

## 199. Allgemeine Säure-Basen-Katalyse der Monomethylol-Bildung aus Harnstoff und Formaldehyd in Wasser<sup>1)</sup>

von B. R. Glutz und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(29. VIII. 69)

*Summary.* – (1) The kinetics of the reaction of formaldehyde with urea in aqueous solutions was studied polarographically between pH 0.99 and 12.45 at 40°C.

(2) The reaction is first order with respect to both reactants and is subject to general acid and base catalyses. The catalytic constants for 21 catalysts were determined.

(3) The catalytic constants follow, in general, the BRÖNSTED relationship to the acidity and basicity constants, respectively, of the catalysts.

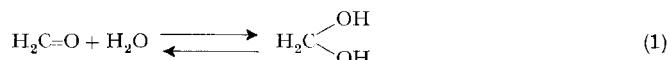
(4) It is emphasized that, in contrast to recent statements by PETERSEN, mechanisms involving a series of bimolecular steps involving acid-base pre-equilibria or rate-limiting proton transfers are incompatible with the experimental data. In the rate-limiting transition state urea, formaldehyde, and the catalyst are present.

(5) At pH-values above 11, the CANNIZZARO reaction is competitive with the methylol formation.

**1. Problemstellung.** – Die Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff in wässriger Lösung ist in verschiedenen Beziehungen interessant:

a) Bei der Methylol-Bildung handelt es sich um eine nucleophile Addition an eine Carbonylgruppe. Diese Reaktion verläuft analog zur Hydrazon-, Oxim- und Acetalbildung sowie zu vielen anderen Additionsreaktionen an Carbonylgruppen. Bei all diesen Reaktionen ist in polaren protischen Lösungsmitteln nicht nur eine spezifische Katalyse durch Hydroxonium- und durch Hydroxyl-Ionen, sondern auch eine *allgemeine* Säure- und Basenkatalyse nachgewiesen worden. Wie in neuerer Zeit vor allem von JENCKS [2], BELL [3] und ALBERY [4] diskutiert, ist diese allgemeine Säure- bzw. Basenkatalyse nicht mit einer Folge bimolekularer Stufen mit vorgelagerten Proton-übertragungsgleichgewichten, sondern nur als Mechanismus mit einem *termolekularen*, geschwindigkeitslimitierenden Übergangszustand zu erklären.

b) Formaldehyd liegt in wässriger Lösung vorwiegend als Hydrat (Methylenglykol HOCH<sub>2</sub>OH) vor. Der freie Formaldehyd ist jedoch ein viel besseres elektrophiles Reagens für die Addition an Basen als Methylenglykol. Deshalb kann das vorgelagerte Hydratationsgleichgewicht (1), das ebenfalls einer allgemeinen Säure- und Basenkatalyse unterworfen ist, die Kinetik der Gesamtreaktion und dadurch die mechanistischen Schlüsse beeinflussen.



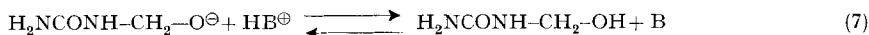
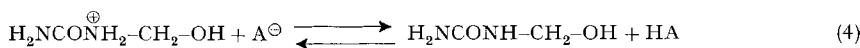
c) Reaktionsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff und seinen Alkyl- und Cycloalkylderivaten haben technisch eine grosse Bedeutung als Vernetzungsreagen-

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen am Symposium der Schweiz. Chem. Gesellschaft über Reaktionsmechanismen in Bern, 20. Feb. 1965, vgl. [1].

tien für Cellulose in der sog. Pflegeleicht- oder Permanentausstattung von Baumwollgeweben. Dabei werden die Methylolgruppen einer bi- oder polyfunktionellen Methylolverbindung mit Hydroxylgruppen der Cellulose umgesetzt. Für diese Reaktionen dienen neben BRÖNSTED-Säuren auch Metallionen ( $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$  usw.) als Katalysatoren; eine Basenkatalyse ist zwar möglich, hat sich aber bei der textilen Anwendung nicht bewährt.

d) Der Umsatz von Harnstoff, in geringerem Masse auch von Alkyl- und Cycloalkylderivaten des Harnstoffs mit Formaldehyd, führt nicht nur zu 1-Mono- und 1,3-Dimethylolharnstoff, sondern, wie schon DE JONG & DE JONGE [5] zeigten, zu einer Vielfalt von Produkten, da z. B. 1-Monomethylolharnstoff nicht nur mit Formaldehyd zu 1,3-Dimethylolharnstoff, sondern auch mit einer zweiten Molekel Harnstoff zu Methylenharnstoff ( $H_2NCONH-CH_2-NHCONH_2$ ) weiterreagieren kann. Da alle diese Reaktionen reversibel sind, entsteht ein kompliziertes Gemisch von Produkten.

Die Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff und seinen Derivaten ist von DE JONG & DE JONGE [5], von LANDQVIST [6], sowie neuerdings von PETERSEN [7] untersucht worden<sup>2)</sup>. DE JONG & DE JONGE beschrieben bereits 1952 einige Versuche, die zeigen, dass die Mono- und die Dimethylol-harnstoff-Bildung sowie einige verwandte Reaktionen des Formaldehyd-Harnstoff-Systems *allgemein* säure- und basenkatalysiert sind. Das Hauptgewicht ihrer Untersuchungen liegt jedoch auf der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert, d.h. der Untersuchung der Hydroxoniumionen- bzw. Hydroxylionen-Katalyse. Sie interpretieren ihre experimentellen Resultate mit den Mechanismen (1)–(4) für die Säurekatalyse bzw. (1) + (5)–(7) für die Basenkatalyse.

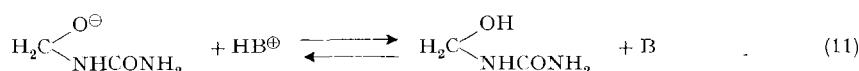
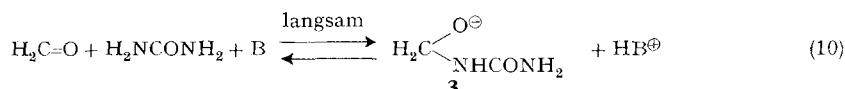
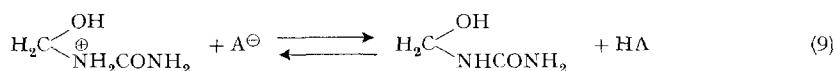
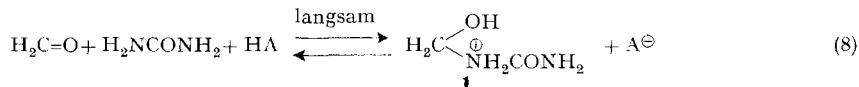


Diese Mechanismen sind jedoch mit dem Phänomen der *allgemeinen* Säure- bzw. Basenkatalyse nicht vereinbar, da die Säure (HA) bzw. die Base (B) nur in den vorgelegerten Gleichgewichtsschritten (3) bzw. (7) auftreten. Die Mechanismen (2)–(4) bzw. (5)–(7) können deshalb nicht richtig sein, weil sie in Wasser nur einer Hydroxoniumionen bzw. Hydroxylionen-Katalyse, nicht aber einer allgemeinen Katalyse unterworfen sind. Bei allgemeinen Säure- und Basenkatalysen muss die Säure bzw. Base bekanntlich am reaktionsgeschwindigkeitslimitierenden Schritt beteiligt sein.

<sup>2)</sup> Literaturübersicht über weitere Untersuchungen dieser Reaktionen vgl. GLUTZ [8].

Obschon auch PETERSEN [7] kurz erwähnt (allerdings ohne experimentelle Angaben), dass die von ihm untersuchten Reaktionen *allgemein* säurekatalysiert sind, übernimmt er kommentarlos die oben angegebenen Mechanismen.

Mit allen experimentellen Befunden vereinbar sind jedoch die Mechanismen (8) bis (9) für die allgemeine Säurekatalyse, bzw. (10)–(11) für die allgemeine Basenkatalyse.



Es ist interessant, festzustellen, dass DE JONG & DE JONGE diese Möglichkeit zwar mit folgenden Worten erwähnen: «It may be preferable to formulate the steps (5), (6), and (7) simply as one termolecular reaction»<sup>3)</sup>, aber weder auf die analoge Formulierung bei der Säurekatalyse noch – vor allem – auf die wesentlichen mechanistischen Konsequenzen dieser Alternative eingehen.

Da jedoch in diesen beiden Mechanismen, mindestens formal, die molekularstatistisch nicht sehr wahrscheinlichen termolekularen Stufen (8) bzw. (10) auftreten, und andererseits die technischen Anwendungsmöglichkeiten des Phänomens der *allgemeinen* Säure- bzw. Basenkatalyse von den bisherigen Bearbeitern der Harnstoff-Formaldehyd-Reaktion nicht erfasst worden sind, schien es uns angebracht, die detaillierte, kinetisch-mechanistische Untersuchung an der einfachsten möglichen Reaktion in diesem System, der Bildung von Monomethylolharnstoff, durchzuführen. Die Auswertung der mit verschiedenen Säuren bzw. Basen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nach der Beziehung von BRÖNSTED gibt dabei wesentliche Anhaltspunkte für den wahrscheinlichen Mechanismus wie auch für technische Anwendungsmöglichkeiten.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Chemikalien.* Formaldehyd: 35-proz. wässrige Lösung (MERCK). Da sich darin mit der Zeit unlösliche Polymere in kleinen Mengen bildeten, wurde die Konzentration von Zeit zu Zeit nach Filtration iodometrisch neu bestimmt [9].

Harnstoff: 99,5-proz. (ANALAR), enthält ca. 0,3% Biuret.

Alle Puffer- und neutralen Elektrolytsubstanzen waren analytische Produkte.

2.2. *Kinetische Messungen.* Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch polarographische Verfolgung der Formaldehydkonzentrationsänderung gemessen. Als Reaktionsgefäß diente eine auf  $\pm 0,05^\circ$  thermostatierte und mit  $\text{N}_2$  durchspülte Polarographierzelle (25 ml) unter Stickstoff, mit einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenz. Sämtliche Potentialangaben dieser Arbeit sind auf das Potential dieser Elektrode bezogen ( $-0,222$  Volt bei  $25^\circ$ ). Die amperometrische Messung erfolgte mit dem Polarograph «Polarecord E 261 R» (METROHM, Herisau). Einzelheiten zur Messtechnik vgl. [8].

Alle Messungen wurden bei  $40,0 \pm 0,05^\circ\text{C}$  und einer Ionenstärke  $I = 0,20$  Mol/l durchgeführt. Für pH-Messungen dienten das Polymetron-Gerät Typ 42 B und die Polymetron-Glaselektrode

<sup>3)</sup> Nummerierung der Gleichungen sinngemäß geändert.

M455. Die absolute Messgenauigkeit beträgt bei  $\text{pH} = 10 \pm 0,01$ , bei  $\text{pH} = 12,5 \pm 0,15$  pH-Einheiten.

Die Konzentration des vorgelegten Harnstoffs variierte von 0,05 bis 1,2 Mol/l, diejenige des Formaldehyds zwischen 0,002 und 0,010 Mol/l. Die verwendeten Pufferkonzentrationen lagen zwischen  $2,5 \cdot 10^{-3}$  und  $2,0 \cdot 10^{-1}$  Mol/l.

Zur Beschreibung einer Messung und zur Auswertung der erhaltenen Polarogramme vgl. [8]. Da bei den Messungen mit grossem Überschuss an Harnstoff gegenüber Formaldehyd gearbeitet wurde, läuft die Reaktion pseudo-erster Ordnung in Formaldehyd ab; die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion erfolgt nach der Gleichung (12), wobei  $k$  und  $k_{ps}$  den Geschwindigkeitskonstanten zweiter bzw. pseudo-erster Ordnung,  $[U]$  und  $[F]$  den Harnstoff- bzw. Formaldehydkonzentrationen zu den mit dem Index 0 und  $t$  bezeichneten Zeitpunkten,  $K$  dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Hin- und Rückreaktion entsprechen.

$$k = \frac{k_{ps}}{[U]_0} = \frac{K}{[U]_0 (K+1)} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{K[F]_0}{(K+1)[F]_t - [F]_0}. \quad (12)$$



In Vorversuchen wurde die Dehydratisierung von Methylenglykol studiert, da die Lage des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  bei der polarographischen Reduktion von Formaldehyd pH-abhängig ist [13]. Weiterhin wurde die Semicarbazontbildung des Formaldehyds kinetisch verfolgt, von der BELL & EVANS [10] zeigten, dass der geschwindigkeitslimitierende Schritt nicht die Anlagerung des Semicarbazids, sondern die Dehydratisierung des Methylenglykols ist. Schliesslich wurde der Einfluss der Harnstoffkonzentration auf den Grenzstrom des Formaldehyds untersucht. Die Resultate [9] entsprechen denjenigen von LANDQVIST [6], BIEBER & TRÜMPFER [11], GRUEN & MCTIGUE [12], VALENTA [13] sowie BELL & EVANS [10]: Die Dehydratisierung wird weder durch Anwesenheit von Harnstoff noch durch eine Variation der Ionenstärke beeinflusst.

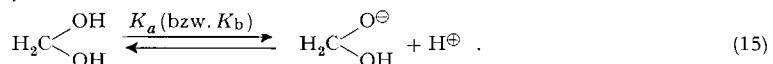
Die durch LANDQVIST [6] bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung von Methylenglykol liegt im pH-Bereich 6–11 in der Größenordnung von  $1 \text{ s}^{-1}$ . Nachdem in unserem Fall die Reaktionen mit Harnstoff wesentlich langsamer ablaufen, hat die Dehydratisierungsreaktion (1) hier den Charakter eines vorgelagerten Gleichgewichtes. Die gemessene allgemeine Säure- und Basenkatalyse ist deshalb nicht auf katalytische Effekte in der Dehydratisierungsreaktion zurückzuführen. Dass die Dehydratisierung nicht geschwindigkeitslimitierend ist, geht auch daraus hervor, dass die gemessene Reaktionsordnung nicht nur gegenüber Formaldehyd, sondern auch gegenüber Harnstoff eins ist [8].

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  setzt sich aus einem Produkt zweier Größen zusammen:  $K = K_1 \cdot K_2$ , wobei  $K_1$  das Dehydratisierungsgleichgewicht (1),  $K_2$  das Gleichgewicht zwischen freiem Formaldehyd und Harnstoff einerseits, Monomethylolharnstoff andererseits beschreibt. Die Bruttogleichgewichtskonstante  $K$  wurde unter Variierung des Puffersystems, der Anfangskonzentrationen und des pH-Wertes bestimmt. Abgesehen vom Einfluss der Dissoziation eines Protons in Methylenglykol bei pH-Werten  $> 11$  beeinflussen diese Faktoren die Bruttogleichgewichtskonstante nicht. Als mittlerer Wert bei  $40^\circ$  wurde  $24,6 \pm 0,7$  gefunden. Aus dem in Analogie zu BELL [3] aus der Messung von VALENTA [13] berechneten Konstanten  $K_1$  für  $40^\circ\text{C}$  ( $K_1 = 10,3 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol}$ ) ergibt sich für  $K_2$  ein Wert von  $2,39 \cdot 10^4 \text{ l/Mol}$ .

Messungen im Gebiet von  $I = 0,1$  bis  $2,4 \text{ Mol/l}$  in verschiedenen pH-Bereichen zeigten, dass die Monomethylolbildungsgeschwindigkeit nicht signifikant von der Ionenstärke abhängt.

Der Einfluss von Säuren und Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in einer Reihe von Puffersystemen untersucht. Zunächst wurde durch Extrapolation der Konzentrationen eines  $\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus/\text{HPO}_4^{\ominus\ominus}$ -Puffers auf Null im pH-Bereich 6–8 der katalytische Einfluss des Wassers ( $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ) gemessen. Die Konstanten  $k_{\text{H}_3\text{O}}$  und  $k_{\text{OH}}$  für die Hydroxonium- und Hydroxyl-Ionenkata-

$$k = \sum_i k_{\text{HA}_i} [\text{HA}_i] + \sum_j k_{\text{B}_j} [\text{B}_j] = k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{H}_3\text{O}} [\text{H}_3\text{O}^\oplus] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^\ominus] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{B}} [\text{B}] \quad (14)$$



lyse wurden in HCl- bzw. NaOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen bestimmt. Schliesslich wurden durch Variation des Verhältnisses von Puffersäure und Pufferbase die entsprechenden Konstanten  $k_{HA}$  und  $K_B$  ermittelt. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k$  entspricht gemäss (14) der Summe der Produkte der entsprechenden katalytischen Konstanten und den dazugehörigen Konzentrationen.

Bei pH-Werten  $> 11,8$  wurde der Einfluss der Dissoziation eines Protons des Methylenglykols (15), dessen  $pK_a$ -Wert nach BELL & ONWOOD [14] 13,27 beträgt, durch einen entsprechenden Umrechnungsfaktor berücksichtigt. Bei Messungen im pH-Bereich  $> 11$  ergab sich bei Variation der Harnstoffkonzentration wohl eine lineare Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{p,s}$  und der Harnstoffkonzentration;  $k$  enthielt jedoch noch einen von der Harnstoffkonzentration nicht abhängigen Anteil  $k'$  (Tab. 1).

Tabelle 1. *Harnstoffunabhängiger Anteil  $k'$  der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung bei hohen pH-Werten  $[F]_0 = 0,002 \text{ Mol/l}$ .*

pH	$[U]_0$	$k_{exp}$ $\text{min}^{-1}$	$k'$ $\text{min}^{-1}$	$k_{p,s}$ $\text{min}^{-1}$	$k^*$ $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
11,33	0,1	0,167	0,077	0,090	0,972
	0,2	0,266		0,189	
	0,3	0,390		0,313	
	0,4	0,457		0,380	
	0,6	0,690		0,613	
	0,8	0,881		0,804	
	1,0	1,062		0,985	
11,82	0,1	0,380	0,189	0,191	2,010
	0,2	0,600		0,411	
	0,3	0,803		0,614	
	0,4	0,983		0,794	
11,98	0,1	0,497	0,229	0,237	2,634
	0,2	0,819		0,563	
	0,3	1,005		0,722	
	0,4	1,310		0,940	
12,18	0,1	0,649	0,221	0,428	3,960
	0,2	1,080		0,859	
	0,3	1,444		1,223	
	0,4	1,845		1,624	
12,30	0,1	0,962	0,512	0,533	5,328
	0,2	1,654		1,142	
	0,3	2,201		1,689	
	0,4	2,556		2,044	
12,45	0,1	1,395	0,822	0,573	6,218
	0,2	2,176		1,354	
	0,3	2,266		1,804	
	0,4	3,322		2,500	

\*) Ohne Korrektur für das vorgelagerte Gleichgewicht (15).

**3. Resultate** – In Figur 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k$ ) aus einigen repräsentativen Messungen, die wir durchführten, zusammengestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur eine kleine Zahl unserer Versuche in diese graphische Darstellung aufgenommen. Die Kurve stellt die untere Grenze der Geschwindigkeitskonstanten für wässrige Systeme, die durch die Katalyse durch Hy-

droxonium-Ionen, Wassermolekülen und Hydroxyl-Ionen gegeben sind, dar. Man erkennt deutlich, in welchem Rahmen die Reaktionsgeschwindigkeit durch bestimmte Puffer erhöht werden kann.

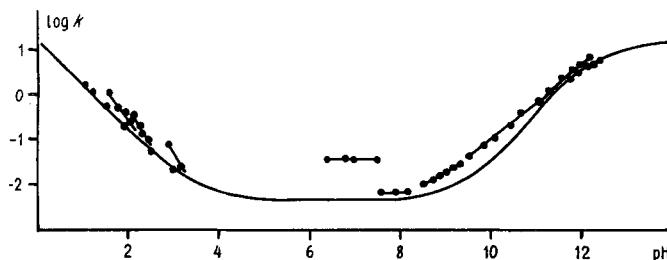


Fig. 1. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff als Funktion des pH.-Wertes.

In Tabelle 2 sind die nach Gleichung (14) berechneten katalytischen Konstanten  $k_{HA}$  bzw.  $k_B$  (Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung) für die verwendeten Säuren und Basen zusammengestellt. Verbindungen, die sowohl als Säure wie als Base wirken können ( $H_2O$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HCO_3^-$  und  $HPO_4^{2-}$ ), haben wir mit den entsprechenden Säure- bzw. Basengleichgewichtskonstanten in beide Teile der Tabelle 2 aufgenommen.

Tabelle 2. Katalytische Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd ( $40,0^\circ$ ,  $I = 0,20$ )<sup>4)</sup>.

Säuren	$pK_a$	$k_{HA}$	$\log k_{HA}$	Basen	$pK_b$	$k_B$	$\log k_B$
$H_3O^+$	-1,60	16,36	1,214	$OH^-$	-1,60	504,5	2,724
$H_3PO_4$	1,94	1,48	0,170	$PO_4^{3-}$	2,30	15,06	1,178
$H_3Cl^a)$	3,08	0,59	-0,229	$N(CH_2CH_3)_3$	3,28	3,06	0,486
$HOAc$	4,78	0,20	-0,699	$CO_3^{2-}$	3,69	4,42	0,645
$H_2PO_4^-$	7,80	0,69	-0,191	$N(CH_3)_3$	4,20	1,46	0,164
$HN(CH_2CH_2OH)_3^+$	7,85	0,023	-1,638	Borat	4,87	0,32	-0,495
$H_3BO_3$	9,13	0,036	-1,444	DABCO <sup>b)</sup>	5,30	0,63	-0,201
$HN(CH_3)_3^+$	9,80	0,0054	-2,268	$N(CH_2CH_2OH)_3$	6,15	0,039	-1,409
$HCO_3^-$	10,31	0,13	-0,902	$HPO_4^{2-}$	6,20	0,55	-0,263
$HN(CH_2CH_3)_3^+$	10,72	0,0025	-2,602	$Ac^-$	9,23	0,057	-1,244
$HPO_4^{2-}$	11,70	10,554	-0,263	$HCO_3^-$	11,12 <sup>c)</sup>	0,13	-0,902
$H_2O$	15,60	0,000084	-4,075	$H_2PO_4^-$	12,06	0,69	-0,191
				$H_2O$	15,60	0,000084	-4,075

<sup>a)</sup> Zitronensäure.

<sup>b)</sup> Diazabicyclooctan.

<sup>c)</sup> Vgl. R. P. BELL [16].

Die Resultate von Tabelle 2 weisen interessante Korrelationen zwischen den sauren und basischen katalytischen Konstanten  $k_{HA}$  bzw.  $k_B$  und den  $pK$ -Werten der Katalysatoren auf. In den Figuren 2 und 3 sind diese Größen gemäß den BRÖNSTED'schen Beziehungen (16) bzw. (17) aufgetragen. Die gelegentlich angewandten statisti-

<sup>4)</sup> Katalytische Konstanten für  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$  und  $HPO_4^{2-}$  nach P. EUGSTER, Diplomarbeit ETH 1969 (vgl. [15]), übrige Werte nach GLUTZ [8].

schen Korrekturfaktoren  $\phi$  und  $q$  für mehrbasische Säuren und Basen wurden gemäss BELL [17] nicht berücksichtigt.

$$k_{\text{HA}} = G_{\text{HB}} K_a^{\alpha} \quad (16)$$

$$k_B = G_B K_b^{\beta} \quad (17)$$

Man erkennt, dass bei der Säurekatalyse Borsäure, Hydrogencarbonat, primäres und sekundäres Phosphat, bei der Basenkatalyse Hydrogencarbonat, Acetat, Dihydrogen- und Monohydrogenphosphat eine erhöhte katalytische Wirkung haben, wäh-

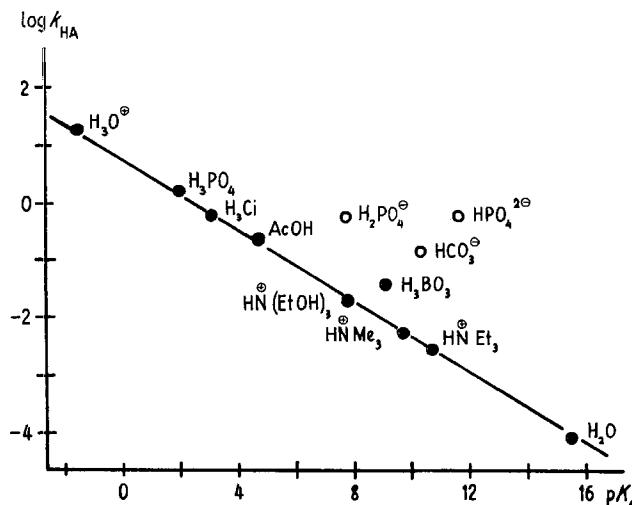


Fig. 2. BRÖNSTED'sche Beziehung der Säurekatalyse bei der Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd.

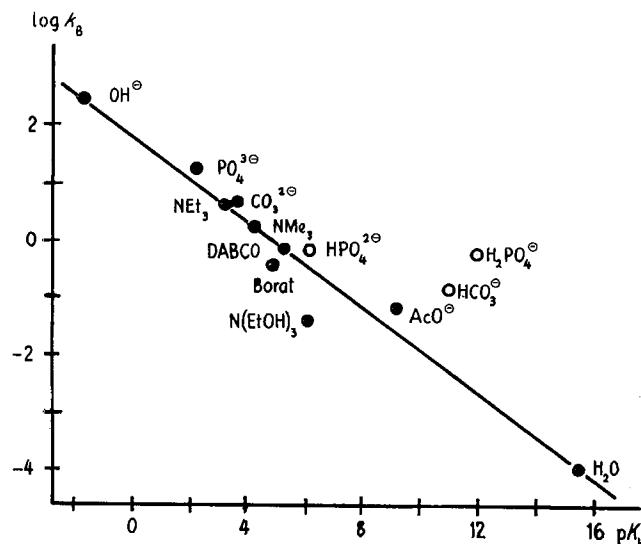


Fig. 3. BRÖNSTED'sche Beziehung der Basenkatalyse bei der Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd.

rend Triäthanolamin ein schwächerer Katalysator ist, als auf Grund seiner Basizität zu erwarten wäre.

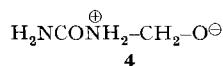
Die Regressionsrechnung ergibt ohne Einbezug von Hydrogencarbonat, primärem und sekundärem Phosphat die folgenden Werte für die BRÖNSTED'schen Konstanten:  $\alpha = 0,31$ ;  $\beta = 0,37$ .

Von besonderem Interesse sind die Abweichungen bei Hydrogencarbonat, Dihydrogen- und Monohydrogen-phosphat, da diese Verbindungen als Säure wie als Base wirken können. Wir gehen auf diese für die Aufklärung des Mechanismus entscheidenden Katalysatoren in der folgenden Mitteilung [15] ein.

**4. Diskussion.** – Unsere Resultate bestätigen die von DE JONG & DE JONGE [5] und PETERSEN [7] nur kurz erwähnte *allgemeine* Säure- und Basenkatalyse der Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd in Wasser. Die eingehende Untersuchung von 21 Säuren und Basen zeigt, dass ein weiteres Charakteristikum derartiger Katalysen, die Korrelation zwischen Gleichgewichtskonstanten und katalytischen Konstanten der verwendeten Säuren bzw. Basen nach den Beziehungen von BRÖNSTED (16–17), grundsätzlich ebenfalls erfüllt ist (Fig. 2–3).

Die Mechanismen (1)–(4) bzw. (1) + (5)–(7), wie sie sogar in neuster Zeit von PETERSEN [7] noch postuliert wurden, können deshalb in der angegebenen Form nicht richtig sein.

Formal ist die allgemeine Säure- und Basenkatalyse mit den Mechanismen (1)–(7) dann vereinbar, wenn die Produkte der Stufen (6) bzw. (8), d. h. die Verbindungen 3 bzw. 1 quasistationäre Zwischenprodukte im Sinne der kinetischen Gleichung nach BODENSTEIN [18] sind, und die Hinterreaktion der Folgestufen (7) bzw. (9) langsamer als die Dissoziation dieser Verbindungen, d. h. die Rückreaktionen von (6) bzw. (8) sind. Da diese Rückreaktionsstufen jedoch Spaltungen von C–N-Bindungen sind, widerspricht es jeglicher Erfahrung, dass sie rascher sein könnten als (7) und (9), welche einfache Protonübertragungen zwischen N- und O-Atomen darstellen. Derartige Reaktionen sind bekanntlich sehr rasch; in der Richtung, die durch die Gleichgewichtslage bevorzugt ist, sind sie normalerweise diffusionskontrolliert [19]. Dieselben Argumente schliessen auch den von LANDGIVIST [5] postulierten Mechanismus, bei dem die letzte Stufe, die Protonübertragung im Zwitterion 4 reaktionsgeschwindigkeitslimitierend sein soll, aus.

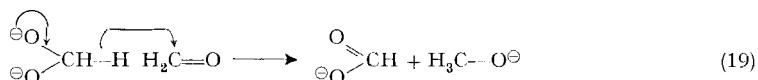
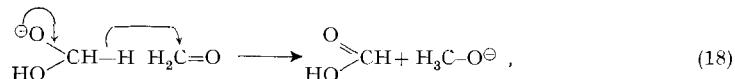


Die kinetischen Resultate sind deshalb nur vereinbar mit einem reaktionsgeschwindigkeitslimitierenden Übergangszustand, in dem alle drei Reaktionsteilnehmer, nämlich Harnstoff, Formaldehyd und Katalysator, beteiligt sind.

Grundsätzlich lässt sich dieser Mechanismus mit termolekularem Übergangszustand aufgrund der bis jetzt erhaltenen experimentellen Daten nicht genauer analysieren. Wir werden diesen Punkt jedoch in der nachfolgenden Mitteilung [15] mit Hilfe einer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von solchen katalytischen Konstanten  $k_{\text{HA}}$  bzw.  $k_{\text{B}}$  diskutieren, die die BRÖNSTED'schen Beziehungen (16–17) befolgen ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$ ) bzw. die stärker wirksam sind ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

Hier soll jedoch noch der von der Harnstoffkonzentration unabhängige Anteil der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei  $\text{pH} > 11$  besprochen werden (Tab. 1). Er ist auf die konkurrenzierende CANNIZZARO-Reaktion zurückzuführen. Aus den Daten der Tabelle 1 erkennt man, dass die Konstante  $k'$  mit einer zwischen 1 und 2 liegenden Potenz der Hydroxylionenkonzentration zunimmt. Dies entspricht den von INGOLD [20] postulierten Mechanismen (18) und (19) der Hydridübertragung von ein-

fach zum zweifach negativ geladenen Methylenglykolat-Ionen an Formaldehyd. Unsere Konstanten entsprechen grössenordnungsgemäss denjenigen, die MARTIN [21] vor einiger Zeit für die CANNIZZARO-Reaktion von Formaldehyd bestimmte.



#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. R. GLUTZ & H. ZOLLINGER, *Chimia* **19**, 179 (1965); *Angew. Chem.* **77**, 459 (1965).
- [2] W. P. JENCKS, *Progr. physic. org. Chemistry* **2**, 63 (1964).
- [3] R. P. BELL, *Adv. physic. org. Chemistry* **4**, 1 (1966).
- [4] W. J. ALBERY, *Progr. React. Kinetics* **4**, 355 (1967).
- [5] J. I. DE JONG & J. DE JONGE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **69**, 1566 (1950), **71**, 643, 661, 890 (1952), **72**, 88, 139, 202, 207, 213 (1953).
- [6] N. LANDQVIST, *Acta chem. scand.* **9**, 867, 1127, 1459, 1466, 1471 (1955), **10**, 244 (1956), **11**, 776, 780, 786, 792 (1957).
- [7] H. PETERSEN, *Textilveredlung* **2**, 744 (1967), **3**, 51, 160, 353, 397 (1968), *Text. Res. J.* **38**, 156 (1968).
- [8] B. R. GLUTZ, *Diss. ETH Zürich*, 1966.
- [9] R. SIGNER, *Helv.* **13**, 44 (1930).
- [10] R. P. BELL & P. G. EVANS, *Proc. Roy. Soc. A* **291**, 297 (1966).
- [11] R. BIEBER & G. TRÜMPFER, *Helv.* **30**, 706, 1860 (1947).
- [12] L. C. GRUEN & P. R. MCTIGUE, *J. chem. Soc.* **1963**, 5217, 5224.
- [13] P. VALENTA, *Coll. czech. chem. Comm.* **25**, 853 (1960).
- [14] R. P. BELL & D. P. ONWOOD, *Trans. Farad. Soc.* **58**, 1557 (1962).
- [15] P. EUGSTER & H. ZOLLINGER, *Helv.* **52**, 1985 (1969).
- [16] R. P. BELL, «The Proton in Chemistry», S. 178, Cornell University Press, Ithaca 1959.
- [17] R. P. BELL, *op. cit.* [16], S. 159.
- [18] M. BODENSTEIN, *Z. physikal. Chem.* **85**, 329 (1913).
- [19] A. WELLER, *Z. Elektrochem.* **64**, 55 (1960); M. EIGEN, *Pure appl. Chemistry* **6**, 97 (1963).
- [20] C. K. INGOLD, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», S. 705ff., Cornell University Press, Ithaca & London 1953.
- [21] R. J. L. MARTIN, *Austral. J. Chemistry* **7**, 335 (1954).