Chem. Ber. **100**, 4050—4051 (1967)

Wolf-Dieter Spiethoff

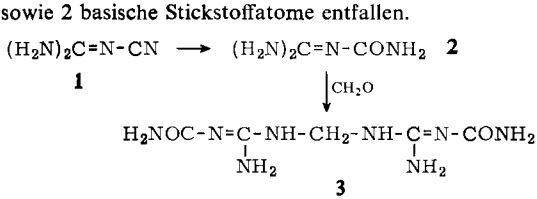
Notiz über Bis-[*N'*-carbamoyl-guanidino]-methan, eine neue Verbindung aus Dicyandiamid und Formaldehyd

Aus dem Analytischen Laboratorium des VEB Farbenfabrik Wolfen

(Eingegangen am 29. Mai 1967)

Von Dicyandiamid (**1**) sind eine kristalline Mono- und eine Bis-hydroxymethyl-Verbindung bekannt[1,2], die durch Reaktion von **1** mit Formaldehyd in neutraler wäßriger Lösung entstehen. Darüber hinaus kennt man lediglich höhermolekulare Kondensationsprodukte von **1** und Formaldehyd, die in Abhängigkeit vom Ansatzverhältnis und Kondensationsgrad mehr oder weniger viskose, teilweise in Wasser unlösliche Harze darstellen[3]. Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte werden in der Industrie in großen Mengen als Leder- und Textilhilfsmittel eingesetzt.

Wir erhielten nun beim Arbeiten mit **1** und Formaldehyd in 30proz. Salzsäure eine kristalline Verbindung mit definiertem Schmelzpunkt. Sie spaltet in wäßriger Lösung ionogenes Chlor ab, stellt also das Hydrochlorid einer organischen Base dar. Da aus der Elementaranalyse hervorging, daß die neue Verbindung Sauerstoff enthält und keine Hydroxymethylgruppen nachzuweisen waren, deutete dies darauf hin, daß **1** die bekannte[4] Hydrolyse zu Dicyandiamidin (**2**) erlitten hat, von dem sich das Kondensationsprodukt **3** ableitet. Der einkondensierte Formaldehyd wurde nach *Grad* und *Dum*[5] durch Hydrolyse mit konz. Phosphorsäure bestimmt. (Hierfür wurde das Sulfat von **3** verwendet, da Chlorid diese Bestimmung stört.) Daraus war ersichtlich, daß in **3** auf 1 Molekül hydrolysierbaren Formaldehyd 2 Sauerstoff- sowie 2 basische Stickstoffatome entfallen.



3 besteht demzufolge aus zwei Dicyandiamidin-Resten, die durch den Formaldehyd unter Wasseraustritt und Bildung einer Methylenbrücke miteinander verknüpft sind. Die Frage, ob die Methylenbrücke zwei Amidgruppen oder die zwei Carbonamidgruppen von **2** miteinander verbindet, konnte durch das IR-Spektrum geklärt werden: die starken Absorptionsbanden bei 1680 und 1740/cm, die charakteristisch für primäre Carbonamidgruppen sind, deuten auf die Struktur **3**.

Beim Erhitzen in saurer oder neutraler wäßriger Lösung hydrolysiert **3** zu Formaldehyd und **2** und dieses bei längerem Kochen seinerseits weiter zu Guanidin, CO_2 und $NH_4^{\oplus}$[6]. Die Hydrolyse kann papierchromatographisch gut verfolgt werden. Danach wird **3** beim Kochen mit 0.1 *n* HCl innerhalb von 2 Stdn. etwa zu 50% gespalten.

---

1) *R. Kveton*, Chem. Listy **46**, 632 (1952), C. A. **47**, 8020f (1953).
2) *W.-D. Spiethoff*, Dissertat., Univ. Halle, 1966, S. 162.
3) *E. Quendt*, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt, 1952.
4) *J. Haag*, Liebigs Ann. Chem. **122**, 25 (1862).
5) *P. Grad* und *R. Dum*, Analytic. Chem. **25**, 1211 (1953).
6) *K. Sugino* und *M. Yamashita*, J. Soc. Chem. Ind. Jap. Spl. **45**, 1 (1942), C. A. **43**, 1278 (1949).

3 entsteht auch neben **2** und anderen, nicht weiter identifizierten Spaltprodukten aus den Hydroxymethylverbindungen von **1** sowie deren Methyläther bei der Hydrolyse in saurer Lösung.

Beschreibung der Versuche

Bis-[N'-carbamoyl-guanidino]-methan (**3**): 16.8 g (0.2 Mol) *Dicyandiamid* werden mit 3.0 g (0.1 Mol) *Paraformaldehyd* vermischt und mit 100 ccm etwa 30proz. *Salzsäure* versetzt. Durch Kühlung des Reaktionsgefäßes ist eine Erwärmung durch die spontan einsetzende Reaktion auf Temperaturen von über 50° zu vermeiden. Durch intensives Rühren ist dafür zu sorgen, daß die Ausgangsprodukte vollständig in Lösung gehen, ehe das Kondensationsprodukt **3** auszukristallisieren beginnt. Nach mehreren Stdn. oder besser am anderen Morgen wird abgesaugt und mit Methanol und Aceton gewaschen. Ausb. 23—26 g (80—90%). Dieses Rohprodukt enthält noch geringe Mengen an Nebenprodukten (papierchromatogr. nachweisbar). Das **3**-*Hydrochlorid* kristallisiert aus Wasser in farblosen, quadratischen Blättchen mit 1 Kristallwasser. Schmp. der getrockneten Substanz 230—232°.

$C_5H_{14}N_8O_2]2Cl$ (289.1)	Ber.	C 20.77	H 4.88	Cl 24.53	N 38.76
	Gef.	C 20.81	H 4.79	Cl 24.40	N 38.43

3 bildet mit einer Reihe von Anionen wie Sulfat, Oxalat, Nitrat, Chromat u. a. schwerlösliche Salze. Während die Löslichkeit des Hydrochlorids von **3** etwa 6 g pro 100 g Wasser beträgt, lösen sich beispielsweise vom Sulfat nur etwa 0.04 g pro 100 g Wasser von 20°.

Bei Zugabe von SO_4^{2-} zu einer stark verdünnten wäßr. Lösung von **3**-*Hydrochlorid* kristallisiert das *Sulfat* nach längerer Zeit in farblosen, sternförmig miteinander verwachsenen Prismen. Aus konzentrierteren Lösungen fällt sofort ein farbloser mikrokristalliner Sulfatniederschlag. Schmp. des *Sulfats* 217—218°, Schmp. des *Pikrats* 224—226°.

Zur Papierchromatographie: Laufmittel: n-Butanol/Äthanol/Wasser (4 : 1 : 1), absteigende Methode über 15 Stdn., Sprühreagens: Gemisch gleicher Volumina 10proz. Lösungen von Kaliumhexacyanoferrat(III), Nitroprussidnatrium und Natriumhydroxid. **2** und **3** erscheinen nach dem Besprühen als violette Flecken, die nach einiger Zeit in Braun übergehen. **2** hat etwa den doppelten R_F-Wert wie **3**. Dicht über **2** wird Guanidin als braun bis grauer Fleck sichtbar.

[241/67]