

## 280. Hermann J. Becher: Infrarotspektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, II. Methylol- und Methylolmethylenharnstoffe<sup>1)</sup>

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

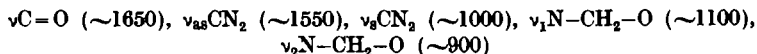
Das IR-Spektrum des Monomethylolharnstoffs wurde aufgenommen und weitgehend zugeordnet. Aus der Lage der  $\delta\text{OH}$ -Schwingung wird auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke von der Methylol- zur Carbonylgruppe geschlossen. Das Spektrum des Dimethylolharnstoffs ermöglicht den Nachweis eines symmetrischen Substitutionsprinzips. Die IR-Spektren von 4 Methylolmethylenharnstoffen zeigen, daß die Methylolgruppen 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 Methylolharnstoffe, einiger definierter Methylolmethylenharnstoffe und einiger weiterer Kondensationsprodukte aus der Reaktion Harnstoff + Formaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:2.

### 1. Monomethylolharnstoff

Das Spektrum dieser Verbindung ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Die Zuordnung der beobachteten Banden stützt sich auf einen Vergleich mit den Spektren des Harnstoffs, Methylen-diharnstoffs<sup>1)</sup> und des Monomethylharnstoffs<sup>2)</sup>, 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  $\nu_1$  die Gegentakt-,  $\nu_2$  die Gleichtakt-schwingung, 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  $775\text{ cm}^{-1}$  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:

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

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

$\nu\text{NH}_2$  ( $\sim 3300$ ),  $\delta\text{NH}_2$  ( $\sim 1600$ ),  $\rho\text{NH}_2$  ( $\sim 1100$ ),  $\gamma\text{NH}_2$  ( $\sim 1060$ ),  $\delta\text{NH}$  ( $\sim 1350$ ),  $\gamma\text{NH}$  ( $\sim 700$ ),  $\nu\text{OH}$  ( $\sim 3400$ ),  $\delta\text{OH}$  (?),  $\gamma\text{OH}$  (?),  $\nu\text{CH}_2$  ( $\sim 2900$ ),  $\delta\text{CH}_2$  ( $\sim 1450$ ),  $\gamma\text{CH}_2$  ( $\sim 1380$ ),  $\tau\text{CH}_2$  ( $\sim 1280$ ),  $\rho\text{CH}_2$  (?)

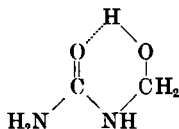
Über die Lage der  $\delta$  und  $\gamma\text{OH}$  wurde zunächst nichts ausgesagt. In Alkoholen nimmt man die  $\delta\text{OH}$  entweder bei  $\sim 1300$  oder bei  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  an. In Verbindungen mit chelatförmigen Wasserstoffbrücken wurden ihr noch höhere Frequenzwerte als  $1300\text{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

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

Tafel 1. IR-Spektrum und Zuordnung des Monomethylolharnstoffs

652(m) $\delta$ Gerüst	1150(st) $\nu_1\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$	1650(st) $\delta\text{NH}_2$ u. $\nu\text{C}=\text{O}$
742(m) $\gamma\text{OH}$ oder $\gamma\text{NH}$	1275(m) $\tau\text{CH}_2$	2895(m) $\nu\text{CH}_2$
782(m) $\gamma\text{C}=\text{O}$	1357(st) $\delta\text{NH}$	2955(m) $\nu\text{CH}_2$
903(m) $\nu_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$	1390(m) $\gamma\text{CH}_2$	3260(ms) $\nu\text{OH}$ ?
1010(ss) $\nu_3\text{CN}_2$	1430(m) $\gamma\text{OH}$	3320(st) $\nu\text{NH}_2$ u. $\nu\text{NH}$
1080(s) $\gamma\text{NH}_2$	1462(m) $\delta\text{CH}_2$	3420(st) $\nu\text{NH}_2$ u. $\nu\text{NH}$
1110(mst) $\rho\text{NH}_2$	1560(st) $\nu_{as}\text{CN}_2$	

Die Charakterisierung der Bande bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  als  $\delta\text{OH}$  erfolgte aus 3 Gründen: Sie tritt in den Methylenharnstoffen nicht auf; sie verschwindet nach der Deuterierung; und sie stimmt mit dem Wert für die  $\delta\text{OH}$  überein, der in enolisierten Diketonen gefunden wurde<sup>3)</sup>. Da in ihnen eine intramolekulare, chelatförmige Wasserstoffbrücke vorliegt, ist aus dieser Übereinstimmung für Monomethylolharnstoff die nebenstehende Struktur sehr wahrscheinlich. Die Bande bei  $742\text{ cm}^{-1}$  wurde in Tafel 1 als  $\gamma\text{NH}$  oder  $\gamma\text{OH}$  charakterisiert. Da in den Methylenharnstoffen bei  $700-800\text{ cm}^{-1}$  keine  $\gamma\text{NH}$  gefunden wurde, halten wir die zweite Zuordnungsmöglichkeit für richtiger.

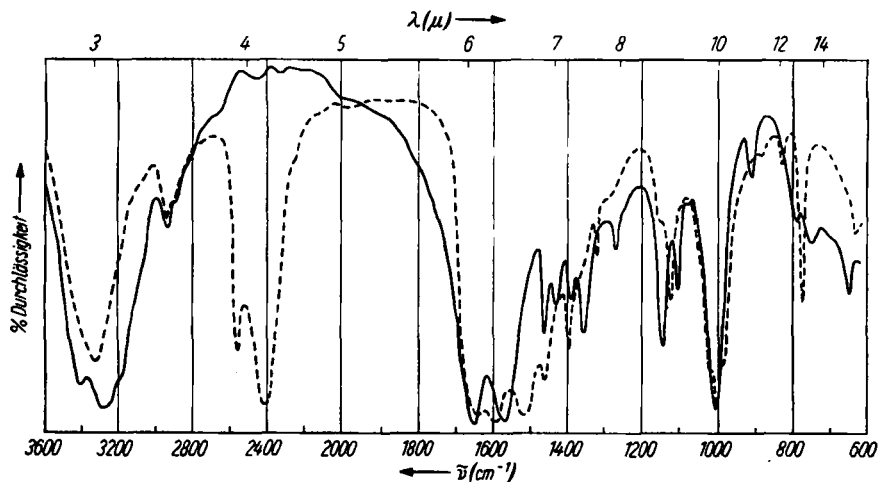


Als zusätzliche experimentelle Grundlage dieser Zuordnung dienen die spektralen Veränderungen des Monomethylolharnstoffs nach einer Deuterierung am Stickstoff und Sauerstoff. Das Spektrum einer deuterierten Probe ist in Abbild. 1 gestrichelt eingezeichnet. Statt näherer Besprechung soll nur darauf hingewiesen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

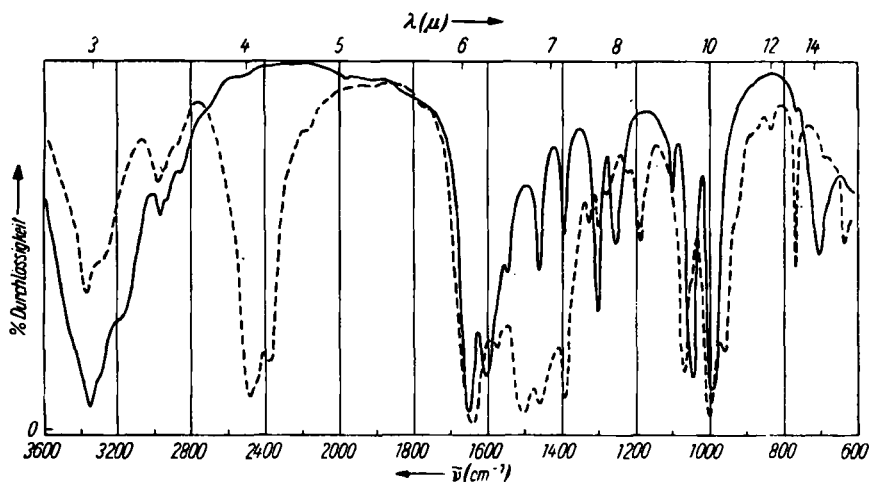
## 2. Dimethylolharnstoff

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

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



Abbild. 1. IR-Spektrum des Monomethylolharnstoffs; — vor, - - - - nach der Deuterierung



Abbild. 2. IR-Spektrum des Dimethylolharnstoffs; — vor, - - - - nach der Deuterierung

ses Strukturprinzip vor<sup>4)</sup>. 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 3300–3400  $\text{cm}^{-1}$ , die in Harnstoffderivaten mit einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe immer beobachtet wird.

<sup>4)</sup> H. J. Becher, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung, München 1955.

b) Die ursprünglich als  $\delta\text{NH}_2$  gedeutete Bande bei  $1606\text{ cm}^{-1}$  ist als „Amid-II“-Bande eines symmetrisch disubstituierten Harnstoffderivates anzusehen, da diese auch im Spektrum des  $N,N'$ -Dimethylharnstoffs bei  $\sim 1590$ , also in sehr hoher Frequenzlage gefunden wird. Die „Amid-II“-Bande hat in substituierten Harnstoffderivaten, vorwiegend den Charakter einer  $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ , die mäßig mit der  $\delta\text{NH}$  koppelt<sup>1)</sup>). Infolge dieser Kopplung sinkt sie bei Deuterierung an der sekundären Amidgruppe auf  $\sim 1500$ . Diese Verschiebung fanden wir auch bei der Deuterierung des Dimethylolharnstoffs. Sie ist nur mit einer Zuordnung der Bande bei  $1606$  zu einer sekundären Amidgruppe vereinbar, da die  $\delta\text{NH}_2$  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  $1260\text{ cm}^{-1}$  verbunden ist, die bei einer Deuterierung verschwindet. Da die gleiche Bande auch im Spektrum des Dimethylolharnstoffs auftritt, sollte auch in ihm ein symmetrisch disubstituierter Harnstoff vorliegen.

d) In der vorhergehenden Mitteilung bewiesen wir den unverzweigten Aufbau<sup>1)</sup> des Dimethylentriharnstoffs, der durch Umsetzung von überschüssigem Harnstoff mit Dimethylolharnstoff hergestellt war. Wäre letzterer asymmetrisch substituiert, so sollte aus ihm ein verzweigter Dimethylentriharnstoff entstehen.

e) Für Dimethylolharnstoff-dimethyläther haben J. I. de Jong und J. de Jonge aus dem Reaktionsverhalten eine symmetrische Konstitution abgeleitet, womit die symmetrische Konstitution des Dimethylolharnstoffs gleichfalls sehr wahrscheinlich wird<sup>5)</sup>.

Eine möglichst vollständige Zuordnung des Dimethylolharnstoff-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  $990$ – $1110\text{ cm}^{-1}$  sind darin als Valenzschwingungen der Gerüstatome bezeichnet.

Tafel 2. IR-Spektrum und Zuordnung des Dimethylolharnstoffs

660(m) $\delta$ Gerüst	1256(st) $\delta\text{NH}$	2870(m) $\nu\text{CH}_2$
702(st) $\gamma\text{OH}$ oder $\gamma\text{NH}$	1303(st) $\delta\text{OH}$	2940(m) $\nu\text{CH}_2$
775(ms) $\gamma\text{C}=\text{O}$	1395(m) $\gamma\text{CH}_2$	2970(m) $\nu\text{CH}_2$
996(sst) $\nu$ Gerüst	1461(m) $\delta\text{CH}_2$	3200(ms) $\nu\text{OH}?$
1048(sst) „	1550(m) Oberton?	3300(m) $\nu\text{OH}?$
1105(mst) „	1606(st) $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$	3355(st) $\nu\text{NH}$
	1650(st) $\nu\text{C}=\text{O}$	

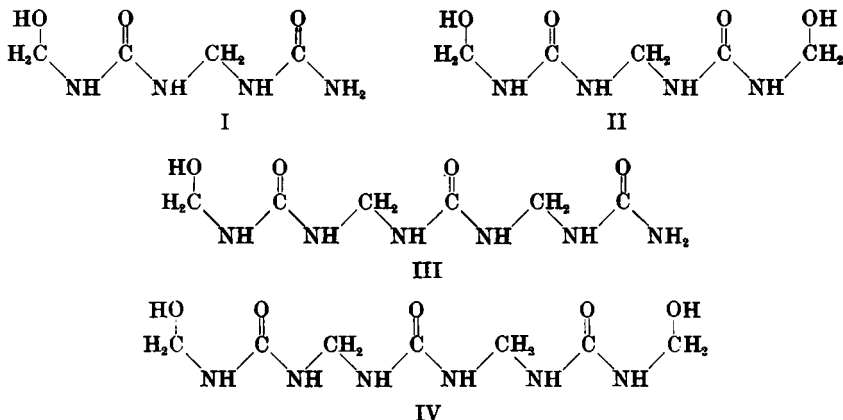
<sup>1)</sup> Nach R. Mecke sen. u. R. Mecke jr., Chem. Ber. **89**, 343 [1956], ist die „Amid-II“-Bande in substituierten Harnstoffen vorwiegend als  $\delta\text{NH}$  zu charakterisieren. Wir werden nach Abschluß weiterer Deuterierungsversuche noch zu dieser Frage Stellung nehmen. An m. b. d. Korr.: Vergl. hierzu auch T. Miyazawa, T. Shimanouchi u. S. Mizushima, J. chem. Physics **24**, 408 [1956].

<sup>5)</sup> 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  $\delta$ - und  $\gamma$ OH-Banden des Monomethylolharnstoffs bei 1430 und 742  $\text{cm}^{-1}$  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  $\delta$ - und  $\gamma$ 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.

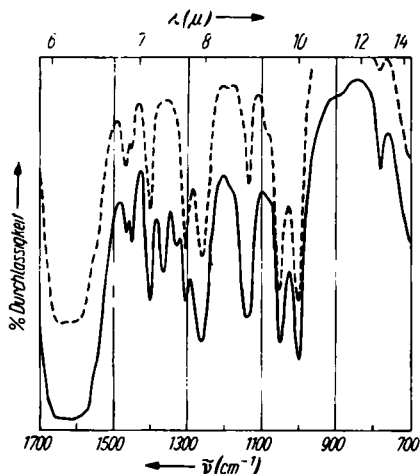
### 3. Methylolmethylenharnstoffe

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

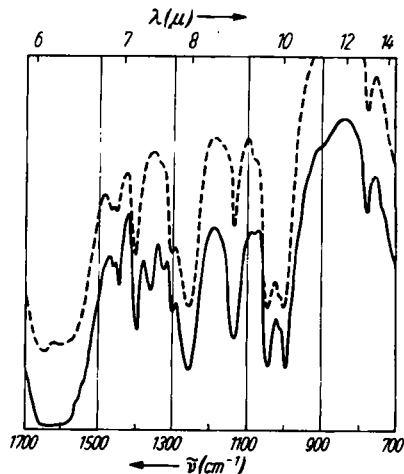


Wir besprechen zunächst die in Abbild. 3 für den Frequenzbereich 700 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  wiedergegebenen Spektren von I und II. Beide enthalten eine Reihe von Banden, die mit solchen des Dimethylolharnstoffs übereinstimmen; vor allem die starken Banden bei 996, 1050, 1256 und 1302  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $-\text{O}-\text{CH}_2-$

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



Abbild. 3. IR-Spektren des Monomethylol-methylendiarnstoffs (—) und des Dimethylol-methylendiarnstoffs (-----)



Abbild. 4. IR-Spektren des Monomethylol-dimethylentriarnstoffs (—) und des Dimethylol-dimethylentriarnstoffs (-----)

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

Die Spektren der beiden vom Dimethylentriarnstoff abgeleiteten Methylol-methylenharnstoffe III und IV sind in Abbild. 4 wiedergegeben.

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

Methylolmethylenldiharnstoffen folgt daraus, daß die Methylolgruppen 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 + Methylol) an.

$F_1$   $N_2:CH_2O = 1:1.01$	$F_4$   $N_2:CH_2O = 1:1.4$
$F_2$   $N_2:CH_2O = 1:1.12$	$F_5$   $N_2:CH_2O = 1:2.33$
$F_3$   $N_2:CH_2O = 1:1.4$	

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

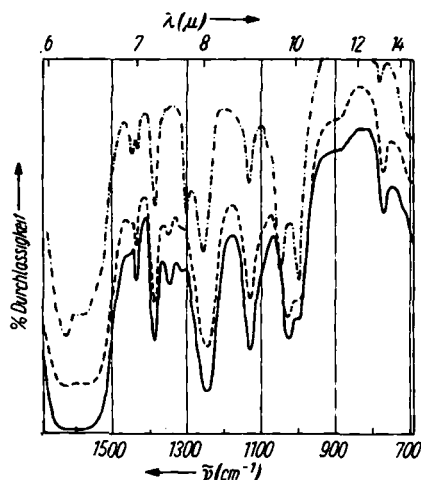


Abbildung 5. IR-Spektren verschiedener Reaktionsprodukte aus einem Kondensationsansatz Harnstoff + Formaldehyd = 1:2; — =  $F_1$  ( $N_2:CH_2O = 1:1.01$ ); ..... =  $F_2$  ( $N_2:CH_2O = 1:1.12$ ); — · — · — =  $F_3$  ( $N_2:CH_2O = 1:1.4$ )

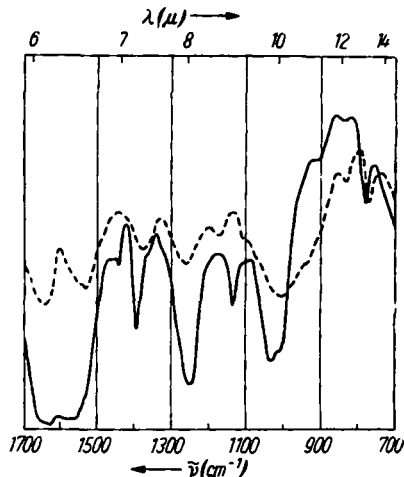


Abbildung 6. IR-Spektren verschiedener Reaktionsprodukte aus einem Kondensationsansatz Harnstoff + Formaldehyd = 1:2; — =  $F_4$  ( $N_2:CH_2O = 1:1.4$ ); ..... =  $F_5$  ( $N_2:CH_2O = 1:2.33$ )

sich mit denen, die wir an einem Polymethylenpolyharnstoff beobachten konnten<sup>1)</sup>. Methylolgruppen sind spektroskopisch nicht nachweisbar. Aus den Bandenbreiten in den Spektren von  $F_1$  und  $F_2$ , verglichen mit denen der Methylenharnstoffe bekannter Kettenlänge<sup>1)</sup>, kann in Übereinstimmung mit H. Staudinger und K. Wagner<sup>6)</sup> 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 Methylolgruppe 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 Methylolmethylenharnstoffe. 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 Methylolgruppen, jedoch einige Unterschiede gegenüber einem Polymethylenpolyharnstoff: So fehlen die Banden der Endgruppe  $\text{NH}_2-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ; 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  $840\text{ cm}^{-1}$ , die erstmals bei  $F_4$  schwach angedeutet auftrat. Ferner ist die Bande bei  $1175\text{ cm}^{-1}$  und die Schulter bei 1100 neu. Dafür fehlen die in den Methylen- und Methylolmethylenharnstoffen gefundenen Absorptionsmaxima bei 1600, 1440 und  $1130\text{ cm}^{-1}$ . 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 Methylolgruppen 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 Methylolgruppen oder Methylenätherbrücken, die Verzweigungen zu ähnlichen Ketten bewirken, erforderlich.

Die Arbeiten von G. Zigeuner haben die erstere Möglichkeit sehr unwahrscheinlich gemacht<sup>7)</sup>. Da auch spektroskopisch in  $F_5$  die für eine Methylolmethylenstruktur erforderliche große Zahl an Methylolgruppen nicht gefunden werden, ist das Konstitutionsprinzip der Methylenätherbrücken als

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

<sup>7)</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$  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 Methylolmethylenharnstoffe<sup>a)</sup> 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 Jonge<sup>a)</sup>, die Methylolmethylenharnstoffe nach H. Kadowaki<sup>a)</sup> gewonnen. Alle Verbindungen wurden analytisch durch ihren Stickstoffwert und ihren nach vollständiger hydrolytischer Zerlegung ermittelten Gehalt an Formaldehyd charakterisiert, wie an anderer Stelle bereits beschrieben<sup>1)</sup>. 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.	CH <sub>2</sub> O gef.	N ber.	CH <sub>2</sub> O ber.
Monomethylolharnstoff .....	31.0%	33.0%	31.1%	33.3%
Dimethylolharnstoff .....	23.3%	49.8%	23.3%	50.0%
Monomethylol-methylendiarnstoff .....	33.8%	36.7%	34.3%	37.0%
Dimethylol-methylendiarnstoff .....	29.0%	46.1%	29.2%	46.8%
Monomethylol-dimethylentriarnstoff ....	35.4%	38.2%	35.9%	38.4%
Dimethylol-dimethylentriarnstoff + 1 H <sub>2</sub> O	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 I<sup>1)</sup>.

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

<sup>b)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 643, 662 [1952].