

# 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 Methylendiharnstoffs ( $MHst_2$ ), Dimethylentriharnstoffs ( $M_2Hst_3$ ), Trimethylentetraharnstoffs ( $M_3Hst_4$ ) und Pentamethylenhexaharnstoffs ( $M_5Hst_6$ ) 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 Polymethylenpolyharnstoff  $M_nHst_{n+1}$  erhalten, der Infrarotbanden in gleicher Lage wie  $M_5Hst_6$ , aber erheblich verbreitert, besitzt. Daraus wird in Verbindung mit der bei der Bildung von  $M_nHst_{n+1}$  abgespaltenen Wassermenge geschlossen, daß in  $M_nHst_{n+1}$  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  $O=C-NH-CH_2-OH$ . Diese spalten unterhalb von  $p_H 7$  rasch Wasser ab, wobei Methylenbrücken  $>N-CH_2-N<$  oder Methylenätherbrücken  $>N-CH_2-O-CH_2-N<$  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 vorgeschlagen<sup>1)</sup>, fanden aber keine allgemeine Anerkennung. Eine Ausnahme machen nur die von H. Kadokawa aufgefundenen Urone<sup>2)</sup>. 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

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

<sup>2)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 [1936].

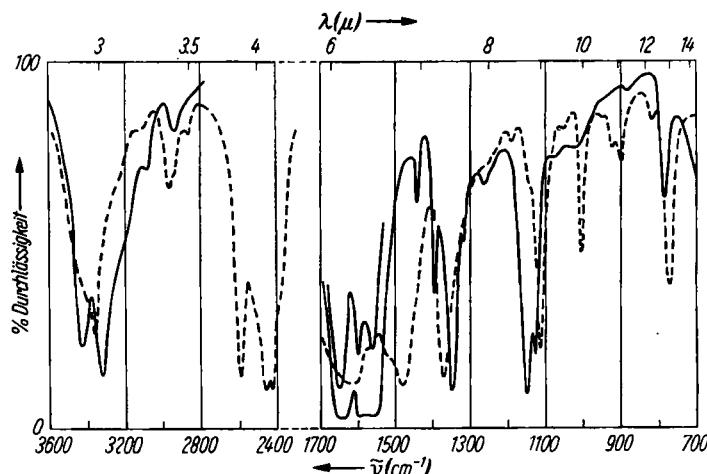
Spektren höher kondensierter Produkte notwendig sind. Eine eingehende Diskussion der Spektren ist erforderlich, um möglichst viele beobachtete Absorptionsbanden Schwingungsformen der einzelnen Bindungen oder Gruppierungen zuordnen zu können.

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 beschrieben<sup>2)</sup>: Methylendiharnstoff, Trimethylentetraharnstoff und Pentamethylenhexaharnstoff. Dimethylentriharnstoff wird in einer anderen japanischen Arbeit angegeben<sup>3)</sup>. Über die infrarotspektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen, für die wir die Abkürzungen  $MHst_2$ ,  $M_2Hst_3$ ,  $M_3Hst_4$  und  $M_5Hst_6$  gebrauchen (M bedeutet die Methylengruppen, Hst die Harnstoffreste), soll im folgenden berichtet werden.

### 1. Methylendiharnstoff

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

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

Tafel 1 enthält die Zuordnung des Harnstoffspektrums. Dabei bedeuten  $\nu_s$  = symmetrische,  $\nu_{as}$  = asymmetrische Strettschwingung,  $\delta_s$  = symmetri-

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

sche Deformationsschwingung (bending),  $\rho$  = Pendelschwingung (rocking),  $\gamma$  = Kippschwingung (wagging).

Tafel I. Grundschatzungen des Harnstoffs von 700–1700 cm<sup>-1</sup><sup>4)</sup>

1680 = $\nu_{\text{CO}}$	1160 = $\rho_{\text{NH}_2}$ ( $A_1$ )
1625 = $\delta_{\text{s}}\text{NH}_2$ ( $B_1$ )	1060 = $\gamma\text{NH}_2$ oder $\rho_{\text{NH}_2}$ ( $B_1$ )
1600 = $\delta_{\text{s}}\text{NH}_2$ ( $A_1$ )	1010 = $\nu_{\text{s}}\text{CN}_2$
1468 = $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$	788 = $\gamma_{\text{CO}}$

Beim MHst<sub>2</sub> können die folgenden Schwingungen in ähnlicher Frequenzlage wie beim Harnstoff erwartet werden:  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\delta_{\text{s}}\text{NH}_2$ ,  $\rho_{\text{NH}_2}$ ,  $\gamma\text{NH}_2$ ,  $\gamma_{\text{CO}}$ . In Übereinstimmung damit wurden sie im MHst<sub>2</sub> bei 1645, 1605, 1130, 1075 und 784 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Weiterhin wurde auch  $\nu_{\text{s}}\text{CN}_2$  im MHst<sub>2</sub> wie im Harnstoff bei 1010 cm<sup>-1</sup> gefunden, während  $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$  offensichtlich eine Verschiebung erfährt, auf die wir weiter unten in Zusammenhang mit der  $\delta\text{NH}$  eingehen. — Zusätzlich zu diesen vom Harnstoff her übertragbaren Schwingungsformen sind dem MHst<sub>2</sub> im Bereich 700–1700 cm<sup>-1</sup> die folgenden zuzuschreiben:

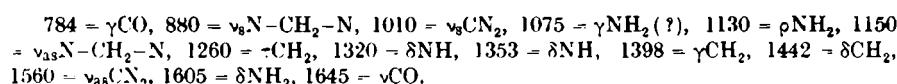
- a) eine symmetrische und eine asymmetrische Strettschwingung der Methylenbrücke relativ zu den beiden Harnstoffresten. Diese können bei einer Kraftkonstante von  $4.4 \cdot 10^5$  dyn/cm für die NC-Einfachbindung bei  $\sim 900$  und  $\sim 1100$  cm<sup>-1</sup> erwartet werden.
- b) Deformationsschwingung der substituierten Amidgruppe >N—H. Die Zuordnung dieser Schwingungsform in Säureamiden erfolgt nicht einheitlich<sup>5)</sup>. Nach der einen Auffassung gehört zu ihr eine starke Bande bei  $\sim 1550$  cm<sup>-1</sup>, nach der anderen dagegen eine Bande bei  $\sim 1300$  cm<sup>-1</sup>; nach S. I. Mizushima schließlich sind beide Auffassungen nur begrenzt richtig, da die  $\delta\text{NH}$  in substituierten Säureamiden stark mit einer NC-Strettschwingung gekoppelt ist<sup>6)</sup>. Die bei  $\sim 1550$  und  $\sim 1300$  beobachteten Banden werden von ihm ohne nähere Unterscheidung der  $\delta\text{NH}$  und  $\nu_{\text{NC}}$  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<sup>-1</sup> kleiner ist als die der koppelnden Bande bei 1300, muß bei der ersten 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  $\sim 1550$  als  $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$  und die bei 1300 als  $\delta\text{NH}$ . Neben der  $\delta\text{NH}$  ist noch die  $\gamma\text{NH}$  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<sup>-1</sup>.
- c) Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe. Im Anschluß an die übliche Bezeichnung unterscheiden wir  $\delta\text{CH}_2$ ,  $\gamma\text{CH}_2$ ,  $\tau\text{CH}_2$  und  $\rho\text{CH}_2$ . Diese sind,

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

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

wie die Erfahrung zeigt, etwas von der Substitution an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe abhängig. Eine Analyse der bekannten Spektren der Verbindungsreihe  $\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CH}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  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  $700$ – $1700 \text{ cm}^{-1}$  beobachteten Infrarotbanden des Methylen-diharnstoffs:



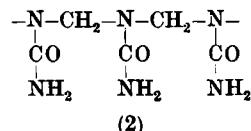
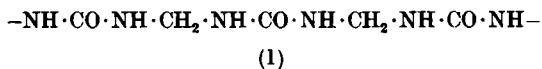
In einigen nicht ganz sicheren Fällen haben wir bei der Zuordnung ein Fragezeichen mit angegeben. Eventuell muß auch die Zuordnung für die benachbarten Banden bei  $1130$  und  $1150$  vertauscht werden. Für  $\rho\text{CH}_2$  wurde keine passende Frequenz gefunden. Für  $\delta\text{NH}$  haben wir zwei Frequenzwerte,  $1320$  und  $1353$ , angegeben, da im  $\text{MHst}_2$  zwei NH-Gruppen vorliegen, die nur durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe getrennt sind und diese im Gleichtakt oder Gegen-takt schwingen können. An sich sind sämtliche Schwingungsformen des Harn-stoffrestes doppelt zu erwarten, da im  $\text{MHst}_2$  zwei solche Reste vorliegen. Das beobachtete Spektrum läßt aber eine jeweilige doppelte Zuordnung nicht zu.

Durch mehrfache Umkristallisation aus  $\text{D}_2\text{O}$  wurde der Methylen-diharn-stoff 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  $2400$ – $2600 \text{ cm}^{-1}$  noch eine recht kräftige NH-Bande bei  $3350$  verursachte, kann man die stärksten Banden des Spektrums dem deuterierten  $\text{MHst}_2$  zuordnen.

Die beiden höchsten Banden unterhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  müssen der  $\nu\text{CO}$  und der  $\nu_{as}\text{CN}_2$  zugeordnet werden. Sie liegen bei  $1615$  und  $1490$  und sind frequenzgleich mit den entsprechenden Schwingungen im deuterierten Harn-stoff<sup>5)</sup>. Im Bereich  $1300$ – $1400 \text{ cm}^{-1}$  wird nach der Deuterierung nur noch eine Bande bei  $1372 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Sie muß der  $\gamma\text{CH}_2$  zugehören, da diese durch die Deuterierung am Stickstoff nicht nennenswert beeinflußt werden kann. Die beiden gleichfalls in diesem Bereich gefundenen  $\delta\text{NH}$ -Banden des  $\text{MHst}_2$  sind erwartungsgemäß verschwunden. Sie treten als  $\delta\text{ND}$  bei  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  auf, wo eine starke Bande, flankiert von zwei schwächeren, gefunden wird. Da eine von ihnen zur  $\nu_{as}\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$  gehören wird, verzichten wir auf eine nähere Charakterisierung. Die Bande bei  $1008$  stimmt mit einer  $\rho\text{ND}_2$  im deuterierten Harnstoff überein und kann daher der gleichen Schwingungs-form im deuterierten  $\text{MHst}_2$  zugeordnet werden. Unterhalb von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  liegen schließlich  $\nu_s\text{CN}_2$ , die durch die Deuterierung wie beim Harnstoff erniedrigt wird,  $\nu_s\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$  und  $\gamma\text{CO}$ ; letztere praktisch unverändert bei  $775$ . Insgesamt steht der deuterierte Methylen-diharnstoff zum deuterierten Harn-stoff in der gleichen spektralen Beziehung wie die entsprechenden normalen Verbindungen zueinander.

## 2. Dimethylentriharnstoff und Trimethylentetraharnstoff

Während beim  $\text{MHst}_2$  die Aufeinanderfolge der Atome eindeutig ist und nur die sterische Konfiguration des Moleküls offen bleibt, sind vom  $\text{M}_2\text{Hst}_3$  an entsprechend der folgenden schematischen Darstellung zwei Verknüpfungsweisen möglich:



Die höheren Methylenharnstoffe können in einem Molekül beide Anordnungen verwirklichen,  $\text{M}_2\text{Hst}_3$  aber nicht. Bei unseren Ansätzen zur Darstellung niedrigmolekularer Methylenharnstoffe, die stets analytisch und spektroskopisch verfolgt wurden, haben wir nie beobachtet, daß  $\text{M}_2\text{Hst}_3$  in zwei Modifikationen auftritt. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Konstitutionsprinzip von  $\text{M}_2\text{Hst}_3$  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 Methylogruppe vorwiegend mit einer freien oder einer bereits durch eine Methylo- oder Methylengruppe substituierten Amidgruppe erfolgt.

Das Spektrum des  $\text{M}_2\text{Hst}_3$  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).

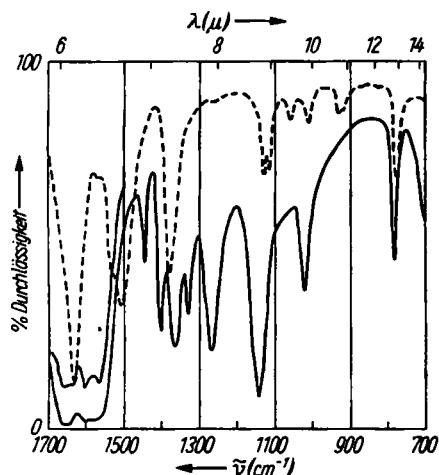


Abbildung 2. IR-Spektrum des Dimethylen-triharnstoffs. — vor, - - - nach der Deuterierung am Stickstoff

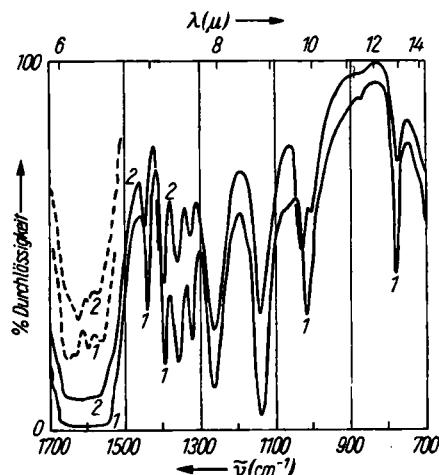
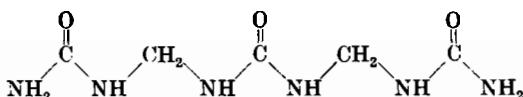


Abbildung 3. IR-Spektrum des Trimethylen-tetraharnstoffs (Kurve 1) und des Penta-methylenhexaharnstoffs (Kurve 2)

Die beiden Konstitutionen des  $\text{M}_2\text{Hst}_3$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  nach Deuterierung am Stickstoff drei in den Bereich von 1000 bis 1120  $\text{cm}^{-1}$  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  $\delta\text{NH}$  zu. Diese wurde im  $MHst_2$  bei 1320 und 1352 beobachtet. Zusätzlich zu ihnen tritt im  $M_2Hst_3$  offensichtlich eine weitere  $\delta\text{NH}$  bei 1265  $\text{cm}^{-1}$  auf. Drei  $\delta\text{NH}$  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



gesfordert werden.

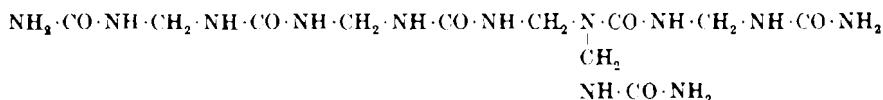
Die neu auftretende  $\delta\text{NH}$  bei 1265  $\text{cm}^{-1}$  führen wir auf die beiden NH-Gruppen am symmetrisch disubstituierten Harnstoff zurück, da auch das Infrarotspektrum des *N,N'*-Dimethylharnstoffs eine starke Bande bei 1260 enthält<sup>7)</sup>, die man einer  $\delta\text{NH}$  zuordnen 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 Polymethylenpoly-harnstoff

$M_5Hst_6$  fällt bei der Darstellung der niederen Methylenharnstoffe als sehr schwer lösliche Vorfraktion an. Er kann nur aus sehr 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 ± 0.03. Damit können sie neben  $M_5Hst_6$  auch zu erheblichen Anteilen aus

<sup>7)</sup> 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<sub>2</sub>-Gruppen zahlreicher werden, wächst auch die Wahrscheinlichkeit, daß die weitere Methylenverknüpfung über eine von ihnen und nicht über die endständige NH<sub>2</sub>-Gruppe erfolgt. An sich muß aber die NH<sub>2</sub>-Gruppe reaktionsfreudiger sein als die NH-Gruppe, da bis zum  $M_3Hst_4$  keine Verzweigung auftritt.

Einen höhermolekularen Methylenharnstoff der Grenzformel (NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> versuchten wir durch Umsetzung von Paraformaldehyd mit Harnstoff bei erhöhter Temperatur zu gewinnen. Das äquimolare 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 aufgesangen. 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

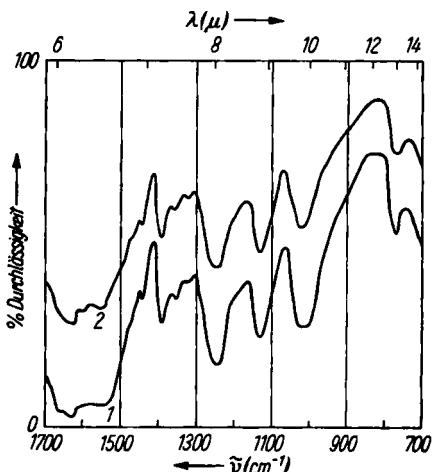


Abbildung 4. IR-Spektrum eines Reaktionsproduktes aus Paraformaldehyd und Harnstoff. Kurve 1: nach 60 Min. langem Erhitzen auf 95°;  
Kurve 2: nach längerem Erhitzen auf 130° i. Vak.

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

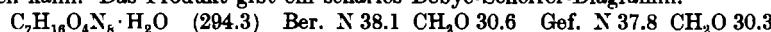
Darstellung der Verbindungen:  $\text{MHst}_3$  wurde nach Kadowaki<sup>2)</sup> durch Zugabe von Formaldehydlösung zu einem großen Überschuß konz., angesäuserter Harnstofflösung erhalten. Der nach Einengen erhaltene Niederschlag des Ansatzes wurde solange aus Wasser umkristallisiert, bis analysenreiner  $\text{MHst}_2$  vorlag.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$  (132.1) Ber. N 42.4 CH<sub>2</sub>O 22.7 Gef. N 41.9 CH<sub>2</sub>O 22.7

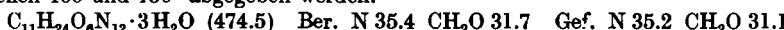
$\text{M}_2\text{Hst}_3$  gewannen wir, indem wir zu überschüssiger, konz. und angesäuserter Harnstofflösung eine frisch bereitete Auflösung von Dimethylolharnstoff gaben<sup>3)</sup>. Nach 12 Stdn. wurde filtriert und aus dem Rückstand durch mehrfache Umfällung  $\text{M}_2\text{Hst}_3$  analysenrein gewonnen.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_6$  (204.2) Ber. N 41.2 CH<sub>2</sub>O 29.4 Gef. N 40.5 CH<sub>2</sub>O 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  $130^\circ$  nicht entfernt werden kann. Das Produkt gibt ein scharfes Debye-Scherrer-Diagramm.



$M_5Hst_6$  enthält nach unserer Darstellung 3 Moll. Kristallwasser, von denen 2 Moll. zwischen 100 und  $130^\circ$  abgegeben werden.



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  $95^\circ$  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  $90^\circ$  abgespalten. Qualitativ wurde sie auf Formaldehyd und Ammoniak geprüft. Da beide nicht festgestellt werden konnten, muß die flüchtige Substanz aus Wasser bestehen. Diese erste Wasserspaltung betrug 4 Moll. auf 5 Moll. der Ausgangsmischung. Nach Pulverisieren des Reaktionsproduktes und zweimaligem Weitererhitzen i. Vak. bis auf  $130^\circ$  wurde durch Auswiegen eine Gesamtwasserspaltung 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<sup>8)</sup>. Die Infrarot-durchlässigkeit 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 Übersetzungswerten auf die Hälfte reduziert. Die Spektren wurden zum Teil nur von 700 bis  $1700 \text{ cm}^{-1} = 14.3\text{--}5.89 \mu$  registriert, wo die für eine Diskussion der Spektren wichtigsten Grundschwingungen liegen. Der Bereich der  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$ - und  $\text{OH}$ -Valenzschwingungen ist bei diesen Verbindungen nicht sehr aufschlußreich.

<sup>8)</sup> Z. Naturforsch. 8b, 66 [1953].