestandteile aufgefangen. Sie bestanden nur aus Wasser. Nach mehrmaligem Erhitzen, Pulverisieren und Wiedererhitzen waren insgesamt 49 Moll. Wasser auf 50 Moll. der Ausgangsmischung abgespalten worden. Die Wägegenauigkeit bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes sowie ein geringer Feuchtigkeitsgehalt des Paraformaldehyds erlauben aber keine sichere Angabe des Kondensationsgrades allein aus der Wasserabgabe. In Abbild. 4 ist das Spektrum des Reaktionsproduktes nach 60 Min. langem Erhitzen auf 95° (Kurve 1)

und nach dem anschließenden mehrmaligem Erhitzen i. Vak. auf 130° (Kurve 2) wiedergegeben. Die Wasserabspaltung i. Vak. ergibt offensichtlich keine spektrale Veränderung mehr, so daß die eigentliche Kondensationsreaktion praktisch schon nach dem Erhitzen auf 95° beendet war. Die beobachteten Banden



Abbild. 4. IR-Spektrum eines Reaktionsproduktes aus Paraformaldehyd und Harnstoff. Kurve 1: nach 60 Min. langem Erhitzen auf 95° ; Kurve 2: nach längerem Erhitzen auf 130° i. Vak.

stimmen hinsichtlich ihrer Frequenzlage mit denen der weiter oben behandelten Methylenharnstoffe überein. Sie sind aber ihnen gegenüber beträchtlich verbreitert. In Verbindung mit der Wassermenge, die beim Erhitzen i. Vak. aus dem Reaktionsprodukt abgegeben wurde, schließen wir daraus auf eine größere Kettenlänge in dem Reaktionsprodukt aus Paraformaldehyd und Harnstoff als im Pentamethylenhexaharnstoff. Eine neuartige strukturelle Gruppierung wie z. B. Ringe treten aber nicht auf, da dann auch in der Frequenzverteilung Änderungen zu erwarten wären.

Der Verfasser ist dem Direktor des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Hrn. Professor J. Goubeau, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des Infrarotspektrometers zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Verbindungen: MHst₂ wurde nach Kadowaki²⁾ durch Zugabe von Formaldehydlösung zu einem großen Überschuß konz., angesäuerter Harnstofflösung erhalten. Der nach Einengen erhaltene Niederschlag des Ansatzes wurde solange aus Wasser umkristallisiert, bis analysenreiner MHst₂ vorlag.

$C_3H_8O_2N_4$ (132.1) Ber. N 42.4 CH₂O 22.7 Gef. N 41.9 CH₂O 22.7

M₂Hst₃ gewannen wir, indem wir zu überschüssiger, konz. und angesäuerter Harnstofflösung eine frisch bereitete Auflösung von Dimethylolharnstoff gaben³⁾. Nach 12 Stdn. wurde filtriert und aus dem Rückstand durch mehrfache Umfällung M₂Hst₃ analysenrein gewonnen.

$C_5H_{12}O_3N_6$ (204.2) Ber. N 41.2 CH₂O 29.4 Gef. N 40.5 CH₂O 28.9

Zur Darstellung von M_3Hst_4 und M_5Hst_6 wurde Formaldehydlösung zu neutraler, überschüss. Harnstofflösung gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich reichlich Niederschlag abschied. Aus diesem konnten die Methylenharnstoffe durch fraktioniertes Umfällen aus heißem Wasser isoliert werden. Dabei stellten wir fest, daß M_3Hst_4 mit 1 Mol. Kristallwasser anfällt, das durch Trocknen unterhalb von 130° nicht entfernt werden kann. Das Produkt gibt ein scharfes Debye-Scherrer-Diagramm.

$C_7H_{16}O_4N_6 \cdot H_2O$ (294.3) Ber. N 38.1 CH_2O 30.6 Gef. N 37.8 CH_2O 30.3

M_5Hst_6 enthält nach unserer Darstellung 3 Moll. Kristallwasser, von denen 2 Moll. zwischen 100 und 130° abgegeben werden.

$C_{11}H_{24}O_6N_{12} \cdot 3H_2O$ (474.5) Ber. N 35.4 CH_2O 31.7 Gef. N 35.2 CH_2O 31.1

Alle Substanzen wurden analytisch charakterisiert durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl und Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd nach vollständiger Hydrolyse. Die letztere Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt: Die Substanz wurde eingewogen, in Wasser durch Erwärmen größtenteils gelöst, nach Abkühlen gegen Methylorange genau neutralisiert. Dann wurde eine wäßrige Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid zugegeben und auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Anschließend wurde die freigewordene Salzsäure maßanalytisch gegen Methylorange titriert.

Zur Darstellung des Reaktionsproduktes aus Paraformaldehyd und Harnstoff wurden zunächst beide Produkte 1 Woche im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Eine Analyse des Paraformaldehyds nach der Hydroxylamin-hydrochlorid-Methode ergab danach einen Gehalt von 98% CH_2O im Paraformaldehyd. Von der feinverriebenen, äquimolekularen Mischung der Ausgangsprodukte wurden 2.655 g im geschlossenen Gefäß auf 95° erhitzt. Nach 60 Min. wurde das Gefäß gewogen und i. Hochvak. unter Auffangen der flüchtigen Bestandteile weitererhitzt. Hierbei wurden 0.418 g Substanz nach 30 Min. langem Erhitzen auf 90° abgespalten. Qualitativ wurde sie auf Formaldehyd und Ammoniak geprüft. Da beide nicht festgestellt werden konnten, muß die flüchtige Substanz aus Wasser bestehen. Diese erste Wasscrabspaltung betrug 4 Moll. auf 5 Moll. der Ausgangsmischung. Nach Pulverisieren des Reaktionsproduktes und zweimaligem Weitererhitzen i. Vak. bis auf 130° wurde durch Auswiegen eine Gesamtwasserabspaltung von 49 Moll. der Ausgangsmischung festgestellt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren: Bei allen Aufnahmen wurden 0.5–1.5 mg der zu untersuchenden Substanz mit 300 mg Kaliumbromid (aus Einkristall-Restmaterial) verrieben, gepulvert und nach U. Schiedt zu klaren Scheiben gepreßt^{a)}. Die Infrarotdurchlässigkeit dieser Scheiben wurde, kompensiert gegen eine Scheibe aus reinem KBr, mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, linear in Wellenzahlen registriert. Der Vorschub des Schreibers ist in unseren Spektren gegenüber den üblichen Übersetzungsverhältnissen auf die Hälfte reduziert. Die Spektren wurden zum Teil nur von 700 bis $1700\text{ cm}^{-1} = 14.3\text{--}5.89\text{ }\mu$ registriert, wo die für eine Diskussion der Spektren wichtigsten Grundschrwingungen liegen. Der Bereich der CH -, NH - und OH -Valenzschwingungen ist bei diesen Verbindungen nicht sehr aufschlußreich.

^{a)} Z. Naturforsch. 8b, 66 [1953].