

Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation*.

X. Mitteilung: Über das Auftreten von Dimethylenätherbrücken in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten.

Von
G. Zigeuner und R. Pitter.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 11. November 1954.)

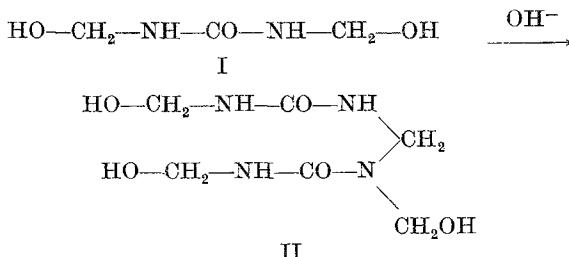
Bei Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd sowie Veränderung des Mono- und Dimethylolharnstoffes im alkalischen Medium entstehen Bis carbamidomethyläther und nicht, wie *Einhorn* meinte, Methylolmethylenverbindungen.

*Goldschmidt*¹ isolierte bei Behandlung von Carbamid mit Formaldehyd in wäßriger Kalilauge ein schwer lösliches Kondensat, dem er die Konstitution eines Dimethylolharnstoffes I zuschrieb. *Einhorn* und *Hamburger*² stellten fest, daß diese Ansicht *Goldschmidts*¹ unzutreffend ist, jedoch das *Goldschmidts*che Kondensat über die Stufe des Dimethylolharnstoffes I entstanden sein muß, da der Dimethylolharnstoff I beim Stehen in wäßrigem Alkali in ein schwer lösliches Produkt umgewandelt wird, welches in seinem Charakter der *Goldschmidts*chen Verbindung ähnelt. Ferner bilden sich bei Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd in wäßriger Kalilauge (Molv. 1 : 2) je nach Konzentration der Lauge verschiedene zusammengesetzte Kondensate; für einzelne dieser Verbindungen sowie für das Veränderungsprodukt des Dimethylolharnstoffes I nahmen *Einhorn* und *Hamburger*² die Methylolmethylenstruktur II an. Wir haben, um den Vergleich mit der *Einhornschen*² Arbeit zu erleichtern, deren Bezeichnungen für die unter bestimmten Bedingungen erhaltenen

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ C. *Goldschmidt*, Chem.-Ztg. 1897, 460. — D. R. P. 97164, Friedländer V, 721.

² A. *Einhorn* und A. *Hamburger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 24 (1908).

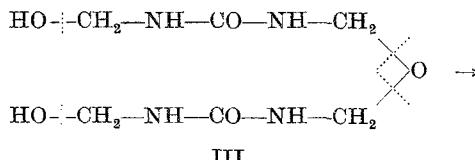


Kondensate beibehalten (1 Harnstoff + 2 Formaldehyd in wässriger Kalilauge: Verbindung A; Veränderung des Dimethylolharnstoffes I in wässr. K_2CO_3 : Verbindung C). Das von uns in wässr. K_2CO_3 erhaltenen Umwandlungsprodukt des Monomethylolharnstoffes XIV wird als Verbindung E bezeichnet.

G. Zigeuner³⁻⁵ und Mitarbeiter haben die Einwirkung von 2,4-Dimethyl-phenol auf die Verbindungen A und C studiert und auf Grund der hier erhaltenen Ergebnisse angenommen, daß hier Verbindungen mit Dimethylenätherstruktur vorliegen. Diese Ansicht wurde von uns durch weitere Untersuchungen bestätigt.

Die Verbindung A besteht aus einem Gemisch des Dimethylol-biscarbamidomethyläthers III mit dem Trimethylol-biscarbamidomethyläther IV. Bei Umkristallisation aus Wasser wird die tertiäre Methylogruppe des Trimethyloläthers IV unter Bildung des Dimethyloläthers III abgespalten. Auf demselben Vorgang beruht die von Goldschmidt¹ bei der gleichen Behandlung seines Kondensates beobachtete Veränderung. Die Verbindung C entspricht in ihrer Zusammensetzung einem Bis-carbamidomethyläther III, die Verbindung E fällt je nach der Zeitdauer der Kondensation als ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemisch der Äther III, VII und VIII an.

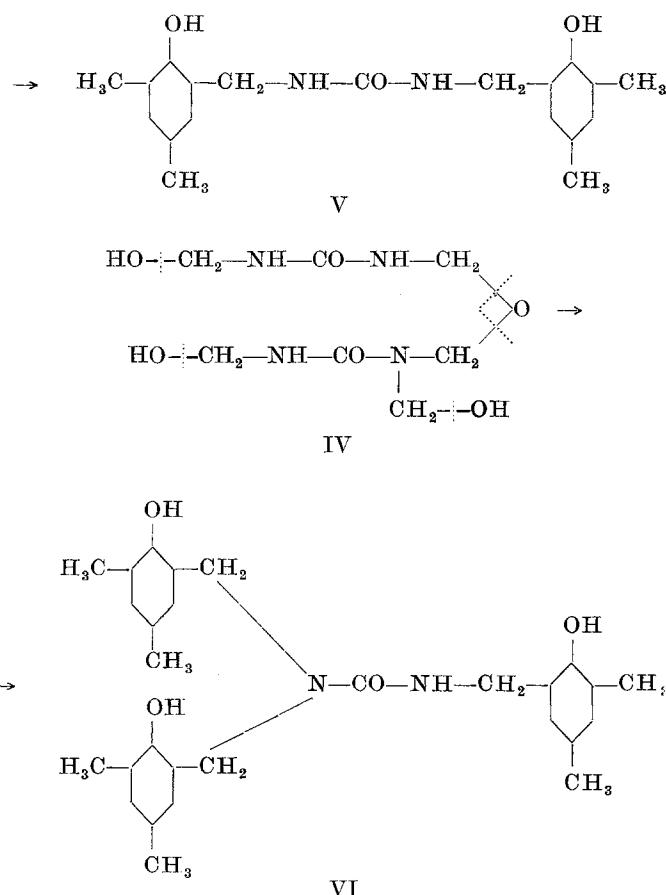
Bei Einwirkung von überschüssigem 2,4-Dimethylphenol und alkoholischer Salzsäure wird die Verbindung A in N,N,N'-Tris-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid VI und N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid V umgewandelt; das Auftreten des Trisoxoethylcarbamides VI ist durch das Vorliegen eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates mit



³ G. Zigeuner, Mh. Chem., 82, 175 (1951).

⁴ G. Zigeuner, W. Knierzinger und K. Voglar, Mh. Chem. 82, 848 (1951).

⁵ G. Zigeuner, *Kunststoffe* **41**, 221 (1951).



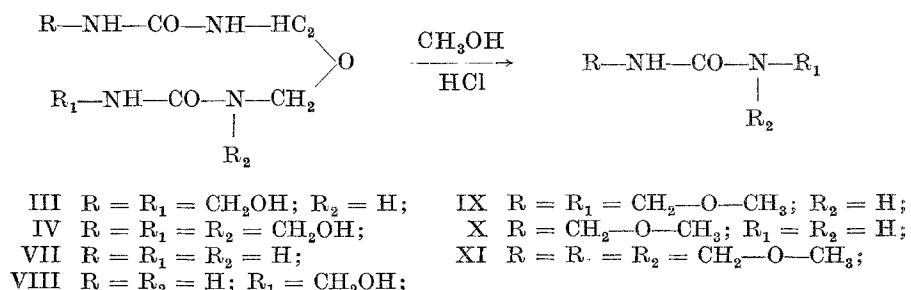
verzweigter Struktur (Äther IV) im Ausgangsmaterial bedingt. Hin gegen wird der linear gebaute Äther III in das Bisoxobenzylcarbamid V übergeführt⁶.

Ebenso wie die substituierten Biscarbamidomethyläther^{7, 8} werden die Äther III, IV, VII und VIII durch methanolische Salzsäure in die entsprechenden Methylol-harnstoff-alkyläther IX und X überführt. Bemerkenswert ist hier, daß es nicht gelingt, bei Behandlung der Ver-

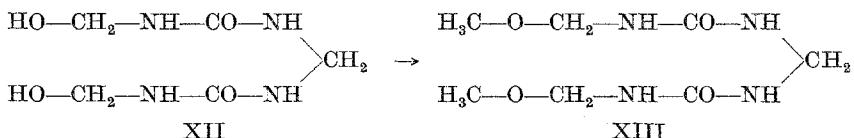
⁶ Bei Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol und Ameisensäure auf die Verbindung C entsteht Trisoxobenzylcarbamid VI. Die Bildung desselben beruht auf einer Sekundärreaktion. Hierüber wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet.

⁷ G. Zigeuner, Mh. Chem. 83, 1099 (1952).

⁸ G. Zigeuner, K. Voglar und R. Pitter, IX. Mitteilung dieser Reihe, Mh. Chem. 85, 1196 (1954).



bindung A (Trimethylolverbindung IV!) den entsprechenden Trimethylol-harnstoff-trimethyläther XI zu isolieren; hier wird der Äther IV unter Ab-spaltung seiner tertiären Methylolgruppe in Form von Formaldehyd ausschließlich zum Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX umgesetzt. Unter gleichen Reaktionsbedingungen sind die Methylenbrücken des Dimethylol-methylen-diharnstoffes XII gegenüber methanolischer Salzsäure stabil;



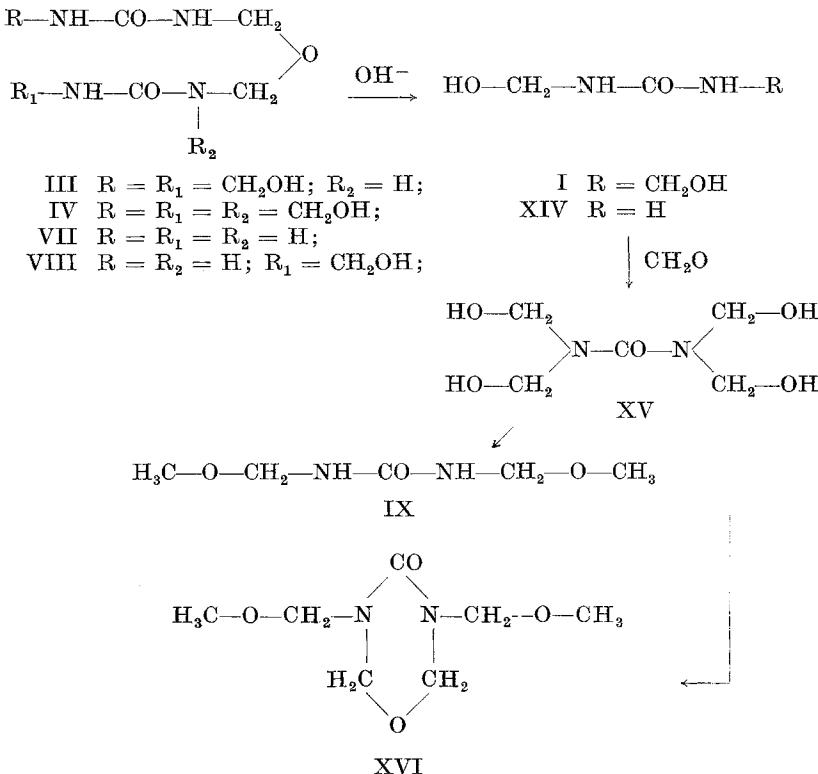
es bildet sich der bereits von *Kadowaki*⁹ beschriebene Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII.

Gemäß der bereits in der vorigen Mitteilung⁸ am Beispiel der Umsetzung des Methylen-bisphenyl-harnstoffs XXV mit Methanol-Salzsäure angeführten Überlegungen untersuchten wir das Verhalten eines äquimolekularen Gemisches von Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX und Monomethylol-harnstoff-methyläther X gegenüber methanolischer Salzsäure und fanden, daß eine Reaktion der beiden Komponenten zum Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII unter den oben eingehaltenen Bedingungen kaum eintritt.

Werden die Äther III, IV, VII und VIII in der bereits von *Kadowaki*⁹ bei der Darstellung des Dimethylol-uron-dimethyläthers XVI angegebenen Weise primär mit Bariumhydroxyd und Formaldehyd und sekundär mit Methanol und Salzsäure umgesetzt, so können als Reaktionsprodukte der Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX und der N,N'-Dimethylol-uron-dimethyläther XVI isoliert werden. Hier tritt zunächst eine Spaltung der Äther III, IV, VII und VIII durch das Alkali in die Methylohharnstoffe I und XIV ein, diese gehen mit Formaldehyd in den Tetramethylol-harnstoff XV über, welcher mit der alkoholischen Salzsäure einerseits

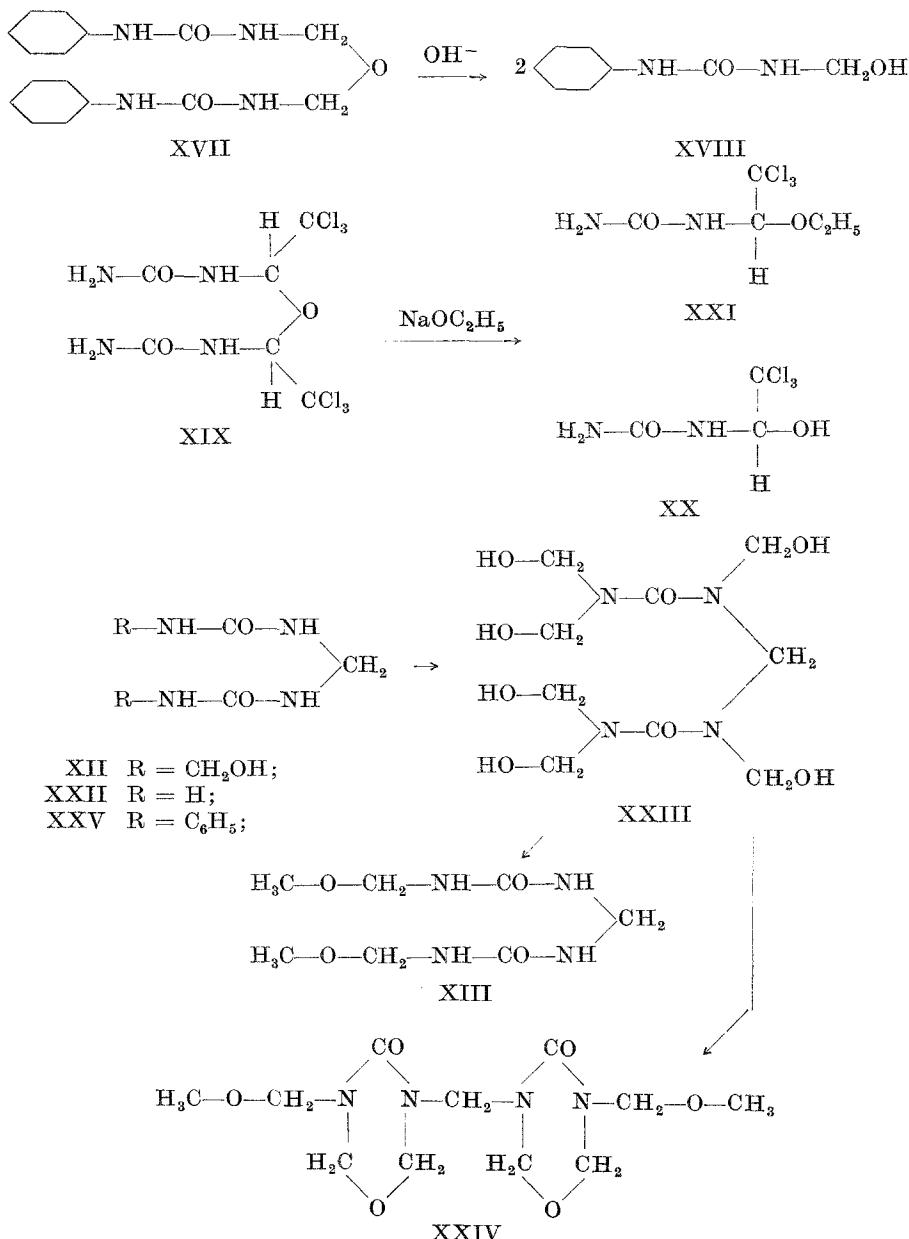
⁹ *H. Kadowaki*, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

unter Stabilisierung seiner tertiären Methyole zum Dimethyol-uron-dimethyläther XVI, andererseits unter Abspaltung der tertiären Methyole zum Dimethyol-harnstoff-dimethyläther IX weiter reagiert. Unsere Ansicht über die primäre Reaktionsstufe der eben genannten Umsetzung wird durch die Ergebnisse der Einwirkung von wäßrigem Bariumhydroxyd



auf die Äther III, IV und VIII bestätigt. Hier werden diese zunächst zu Dimethyolharnstoff I aufgespalten, welcher sich disproportioniert und bei Behandlung mit methanolischer Salzsäure in den Dimethyolharnstoff-dimethyläther IX und N,N'-Dimethyol-uron-dimethyläther XVI überführt wird. Die Dimethylenätherbrücken der Verbindung VII werden ebenfalls durch das Alkali gekrakkt. In der Folge entsteht durch Disproportionierung des Monomethyolharnstoffes XIV Dimethyolharnstoff I, dessen Existenz durch Überführung in den Dimethyolharnstoff-dimethyläther IX nachgewiesen wurde. Auch an Modellen konnte die Spaltbarkeit von Dimethylenätherbrücken durch Alkali beobachtet werden. So wird der Bisphenyl-carbamidomethyläther XVII durch alkoholische Natronlauge leicht in den Methylol-phenyl-harnstoff

XVIII übergeführt. Nach *Chattaway* und *Yames*¹⁰ reagiert der Äther XIX mit Natriumäthylat unter Bildung von Chloralharnstoff XX und Chloralharnstoff-äthyläther XXI.

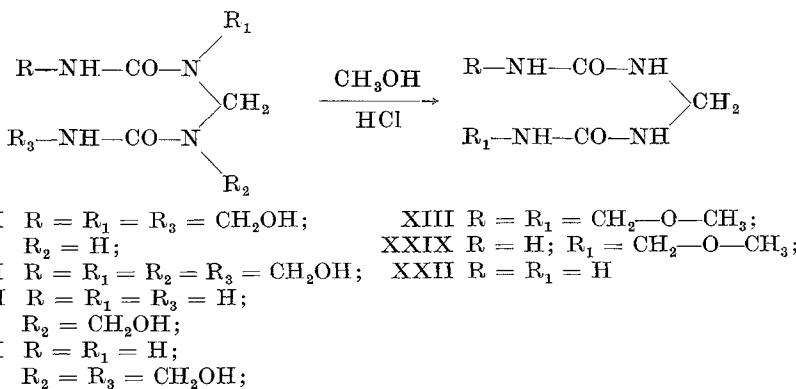


¹⁰ F. D. Chattaway und E. Y. F. Yames, Chem. Zbl. 1932 I, 666.

Der Methylendiharnstoff XXII und der Dimethylol-methylen-diharnstoff XII setzen sich mit Bariumhydroxyd und Formaldehyd zu einer Polymethylolverbinding XXIII um, welche durch alkoholische Salzsäure in den Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII und Methylen-bismethylol-uron-dimethyläther XXIV umgewandelt wird¹¹. Die Methylenbrücke des Methylendiharnstoffes XXII und des Dimethylol-methylen-diharnstoffes XII bleibt bei Behandlung mit wäßrigem Bariumhydroxyd und anschließender Umsetzung mit Methanol-Salzsäure ebenso unverändert, wie die NH—CH₂—NH-Brücke des Methylen-bisphenyl-harnstoffes XXV bei Umsetzung mit alkoholischer Natronlauge.

Diskussion der Ergebnisse.

Die von uns erhaltenen Ergebnisse sprechen eindeutig für die Dimethylenäther-strukturen III, IV, VII und VIII der Verbindungen A, C und E. Würden diese nämlich Methylolmethylen-Struktur II, XXVI, XXVII, XXVIII aufweisen, so müßte die Methylenbrücke dieser Verbindungen gegenüber Methanol-Salzsäure stabil bleiben; unter Abspaltung des tertiären Methylols entstünden die Methylenverbindungen XXII, XIII und XXIX. Auch bei Umsetzung der Methylolmethylen-verbindungen II, XXVI, XXVII und XXVIII mit Bariumhydroxyd



und Formaldehyd entstünde unter Erhalt der Methylenbrücke die Polymethylol-verbinding XXIII, welche mit Methanol und Salzsäure zum Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII und Methylen-diuron XXIV reagieren würde. Ebenso dürften sich die Methylenbrücken der Methylolmethylen-verbindungen II, XXVI, XXVII und XXVIII bei Behandlung mit Bariumhydroxyd und Methanol-Salzsäure nicht verändern.

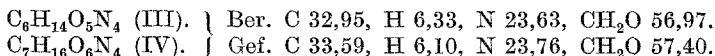
¹¹ Kadowaki⁹ hat bei der gleichen Umsetzung des Methylendiharnstoffes XXII den Methylen-bismethylol-uron-dimethyläther XXIV erhalten.

Experimenteller Teil.

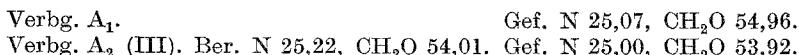
Mikroanalysen: R. Kretz.

1. Darstellung der Verbindung A (Äther III + IV).

10 g Harnstoff wurden in 50 ccm 40%igem Formalin gelöst und mit 0,5 ccm 50%iger Kalilauge stehen gelassen. Nach 3 Wochen wurde durch Glassinternutsche filtriert und mit Wasser bis zur Formaldehydfreiheit gewaschen. Zur Analyse wurde die Verbindung A, wie auch die Verbindung C und E über Phosphorpentooxyd im Hochvak. bei 30° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp. 245° (Zers.).

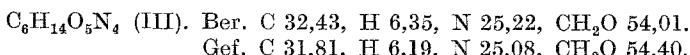


Nach 2maligem vorsichtigem Umkristallisieren aus siedendem Wasser (Verbg. A₁ und Verbg. A₂) wurde einheitlicher Dimethylol-biscarbamido-methyläther III erhalten.



2. Darstellung der Verbindung C (Äther III).

10 g Dimethylolharnstoff I wurden in 33 ccm Wasser mit 0,33 g Kaliumcarbonat 3 Wochen stehen gelassen; hierauf wurde durch Glassinternutsche filtriert, mit Wasser formalinfrei gewaschen und getrocknet. Schmp. 246° (Zers.).

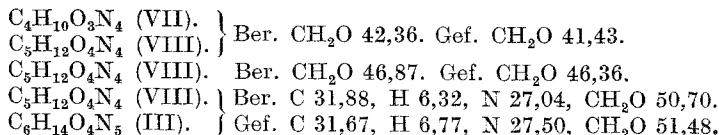


Bei Umkristallisation aus siedendem Wasser wurde der Äther III unverändert zurückgehalten.



3. Darstellung der Verbindung E (Äther III + VII + VIII).

10 g Monomethylolharnstoff XIV wurden in 33 ccm Wasser gelöst und mit 0,33 g Kaliumcarbonat 14 Tage bis 3 Wochen stehen gelassen. Aufarbeitung wie oben. Je nach Darstellung wurde hier ein Gemisch der Äther VII und VIII bzw. der Äther VIII allein oder ein Gemisch der Äther III und VIII erhalten.



4. Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf die Verbindungen A und C.

2 g der Verbindung A (ebenso A₁ und A₂) wurden mit 15 g 2,4-Dimethylphenol und 5 ccm 5 n alkohol. HCl 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Hierauf wurde in Wasser gegossen, das überschüssige Xylenol durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand in 20 ccm Alkohol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das N,N,N'-Tris-(2-oxy-3,5-dimethyl-

benzyl)-carbamid VI in Nadeln aus (Schmp. 174°). Aus dem Filtrat nach dem Trisprodukt VI wurde das N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid V durch Fällen mit Wasser isoliert und aus Benzol umkristallisiert (Schmp. 169°). Aus dem wässr. Filtrat nach der Wasserdampfdestillation schieden sich geringe Mengen N-(2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid (Schmp. 192°) aus.

Wie die untenstehende Tabelle zeigt, ist die Abspaltung des tertiären Methyols beim Umkristallisieren von A aus Wasser gut zu verfolgen. Die Verbindung A₁ gibt nur mehr Spuren Trisoxy-benzyl-carbamid VI, während dieses bei der Verbg. A₂ völlig fehlt.

Ausbeuten an Oxy-benzyl-carbamiden:

	Mono- g	Bis- (IV) g	Tris-Produkt (VI) g
Verbg. A.....	0,35	5,30	0,85
Verbg. A ₁	0,40	5,40	Spuren
Verbg. A ₂	0,40	5,00	—

Die Verbindung C ergab bei gleicher Behandlung wenig Mono- neben viel Bisoxo-benzyl-carbamid (V).

5. Einwirkung von Methanol und Salzsäure auf die Verbindungen A, C und E.

1 g der Verbindung A (C, E) wurde mit 20 ccm Methanol und 0,12 ccm konz. Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen und verschieden langer Zeitspanne geschüttelt. Dann wurde sofort filtriert, der Rückstand mit wenig Methanol gewaschen, das Filtrat mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und nach Abscheidung des überschüssigen Bicarbonats im Vak. bei 30° Außentemp. eingedunstet. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde bei Behandlung der Verbindungen A und C der bereits von Kadowaki⁹ dargestellte Dimethyol-harnstoff-dimethyläther IX isoliert (Schmp. 101°) und durch Mischschmp. identifiziert.

Bei Behandlung der Verbg. E entstand in den meisten Fällen ein schwer trennbares Gemisch von Monomethyol-harnstoff-methyläther X und Dimethyol-harnstoff-dimethyläther IX.

Zeit	Temp. Grad	Verbg. A		Verbg. C		Verbg. E	
		Rückst. g	Äther IX g	Rückst. g	Äther IX g	Rückst. g	Äther IX + X g
30 Min.	20	0,2	0,9	0,15	0,95	0,35	je nach Zusam- mensetzung der
3 Std.	20	0,0	1,0	0,0	1,10	0,0	Verbg. E wech- selnde Mengen
15 Min.	30	0,08	0,9	0,05	1,00	0,20	
15 Min.	40	0,00	1,00	0,00	1,10	0,00	

Die Rückstände bestanden aus Dimethylenätherprodukten.

6. Einwirkung von Methanol und Salzsäure auf Dimethyol-methylen-diharnstoff XII.

1 g Dimethyol-methylen-diharnstoff XII wurde mit 20 ccm Methanol und 0,12 ccm konz. Salzsäure bei den oben angegebenen Zeiten und Temperaturen geschüttelt. Hierauf wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert,

mit Methanol auf 80 ccm aufgefüllt, kurz aufgekocht und filtriert, wobei unverändertes Ausgangsprodukt ungelöst zurückblieb. Aus dem Filtrat wurde der Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII isoliert (Schmp. 240°). Der Mischschmp. mit dem nach *Kadowaki*⁹ dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

Bei Reaktionstemperaturen von 20° (30 Min., 3 Stdn.) und 30° (15 Min.) wurde nur Äther XIII neben unverändertem Ausgangsmaterial gefunden; bei 40° (15 Min.) entstanden neben dem Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII auch geringe Mengen an Monomethylol-harnstoff-methyläther X und Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX.

7. Reaktion von Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX und Monomethylol-harnstoff-methyläther X in Methanol-Salzsäure.

0,5 g Monomethylol-harnstoff-methyläther X und 0,7 g Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX wurden in 17 ccm Methanol und 0,17 ccm konz. Salzsäure bei den unter 5 angegebenen Bedingungen behandelt und ebenso aufgearbeitet. Die Hauptmenge der Ausgangssubstanzen IX und X wurde unverändert zurückgewonnen.

8. Einwirkung von Bariumhydroxyd und Formaldehyd auf die Verbindungen A, C und E.

44 g Verbindung A wurden mit 70 ccm 40%igem Formalin, 27 ccm Wasser und 2 g Bariumhydroxyd 10 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei eine trübe Lösung entstand, die filtriert und im Vak. (35 bis 40° Badtemp.) eingedunstet wurde. Der Rückstand wurde mit 400 ccm Methanol und 2 ccm konz. Salzsäure 15 Min. geschüttelt, mit Bariumhydroxyd neutralisiert, filtriert und eingedunstet. Die anorganischen Salze wurden durch Aufnehmen in Chloroform entfernt und der Rückstand, eine zähflüssige Masse, mit Äther versetzt, wobei sich der Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX abschied (5 g). Das Filtrat nach dem Äther wurde nach dem Vertreiben des Lösungsmittels durch Hochvakuumdestillation gereinigt, wobei 16 g N,N'-Dimethylol-uron-dimethyläther XVI (Sdp._{0,01} 78 bis 81°) anfielen.

Das gleiche Verhalten zeigten die Verbindungen C und E.

9. Einwirkung von wäbrigem Bariumhydroxyd auf die Verbindungen A, C und E.

10 g Verbg. A wurden mit 0,4 g Bariumhydroxyd in 20 ccm Wasser 10 Min. im siedenden Wasserbad geschüttelt, wobei die Substanz in Lösung ging. Das Filtrat wurde im Vak. (30° Badtemp.) eingedunstet und der Rückstand mit 20 ccm Methanol und 0,12 ccm konz. Salzsäure aufgenommen, wobei augenblickliche Lösung eintrat. Nach 10 Min. wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert und wie unter 8 mit Chloroform und Äther behandelt, wobei sich der Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX abschied. Im Filtrat nach dem Äther IX wurde nach Vertreiben des Lösungsmittels der N,N'-Dimethylol-uron-dimethyläther XVI durch Überführung mit 2,4-Dimethylphenol in das N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron nachgewiesen (Schmp. 256°).

Analog der Verbindung A reagiert die Verbindung C, während bei gleicher Behandlung der Verbindung E nur Monomethylol-harnstoff-methyläther X und Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX nachgewiesen werden konnten. Dasselbe Reaktionsbild wie die Verbindung A zeigen der Dimethylolharnstoff I bzw. Harnstoff und Formaldehyd im Molv. 1 : 2 gegenüber wäbr. Bariumhydroxyd und Methanol-Salzsäure.

10. Einwirkung von Bariumhydroxyd und Formaldehyd auf den Methylen-diharnstoff XXII und den Dimethylol-methylen-diharnstoff XII.

39 g Methylendiharnstoff XXII und 3 g Bariumhydroxyd wurden mit 155 ccm 38%igem Formalin 10 Min. auf 100° erhitzt und nach Kadowaki⁹ aufgearbeitet. Bei der Behandlung des Reaktionsansatzes mit Äther konnten wir 1,2 g Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII isolieren (Schmp. 240°; die Bildung dieses Äthers XIII konnte von Kadowaki⁹ hier nicht beobachtet werden). Das Auftreten von Dimethylol-harnstoff-dimethyläther IX war nicht festzustellen. Das Filtrat nach dem Äther wurde der Hochvakuumdestillation unterworfen, um eventuell gebildeten Dimethyloluron-dimethyläther XVI nachzuweisen, doch war auch bei einer Badtemp. von 160° keine Destillation zu beobachten.

In analoger Weise reagiert der Dimethylol-methylen-diharnstoff XII.

11. Einwirkung von wäßrigem Bariumhydroxyd auf Methylendiharnstoff XXII und Dimethylol-methylen-diharnstoff XII.

1,3 g Methylendiharnstoff XXII wurde mit 0,1 g Bariumhydroxyd und 5 ccm Wasser 10 Min. im siedenden Wasserbad geschüttelt und sofort eingedunstet. Der Rückstand erwies sich als unveränderter Methylen-diharnstoff XXII (Schmp. 228°).

Bei gleicher Behandlung des Dimethylol-methylen-diharnstoffes XII und nachfolgender Verätherung mit Methanol-Salzsäure konnte nur der Dimethylol-methylen-diharnstoff-dimethyläther XIII festgestellt werden.

12. Spaltung des Bisphenyl-carbamidomethyläthers XVII mit Methanol-Natriumhydroxyd.

a) 0,5 g Bisphenyl-carbamidomethyläther XVII wurden mit 25 ccm Methanol und 0,2 g Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht; es trat sofortige Lösung ein. Nach 5 Min. wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert und der Ansatz im Vak. eingedunstet. Nach Aufnehmen in Wasser und Filtrieren wurde der entstandene Methylolphenylharnstoff XVIII aus Wasser umkristallisiert (0,35 g, Schmp. 127°).

b) Unter den gleichen Bedingungen wurden 0,5 g Äther XVII mit 25 ccm Methanol und 0,05 g Natriumhydroxyd gespalten. Bereits nach 2 Min. war vollständige Lösung eingetreten. Der Eindunstrückstand wurde in Wasser aufgenommen, filtriert und mit 20 ccm Äthanol und 0,1 ccm konz. Salzsäure 10 Min. stehen gelassen; nach Neutralisation und Eindunsten wurde der Rückstand aus Benzol umkristallisiert und als Methylolphenyl-harnstoff-äthyläther identifiziert (Schmp. 112°).

13. Behandlung des Methylen-bisphenyl-harnstoffes XXV mit Methanol-Natriumhydroxyd.

0,5 g Methylen-bisphenyl-harnstoff XXV wurden mit 0,25 ccm Methanol und 0,2 g Natriumhydroxyd 10 Min. am Wasserbad gekocht. Es trat keine sichtbare Auflösung ein. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Rückstand als Ausgangsprodukt identifiziert (0,45 g, Schmp. 221 bis 223°¹²).

¹² Je nach Art des Erhitzen zeigt der Methylen-bisphenyl-harnstoff XXV einen verschiedenen Schmp. Wird die Probe in den auf 200° vorgewärmten Block gebracht, so schmilzt sie bei 221 bis 223°.

14. Durchführung der Formaldehydbestimmung.

Die Einwaage von ungefähr 50 mg der zu untersuchenden Substanz wird mit wenig Wasser in einen 250-ccm-Schliff-Rundkolben gespült und nach Zusatz von 0,4 g Dimedon (5,5-Dimethyl-dihydro-resorcin) mit 50 ccm Natriumcitrat-Salzsäure-Puffer von pH 4,5 versetzt. Der Ansatz wird unter Rückfluß 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei das Methylendimidemedon in schönen Kristallnadeln ausfällt. Nach Abkühlen auf Zimmertemp. wird durch einen Glassintertiegel filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet.

Überprüfung an Testsubstanzen:

Dimethylohlharnstoff I	Ber. CH ₂ O 49,98. Gef. CH ₂ O 49,66, 49,76.
Dimethylohl-harnstoff- dimethyläther IX	Ber. CH ₂ O 40,54. Gef. CH ₂ O 40,38, 40,40.
Dimethylohl-harnstoff-diäthyl- äther	Ber. CH ₂ O 34,83. Gef. CH ₂ O 34,66, 34,71.
Methylen-bismethyl-harnstoff	Ber. CH ₂ O 18,62. Gef. CH ₂ O 18,74, 18,91.
Dimethylohl-methylen-diharn- stoff XII	Ber. CH ₂ O 46,87. Gef. CH ₂ O 46,79, 46,77.
Dimethylohl-methylen-diharnstoff- dimethyläther XIII	Ber. CH ₂ O 40,90. Gef. CH ₂ O 40,76, 40,74.

Das experimentelle Material konnte hier nur auszugsweise wiedergegeben werden. Eine genaue Darstellung findet sich in der Dissertation *R. Pitter, Graz 1955.*

Der Vianova Kunsthärz A. G. Graz-Wien sind wir für die weitgehende Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.