

280. Hermann J. Becher: Infrarotspektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, II. Methyol- und Methylolmethylenharnstoffe¹⁾

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der
Technischen Hochschule Stuttgart]
(Eingegangen am 17. Mai 1956)

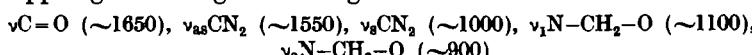
Das IR-Spektrum des Monomethyolharnstoffs wurde aufgenommen und weitgehend zugeordnet. Aus der Lage der δ OH-Schwingung wird auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke von der Methyol- zur Carbonylgruppe geschlossen. Das Spektrum des Dimethyolharnstoffs ermöglicht den Nachweis eines symmetrischen Substitutionsprinzips. Die IR-Spektren von 4 Methylolmethylenharnstoffen zeigen, daß die Methyolgruppen an den Kettenenden sitzen. Ferner wurden einige Kondensationsprodukte aus schwach saurer Lösung von Harnstoff in überschüssigem wäßrigem Formaldehyd infrarotspektroskopisch untersucht.

In Fortführung unserer Arbeiten über Harnstoff-Formaldehyd-Produkte berichten wir über die IR-Spektren der kristallisierten Methyolharnstoffe, einiger definierter Methylolmethylenharnstoffe und einiger weiterer Kondensationsprodukte aus der Reaktion Harnstoff + Formaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:2.

1. Monomethyolharnstoff

Das Spektrum dieser Verbindung ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Die Zuordnung der beobachteten Banden stützt sich auf einen Vergleich mit den Spektren des Harnstoffs, Methylendiharnstoffs¹⁾ und des Monomethylharnstoffs²⁾, ferner auf die im Spektrum nach einer Deuterierung auftretenden Änderungen. Die einzelnen Schwingungsformen und ihre aus den Vergleichssubstanzen abgeleitete spektrale Verteilung sind:

a) 5 Valenzschwingungen, bei denen vorwiegend die Bindungen zwischen den Gerüstatomen beansprucht werden. Sie werden unter Vernachlässigung der Kopplungsbeziehungen wie folgt bezeichnet:



Bei der Gruppe $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ bedeuten ν_1 die Gegentakt-, ν_2 die Gleichtaktschwingung, da hier wegen der Ähnlichkeit der beteiligten Massen und Kraftkonstanten eine Lokalisierung auf jeweils eine der beiden Bindungen keineswegs zulässig ist.

b) Deformationsschwingungen der Gerüstatome. Von ihnen kann die $\gamma\text{C}=\text{O}$ bei 775 cm^{-1} erwartet werden. Alle weiteren Deformationsschwingungen der Gerüstatome liegen mit Sicherheit bei kleineren Wellenzahlen.

c) Schwingungen, die unter Beteiligung der Wasserstoffatome erfolgen. Sie werden wie folgt charakterisiert:

¹⁾ I. Mitteil.: H. J. Becher, Chem. Ber. 89, 1593 [1956].

²⁾ Das Spektrum dieser Verbindung verdankt der Verfasser einer Privatmitteilung von Hrn. Professor Mecke, Freiburg.

νNH_2 (~ 3300), δNH_2 (~ 1600), ρNH_2 (~ 1100), γNH_2 (~ 1060), δNH (~ 1350), γNH (~ 700), νOH (~ 3400), δOH (?), γOH (?), νCH_2 (~ 2900), δCH_2 (~ 1450), γCH_2 (~ 1380), τCH_2 (~ 1280), ρCH_2 (?)

Über die Lage der δ und γOH wurde zunächst nichts ausgesagt. In Alkoholen nimmt man die δOH entweder bei ~ 1300 oder bei $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ an. In Verbindungen mit chelatförmigen Wasserstoffbrücken wurden ihr noch höhere Frequenzwerte als 1300 cm^{-1} zugeordnet; im enolisierten Acetylaceton z. B. 1430 cm^{-1} ³⁾.

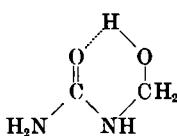
Aus diesen Erwartungswerten ergibt sich die folgende Zuordnung des am Monomethyloharnstoff beobachteten Spektrums (Tafel 1).

Tafel 1. IR-Spektrum und Zuordnung des Monomethyloharnstoffs

652(m) δ Gerüst	1150(st) $\nu_1\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$	1650(st) δNH_2 u. $\nu\text{C=O}$
742(m) γOH oder γNH	1275(m) τCH_2	2895(m) νCH_2
782(m) $\gamma\text{C=O}$	1357(st) δNH	2955(m) νCH_2
903(m) $\nu_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$	1390(m) γCH_2	3280(ms) νOH ?
1010(sst) $\nu_3\text{CN}_2$	1430(m) γOH	3320(st) νNH_2 u. νNH
1080(s) γNH_2	1462(m) δCH_2	3420(st) νNH_2 u. νNH
1110(mst) ρNH_2	1560(st) $\nu_{as}\text{CN}_2$	

Die Charakterisierung der Bande bei 1430 cm^{-1} als δOH erfolgte aus 3 Gründen: Sie tritt in den Methylenharnstoffen nicht auf; sie verschwindet nach der Deuterierung; und sie stimmt mit dem Wert für die δOH überein, der in enolisierten Diketonen gefunden wurde³⁾. Da in ihnen eine intramolekulare,

chelatförmige Wasserstoffbrücke vorliegt, ist aus dieser Übereinstimmung für Monomethyloharnstoff die nebenstehende Struktur sehr wahrscheinlich. Die Bande bei 742 cm^{-1} wurde in Tafel 1 als γNH oder γOH charakterisiert. Da in den Methylenharnstoffen bei 700 – 800 cm^{-1} keine γNH gefunden wurde, halten wir die zweite Zuordnungsmöglichkeit für richtiger.



Als zusätzliche experimentelle Grundlage dieser Zuordnung dienten die spektralen Veränderungen des Monomethyloharnstoffs nach einer Deuterierung am Stickstoff und Sauerstoff. Das Spektrum einer deuterierten Probe ist in Abbild. 1 gestrichelt eingezeichnet. Statt näherer Besprechung soll nur darauf hingewiesen werden, daß die den NH- und OH-Schwingungen zugeordneten Banden nach der Deuterierung erwartungsgemäß verschwinden bzw. sehr stark geschwächt werden.

2. Dimethyloharnstoff

Das Spektrum dieser Verbindung ist in Abbild. 2 wiedergegeben. Da es bei 1650 und 1606 cm^{-1} zwei starke Banden enthält, glaubten wir zunächst neben der C=O -Gruppe auch die Anwesenheit einer primären Amidgruppe annehmen zu müssen und schlugen für Dimethyloharnstoff ein asymmetri-

³⁾ D. Hadzi, Vortrag auf der Tagung der europäischen Gruppe für Molekülspektroskopie, Oxford 1955.

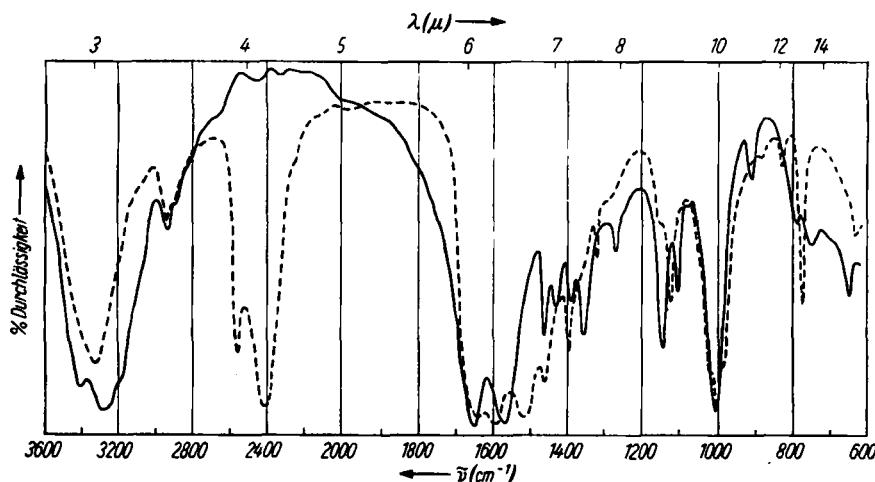


Abbildung. 1. IR-Spektrum des Monomethyloharnstoffs; — vor, - - - nach der Deuterierung

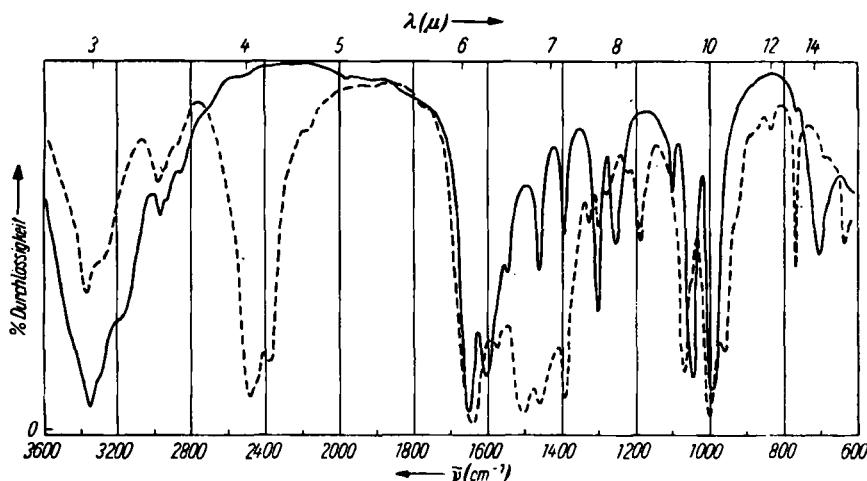


Abbildung. 2. IR-Spektrum des Dimethyloharnstoffs; — vor, - - - nach der Deuterierung

sches Strukturprinzip vor⁴). Diese Annahme wurde im weiteren Verlauf der spektroskopischen Untersuchung unhaltbar. Die folgenden Argumente sprechen nunmehr für eine symmetrische Struktur:

a) Im Bereich der NH-Valenzschwingungen fehlt die Verdopplung der Bande bei $3300\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$, die in Harnstoffderivaten mit einer NH_2 -Gruppe immer beobachtet wird.

⁴⁾ H. J. Becher, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung, München 1955.

b) Die ursprünglich als δNH_2 gedeutete Bande bei 1606 cm^{-1} ist als „Amid-II“-Bande eines symmetrisch disubstituierten Harnstoffderivates anzusehen, da diese auch im Spektrum des N,N' -Dimethylharnstoffs bei ~ 1590 , also in sehr hoher Frequenzlage gefunden wird. Die „Amid-II“-Bande hat in substituierten Harnstoffderivaten, vorwiegend den Charakter einer $\nu_{as}\text{CN}_2$, die mäßig mit der δNH koppelt^{1)*}). Infolge dieser Kopplung sinkt sie bei Deuterierung an der sekundären Amidgruppe auf ~ 1500 . Diese Verschiebung fanden wir auch bei der Deuterierung des Dimethylohlharnstoffs. Sie ist nur mit einer Zuordnung der Bande bei 1606 zu einer sekundären Amidgruppe vereinbar, da die δNH_2 einer primären Amidgruppe durch die Deuterierung von 1600 auf 1240 erniedrigt wird.

c) Bei den Methylenharnstoffen fanden wir, daß mit einem symmetrisch disubstituierten Harnstoff eine starke Bande bei 1260 cm^{-1} verbunden ist, die bei einer Deuterierung verschwindet. Da die gleiche Bande auch im Spektrum des Dimethylohlharnstoffs auftritt, sollte auch in ihm ein symmetrisch disubstituierter Harnstoff vorliegen.

d) In der vorhergehenden Mitteilung bewiesen wir den unverzweigten Aufbau¹⁾ des Dimethylentriharnstoffs, der durch Umsetzung von überschüssigem Harnstoff mit Dimethylohlharnstoff hergestellt war. Wäre letzterer asymmetrisch substituiert, so sollte aus ihm ein verzweigter Dimethylentriharnstoff entstehen.

e) Für Dimethylohlharnstoff-dimethyläther haben J. I. de Jong und J. de Jonge aus dem Reaktionsverhalten eine symmetrische Konstitution abgeleitet, womit die symmetrische Konstitution des Dimethylohlharnstoffs gleichfalls sehr wahrscheinlich wird⁵⁾.

Eine möglichst vollständige Zuordnung des Dimethylohlharnstoff-Spektrums war für unsere weiteren Untersuchungen wünschenswert. Tafel 2 enthält die beobachteten Banden mit der Angabe der Schwingungsformen, wie sie auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen zugeordnet werden können. Die Banden von $990\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ sind darin als Valenzschwingungen der Gerüstatome bezeichnet.

Tafel 2. IR-Spektrum und Zuordnung des Dimethylohlharnstoffs

660(m) δ Gerüst	1256(st) δNH	2870(m) νCH_2
702(st) γOH oder γNH	1303(st) δOH	2940(m) νCH_3
775(ms) $\gamma\text{C=O}$	1395(m) γCH_2	2970(m) νCH_2
996(sst) ν Gerüst	1461(m) δCH_2	3200(ms) νOH ?
1048(sst) „	1550(m) Oberton?	3300(m) νOH ?
1105(mst) „	1606(st) $\nu_{as}\text{CN}_2$	3355(st) νNH
	1650(st) $\nu\text{C=O}$	

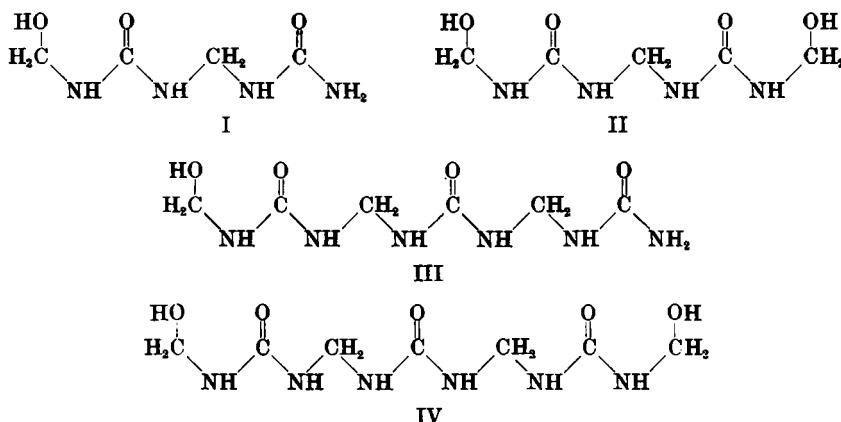
*) Nach R. Mecke sen. u. R. Mecke jr., Chem. Ber. **89**, 343 [1956], ist die „Amid-II“-Bande in substituierten Harnstoffen vorwiegend als δNH zu charakterisieren. Wir werden nach Abschluß weiterer Deuterierungsversuche noch zu dieser Frage Stellung nehmen. Anm. b. d. Korr.: Vergl. hierzu auch T. Miyazawa, T. Shimanouchi u. S. Mizushima, J. chem. Physics **24**, 408 [1956].

⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 169 [1953].

Die Zuordnung ist nicht vollständig, da in den Meßbereich mehr Schwingungsformen fallen als Banden beobachtet wurden. Überraschend ist, daß die δ - und γ OH-Banden des Monomethylolharnstoffs bei 1430 und 742 cm^{-1} im Spektrum des Dimethylolharnstoffs fehlen. Dafür werden 2 starke Banden bei 1300 und 702 gefunden, die auf Grund der Vergleichspektren nicht erwartet wurden und die beide deuterierungsabhängig sind. Wir ordnen sie der δ und γ OH im Dimethylolharnstoff zu. Aus der Erniedrigung gegenüber dem Monomethylolharnstoff ist zu schließen, daß die Wasserstoffbrücken zwischen OH- und C=O-Gruppe im Dimethylolharnstoff sich von denen im Monomethylolharnstoff unterscheiden. Eine genauere Aussage ist zur Zeit nicht möglich.

3. Methylolmethylenharnstoffe

Als definierte niedrigmolekulare Vertreter dieses Typs stellten wir Monomethylol-methylen diharnstoff (I), Dimethylol-methylen diharnstoff (II), Monomethylol-dimethylentriharnstoff (III) und Dimethylol-dimethylentriharnstoff (IV) dar.



Wir besprechen zunächst die in Abbild. 3 für den Frequenzbereich 700 bis 1700 cm^{-1} wiedergegebenen Spektren von I und II. Beide enthalten eine Reihe von Banden, die mit solchen des Dimethylolharnstoffs übereinstimmen; vor allem die starken Banden bei 996, 1050, 1256 und 1302 cm^{-1} . Andererseits sind auch einige Unterschiede zum Spektrum des Dimethylolharnstoffs festzustellen: Statt der Bande bei 1108 wird eine bei 1130–1150 gefunden; das Intensitätsverhältnis der Banden bei 1256 und 1302 hat sich umgekehrt; schließlich wird neben der Bande bei 1460 noch eine weitere bei 1445 gefunden. Unterscheidungsmerkmale der Spektren von I und II sind vor allem die Banden bei 1325 und 1360 cm^{-1} in I, die in II fehlen, und die Intensitätsveränderungen bei den Bandenpaaren $1445/1460$, $1256/1302$ und $1130/1150$. Unsere Frequenzzuordnungen an den Methylol- und Methylenharnstoffen ermöglichen es, diesen Banden die folgenden Schwingungsformen zuzuschreiben: 996 und 1050 sind Valenzschwingungen der Gerüstatome $-\text{O}-\text{CH}_2-$

$\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{CH}_2-$; 1130–1150 gehört zu einer Valenzschwingung der Methylenbrücke zwischen 2 Harnstoffresten; bei 1256 liegt die δNH des symmetrisch disubstituierten Harnstoffs, bei 1302 eine δOH ; 1325 und 1350 sind δNH -Schwingungen der Gruppierung $\text{NH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$; 1445 gehört zur δCH_2 einer Methylenbrücke und 1460 zur δCH_2 einer Methyolgruppe. Methyolgruppe und Methylenbrücke können daher in I und II spektroskopisch

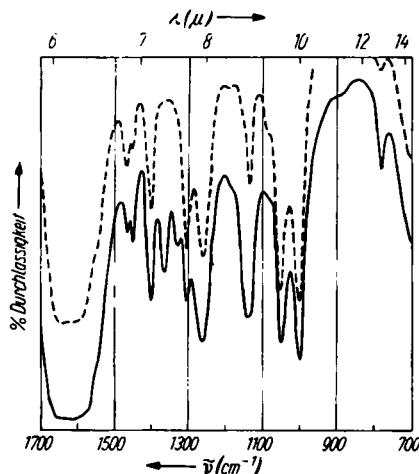


Abbildung 3. IR-Spektren des Monomethylol-methylen diharnstoffs (—) und des Dimethylol-methylen diharnstoffs (----)

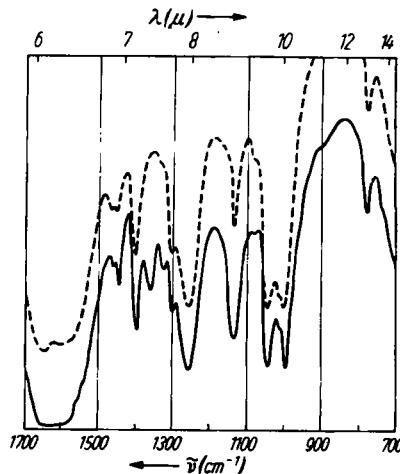


Abbildung 4. IR-Spektren des Monomethylol-dimethyltri harnstoffs (—) und des Dimethylol-dimethyltri harnstoffs (----)

unterschieden werden. I enthält die Methyolgruppe am symmetrisch disubstituierten Harnstoff und die Gruppierung $\text{NH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$, da es Banden bei $996, 1050, 1256, 1325$ und 1360 cm^{-1} besitzt. Es ist ihm daher die Konstitution I zuzuschreiben. II enthält in seinem Spektrum ebenfalls die Banden der Methyolgruppe am symmetrisch disubstituierten Harnstoff, nicht dagegen die δNH der Gruppierung $\text{NH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-$. Es muß daher die Konstitution II haben.

Die Spektren der beiden vom Dimethyltri harnstoff abgeleiteten Methyol-methylenharnstoffe III und IV sind in Abbild. 4 wiedergegeben.

Der Vergleich zeigt: Das Spektrum von III gleicht hinsichtlich der Bandenlagen dem des Monomethylol-methylen diharnstoffs (I). Nur sind die der Methylenbrücke zugeordneten Banden bei 1145 und 1445 cm^{-1} stärker geworden, die Banden der Methyolgruppe bei 1302 und 1460 dagegen schwächer. Ebenso gleicht das Spektrum von IV dem des Dimethylol-methylen diharnstoffs (II). Charakteristisch ist wiederum der Unterschied zwischen III und IV: Die der Gruppe $\text{NH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ zugeordneten Banden bei 1325 und 1360 sind im Spektrum von III vorhanden, nicht aber in dem von IV. Wie bei den

Methylolinethylendiharnstoffen folgt daraus, daß die Methyolgruppen an den endständigen und nicht an den mittelständigen Amidgruppen sitzen.

4. Kondensationsprodukte ohne definierte Konstitution

Um zu prüfen, ob die bisher gefundenen spektralen Zusammenhänge ausreichen, Aussagen über die Konstitution der allgemein als uneinheitlich angesehenen Kondensationsprodukte aus schwach saurer Harnstoff-Formaldehydlösung zu machen, wurden die Produkte aus folgendem Ansatz spektroskopisch untersucht:

48 g Harnstoff wurden in 120 ccm Formaldehydlösung (40 Vol.-%) aufgelöst und mit wenig Ameisensäure der $p_H \sim 5$ eingestellt. Die Kondensation erfolgte bei Raumtemperatur. Nach 80 Min. wurde vom entstandenen Niederschlag (F_1) abfiltriert. Das Filtrat schied einen weiteren Niederschlag ab, der nach weiteren 30 Min. gleichfalls abgetrennt wurde (F_2). Das neue Filtrat, mit NaHCO_3 neutralisiert, schied langsam einen neuen Niederschlag ab, der abgetrennt wurde (F_3). Das Filtrat wurde nicht weiter untersucht. Ein abgesonderter Teil des ursprünglichen Ansatzes blieb ohne Zwischenfiltrationen 60 Stdn. stehen. Dann wurde der gesamte Niederschlag abfiltriert (F_4); dessen Filtrat hinterließ beim Eindampfen, wobei reichlich Formaldehyd entwich, ein zähes Harz, das beim Abkühlen erstarrte (F_5).

Alle Niederschläge wurden mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und luftgetrocknet. Analytisch bestimmte man sie durch ihren Stickstoff- und Gesamtformaldehydgehalt nach vollständiger Hydrolyse. Wegen des unbestimmten Feuchtigkeitsgehaltes geben wir in der folgenden Zusammenstellung nur das gefundene Mol.-Verhältnis N_2 (= Harnstoff) zu CH_2O (Methylen + Methyol) an.

F_1	$N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.01$	F_4	$N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.4$
F_2	$N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.12$	F_5	$N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:2.33$
F_3	$N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.4$		

Die IR-Spektren von F_1 , F_2 und F_3 sind auszugsweise in Abbild. 5 wiedergegeben. Von ihnen sind Spektrum F_1 und F_2 identisch. Ihre Banden decken

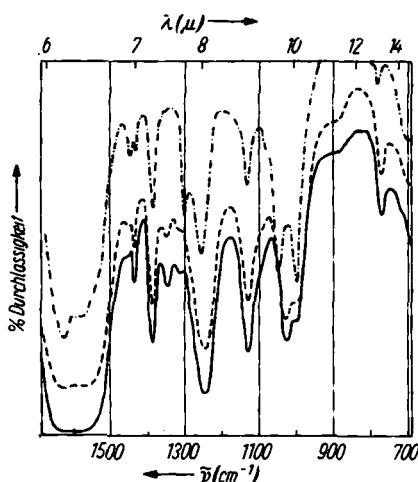


Abbildung 5. IR-Spektren verschiedener Reaktionsprodukte aus einem Kondensationsansatz Harnstoff + Formaldehyd = 1:2; — = F_1 ($N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.01$); - - - = F_2 ($N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.12$); - · - - = F_3 ($N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.4$)

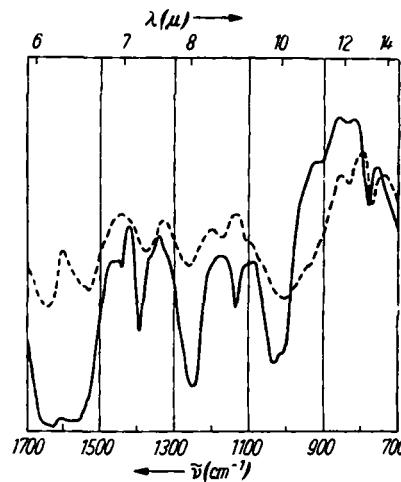


Abbildung 6. IR-Spektren verschiedener Reaktionsprodukte aus einem Kondensationsansatz Harnstoff + Formaldehyd = 1:2; — = F_4 ($N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:1.4$); - - - = F_5 ($N_2:\text{CH}_2\text{O} = 1:2.33$)

sich mit denen, die wir an einem Polymethylenpolyharnstoff beobachten konnten¹⁾). Methyolgruppen sind spektroskopisch nicht nachweisbar. Aus den Bandenbreiten in den Spektren von F_1 und F_2 , verglichen mit denen der Methylenharnstoffe bekannter Kettenlänge¹⁾, kann in Übereinstimmung mit H. Staudinger und K. Wagner⁶⁾ geschlossen werden, daß in den aus schwach saurer Lösung ausfallenden Methylenharnstoffen etwa 6–7 Methylenbrücken vorliegen. Da reine Methylenharnstoffe aus Formaldehyd und Harnstoff im Mol.-Verhältnis $(n-1):n$ bestehen, muß der in F_1 und F_2 zusätzlich gefundene Formaldehyd als Methyolgruppe oder Methylenätherbrücke vorliegen. Ein spektroskopischer Nachweis dafür ergibt sich aber nicht. — Das Spektrum des Niederschlags F_3 , der aus dem neutralisierten Filtrat von F_2 ausfiel, gleicht dem der weiter oben beschriebenen Methyolmethylenharnstoffe. Ein eingehender Vergleich unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse zeigt, daß in F_3 im wesentlichen eine Mischung aus Dimethylol-methylendiharnstoff und Dimethylol-dimethylentriharnstoff vorliegt.

Das Spektrum der Fällung F_4 in Abbild. 6, aus dem gleichen schwach sauren Ansatz wie F_1 und F_2 , nur nach viel längerer Kondensationszeit erhalten, zeigt im Gegensatz zu F_3 wieder keinen Hinweis auf Methyolgruppen, jedoch einige Unterschiede gegenüber einem Polymethylenpolyharnstoff: So fehlen die Banden der Endgruppe $\text{NH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$; die Bande bei 1130, die in allen Polymethylenpolyharnstoffen kräftig auftrat, ist merklich schwächer; dafür wird bei 840 eine bei den bisherigen Produkten noch nicht aufgetretene Bande neu beobachtet. Wir schließen daraus, daß in F_4 zwar noch Methylenbrücken vorliegen, im Gegensatz zu F_1 und F_2 aber auch ein neues Strukturprinzip spektroskopisch faßbar wird. Diese Annahme wird durch die Zwischenstellung bestätigt, die das Spektrum von F_4 zwischen denen von F_1 und F_2 sowie dem des harzartigen Produktes F_5 einnimmt (Abbild. 6). Dessen Spektrum enthält eine Bande bei 840 cm^{-1} , die erstmals bei F_4 schwach ange deutet auftrat. Ferner ist die Bande bei 1175 cm^{-1} und die Schulter bei 1100 cm^{-1} neu. Dafür fehlen die in den Methylen- und Methyolmethylenharnstoffen gefundenen Absorptionsmaxima bei 1600 , 1440 und 1130 cm^{-1} . Da in F_5 auf Grund seiner analytischen Zusammensetzung auf jeden Harnstoff mehr als 2 Formaldehyd entfallen, kann entweder eine mehr oder weniger verzweigte Polymethylen-polyharnstoffkette vorliegen, bei der je Harnstoff im Mittel 1.33 Methyolgruppen zusätzlich gebunden sind, oder eine Kette mit Methylenätherbrücken, die sich mit wachsender Kettenlänge dem Verhältnis Harnstoff : Formaldehyd = 1:2 nähert. Auch in dem letzteren Fall sind noch zusätzliche Methyolgruppen oder Methylenätherbrücken, die Verzweigungen zu ähnlichen Ketten bewirken, erforderlich.

Die Arbeiten von G. Zigeuner haben die erstere Möglichkeit sehr unwahrscheinlich gemacht⁷⁾). Da auch spektroskopisch in F_5 die für eine Methyolmethylenstruktur erforderliche große Zahl an Methyolgruppen nicht gefunden werden, ist das Konstitutionsprinzip der Methylenätherbrücken als

⁶⁾ Makromolekulare Chem. 11, 79 [1953]; ebenda 12, 168 [1954].

⁷⁾ G. Zigeuner, W. Knierzinger u. K. Voglar, Mh. Chem. 82, 847 [1951].

das richtige anzusehen. Für diese Brücken sind daher die Infrarotbanden bei 840, 1100 und 1175 cm^{-1} charakteristisch.

Die spektroskopische Untersuchung der aus schwach saurer Harnstoff-Formaldehydlösung mit einem Mol.-Verhältnis 1:2 ausfallenden Produkte führt demnach zu folgenden Erkenntnissen: In der Kälte fallen zunächst Polymethylenpolyharnstoffe begrenzter Kettenlänge aus. Erst nach längerer Kondensationszeit können in den Produkten neben den Methylenbrücken auch Methylenätherbrücken nachgewiesen werden. Durch die Abscheidung dieser Produkte werden die Filtrate an Formaldehyd reicher. Dadurch wird bei gleichzeitigem Erwärmen der Reaktionslösung erreicht, daß die weitere Molekülvergrößerung vorwiegend über Methylenätherbrücken erfolgt. Produkte mit diesem Konstitutionsprinzip zeichnen sich durch harzigen bis glasartigen Charakter aus. Die von H. Kadowaki beschriebenen Methylolmethylenharnstoffe⁸⁾ werden bei dem beschriebenen Ansatz nur gebildet, wenn nach vorübergehender saurer Kondensation, die zu Methylenharnstoffen führt, die Reaktionslösung neutralisiert und gegebenenfalls bei Raumtemperatur oder nur wenig darüber langsam konzentriert wird.

Die IR-Spektren der vorstehenden Arbeit wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät aufgenommen. Der Verfasser ist Hrn. Professor Goubeau für die Erlaubnis hierzu zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Mono- und Dimethylolharnstoff wurden nach J. I. de Jong und J. de Jonge⁹⁾, die Methylolmethylenharnstoffe nach H. Kadowaki⁸⁾ gewonnen. Alle Verbindungen wurden analytisch durch ihren Stickstoffwert und ihren nach vollständiger hydrolytischer Zerlegung ermittelten Gehalt an Formaldehyd charakterisiert, wie an anderer Stelle bereits beschrieben¹⁾. Bei dem von Kadowaki noch nicht beschriebenen Dimethylol-dimethylentriharnstoff fanden wir (aus wässriger Lösung) ein Mol. Kristallwasser, das ohne Fortschreiten der Kondensationsreaktion nicht entfernt werden konnte. Die gefundenen analytischen Werte der untersuchten Verbindungen und die zugehörigen theoretischen Werte sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

	N gef.	$\text{CH}_2\text{O gef.}$	N ber.	$\text{CH}_2\text{O ber.}$
Monomethylolharnstoff	31.0%	33.0%	31.1%	33.3%
Dimethylolharnstoff	23.3%	49.8%	23.3%	50.0%
Monomethylol-methylendihamstoff	33.8%	36.7%	34.3%	37.0%
Dimethylol-methylendihamstoff	29.0%	46.1%	29.2%	46.8%
Monomethylol-dimethylentriharnstoff	35.4%	38.2%	35.9%	38.4%
Dimethylol-dimethylentriharnstoff + 1 H_2O	29.2%	42.0%	29.8%	42.5%

Die IR-Spektren wurden an den festen Verbindungen durch Einbetten in KBr-Preßlinge vorgenommen. Nähere Angaben in Mitteilung I¹⁾.

⁸⁾ Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 [1936].

⁹⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 643, 662 [1952].