

Dieter Hausigk

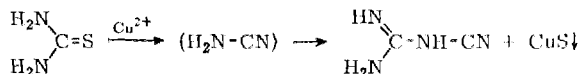
Notiz über die Darstellung von Dicyandiamid aus Thioharnstoff

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

(Eingegangen am 11. August 1969)

Das technisch wichtigste Herstellungsverfahren für Dicyandiamid ist die Dimerisierung von Cyanamid. Man geht dabei von Calciumcyanamid¹⁾ aus, das durch Kohlendioxid in Calciumcarbonat und Cyanamid übergeführt wird. Letzteres wird durch schwach basische Katalysatoren zu Dicyandiamid dimerisiert²⁾. Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Cyanamid ist die Entschwefelung von Thioharnstoff, der sich leicht durch thermische Umlagerung von Ammoniumrhodanid — analog der Wöhlerschen Harnstoffsynthese — herstellen läßt³⁾. Durch Umsetzung von Thioharnstoff mit frisch gefälltem Quecksilberoxid gelangt man zu sehr reinem monomeren Cyanamid⁴⁾. Die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus symmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen führt bei Verwendung von Quecksilberoxid⁵⁾ oder Arsen-trioxid⁶⁾ zu Carbodiimiden; in Gegenwart von Aminen erhält man substituierte Guanidine⁷⁾.

Führt man die Entschwefelung von Thioharnstoff mit Kupfer(II)-Verbindungen in wäßriger Lösung durch, so gelangt man direkt zu sehr reinem Dicyandiamid, ohne die Zwischenstufe des Cyanamids isolieren zu müssen.



Es hat sich gezeigt, daß besonders mit basischem Kupfer(II)-carbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und mit Kupfer(II)-oxid die besten Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute an Dicyandiamid erreicht werden. Die Dimerisierung des Cyanamids läuft deshalb so schnell ab und macht eine Isolierung unmöglich, weil in der wäßrigen Lösung durch das Kupfer(II)-oxid ein pH-Wert von 8–9 aufrechterhalten wird. Die Oxide anderer Metalle, wie Eisen, Cadmium oder Zink, sind für diese Reaktion aufgrund der leichten Löslichkeit ihrer Sulfide nicht geeignet. Eine Entschwefelung ist lediglich bei der Verwendung von Zinkoxid zu beobachten; sie beträgt aber auch nur 10%. Das bei dieser Reaktion entstehende Kupfer(II)-sulfid läßt sich durch Erhitzen in Gegenwart von Luftsauerstoff wieder in CuO überführen, welches erneut in die Reaktion eingesetzt werden kann.

¹⁾ M. L. Kastens und W. G. McBurney, Ind. Engng. Chem. 43, 1020 (1951).

²⁾ American Cyanamid Co. (Erf. J. L. Osborne), Amer. Patt. 2416542–45 v. 25. 2. 1947, C. A. 41, 3120 (1947).

³⁾ Koppers Co. of Delaware, Franz. Pat. 730682 v. 29. 1. 1932, C. 1933, II, 1762.

⁴⁾ E. Winterstein und A. Küng, Helv. chim. Acta 59, 144 (1909); s. auch A. Hantzsch und M. Wolvekamp, Liebigs Ann. Chem. 331, 282 (1904).

⁵⁾ R. Rotter, Mh. Chem. 47, 355 (1926).

⁶⁾ W. Herzog, Z. angew. Chem. 33, 140 (1920).

⁷⁾ E. Schmidt, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 254, 626 (1916).

Beschreibung der Versuche

152 g (2.0 Mol) *Thioharnstoff* werden in 500 ccm heißem Wasser gelöst. Zu der siedenden Lösung werden unter Rühren portionsweise insgesamt 175 g (2.2 Mol) *Kupfer(II)-oxid* gegeben und anschließend noch 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach werden das abgeschiedene Kupfer(II)-sulfid und das überschüssige CuO heiß abfiltriert, mit heißem Wasser nachgewaschen und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man erhält 77 g (92%) farblose Prismen vom Schmp. 206–208° (Lit.⁸⁾: 209°).

$C_2H_4N_4$ (84.1) Ber. C 28.57 H 4.80 N 66.64 Gef. C 28.18 H 4.76 N 66.55

Die Mutterlauge enthält noch etwas Dicyandiamid sowie Thioharnstoff.

⁸⁾ A. W. Dox, J. Amer. chem. Soc. 39, 1011 (1917).

[308/69]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 36 35
Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5,5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.