

Symmetrische 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffe) als neue Chelatliganden

Karl-Heinz König*, Martin Kuge, Lothar Kaul und Hans-Jürgen Pletsch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M.

Eingegangen am 16. Dezember 1986, ergänzt am 22. April 1987

Symmetrical 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioureas) as New Chelate Ligands

The synthesis of some new alkyl-alkandioylbis(thioureas) (3–6) by reaction of dicarboxylic dichlorides with potassium thiocyanate and secondary amines is described. They act as bisbidentate S,O ligands toward bivalent metal ions which form stable neutral chelates (7–10) extractable with apolar solvents like CHCl_3 or toluene. The chelates of palladium and platinum (9 and 10) can be separated by chromatography and selectively extracted by solvent extraction.

Viele *N,N*-Dialkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffe sind hervorragende pH-selektive Fällungs- und Extraktionsreagenzien, die sich besonders für die Solvensextraktion^{1–4)} und die dünnschichtchromatographische Trennung von Metallen eignen^{5,6)}. Die Synthese aus leicht zugänglichen Edukten, die eine vielfältige Derivatisierung der Liganden zuläßt^{7–12)}, macht die *N,N*-Dialkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffe zu wertvollen analytischen Reagenzien.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Chromatographie von Metallchelaten^{5,6)} und die Abtrennung und extraktive Anreicherung von Platinmetallen wurden neben den zweizähligen *N,N*-Dialkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffen auch vierzählige Alkyl-acylbis(thioharnstoffe) untersucht.

Alkyl-acylbis(thioharnstoffe) fanden bislang wenig Beachtung. Erst seit jüngerer Zeit liegen erste Ergebnisse über das Komplexierungsverhalten von 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-terephthaloylbis-

(thioharnstoffen) vor¹³⁾. Über aliphatische Alkyl-acylbis(thioharnstoffe) wurde bisher noch nicht berichtet.

Die Darstellung der Alkyl-alkandioylbis(thioharnstoffe) 3–6 gelingt durch Umsetzung der Dicarbonsäuredichloride 1a–d mit Kaliumthiocyanat und sekundären Aminen. Die Reaktion wird in siedendem Aceton durchgeführt. Die Produkte fallen in guten Ausbeuten (60–80%) als kristalline Feststoffe hoher Reinheit an.

Die IR-Spektren der Verbindungen 3–6 zeigen gegenüber den Dicarbonsäuredichloriden neu auftretende N–H-Valenzschwingungen im Bereich zwischen 3130 und 3280 cm^{-1} . Die Carbonylvalenzschwingung tritt bei 1645 bis 1710 cm^{-1} auf. Die potentiometrischen Titrations^{14,15)} der Alkyl-alkandioylbis(thioharnstoffe) zeigen, daß beide N–H-Protonen deprotonieren. Die zugehörigen pK_s -Werte sind sehr ähnlich und können daher nicht bestimmt werden. Die potentiometrischen Titrations belegen, daß beide Acylthioharnstofffunktionen im Molekül komplexchemisch aktiv sind. Stabilitätskonstanten konnten aufgrund fehlender Säurestärken nicht berechnet werden.

Als vierzählige S,O-Donoren sind die Dianionen der Alkyl-alkandioylbis(thioharnstoffe) in der Lage, mit Metallionen stabile, in apolare Lösungsmittel wie CHCl_3 oder Toluol extrahierbare Chelate zu bilden. Von besonderem Interesse ist die Bildung von Mehrkernchelaten mit zweiwertigen Metallionen nach der allgemeinen Gleichung (1).



Die Struktur eines Trinickelmacrocyclus von 3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-terephthaloylbis(thioharnstoff) ist bereits röntgenstrukturanalytisch belegt¹³⁾. Mit 3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-adipoylbis(thioharnstoff) (4a) synthetisierten wir die Metallchelate von Nickel, Kupfer, Palladium und Platin. Die Konstitution der Chelate 7–10 wurde durch dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbe-

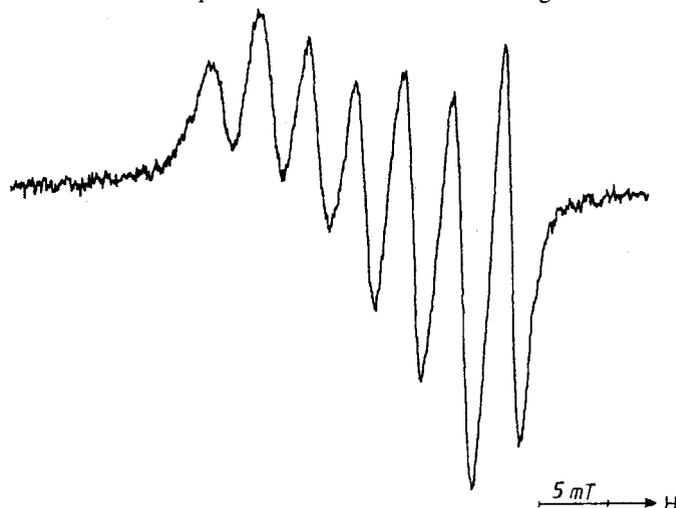
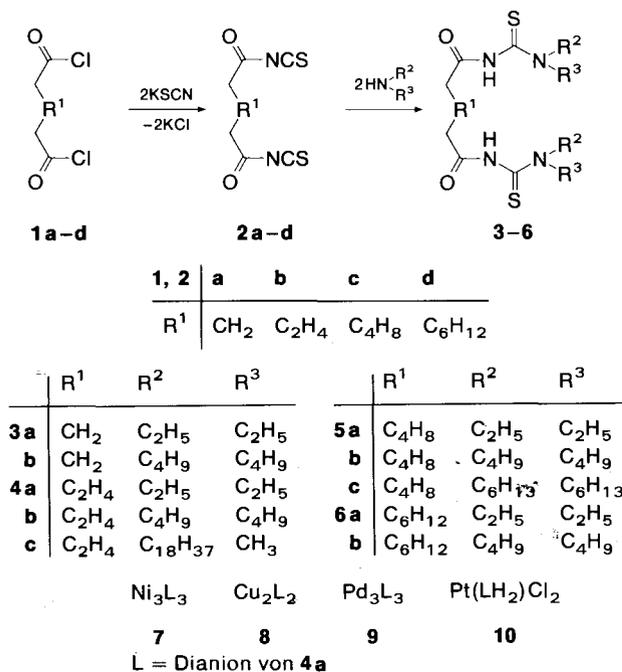


Abb. 1. ESR-Spektrum von 8 in Toluol bei 362 K

stimmung und Spektren aufgeklärt. Ni(II) und Pd(II) bilden Chelate des Typs M_3L_3 .

Die dimere Cu_2L_2 -Chelatstruktur konnte zusätzlich ESR-spektroskopisch bestätigt werden. Abb. 1 zeigt das ESR-Spektrum von Cu_2L_2 (8) in Toluol bei 362 K. Das Spektrum besteht aus einem 7-Linien-Hyperfeinstruktur-Multiplett, das durch die Hyperfeinwechselwirkung von zwei magnetisch äquivalenten $^{63,65}Cu$ -Kernen ($^{63,65}Cu$ -Kernspin $I = 3/2$) erzeugt wird.

Außerordentlich interessant ist die Umsetzung von Pt(II) mit 3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-adipoylbis(thioharnstoff) (4a). Elementaranalytische und dampfdruckosmetrische Daten weisen auf ein Chelat der Zusammensetzung $Pt(LH_2)Cl_2$ hin. IR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen zusätzlich, daß Platin nur über die Schwefelatome und nicht über Sauerstoffatome koordiniert ist.

3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffe) sind wertvolle Reagenzien für die Solvenextraktion und die Platinmetall-Analytik. Aufgrund des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens lassen sich Palladium und Platin mit 3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-adipoylbis(thioharnstoff) (4a) als Chelatligand dünnschichtchromatographisch trennen und durch UV-Remissionsmessung empfindlich bestimmen (Abb 2). Die Nachweisgrenzen liegen bei beiden Metallen im Bereich $< 5 \text{ ng}^{16}$.

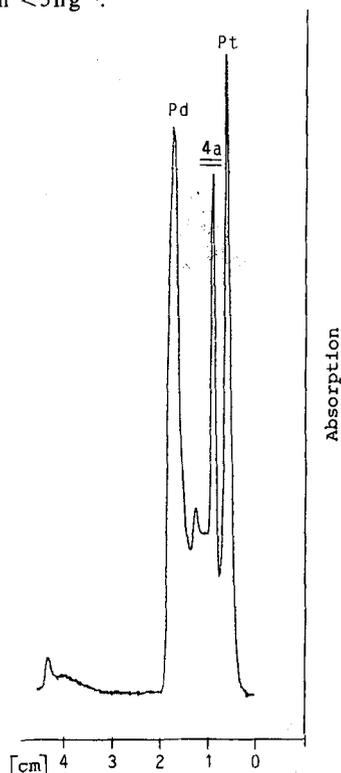


Abb. 2. DC-Trennung von Palladium und Platin mit 4a; stationäre Phase: Kieselgel 60; mobile Phase: *n*-Hexan/Aceton (2:1); Trennstrecke 2 cm; Detektion 270 nm

Die im Vergleich zu den *N,N*-Dialkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffen und den 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-terephthaloylbis(thioharnstoffen) geringere Acidität der 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffe) macht diese neue Ligandklasse zu geeigneten Reagenzien für die Solvenextraktion von Metallen¹⁶. Durch die Wahl von pH-Wert und Temperatur gelingt es, Metalle wie Kupfer, Palladium und Platin spezifisch von Unedelmetallen wie Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel abzutrennen. Mangan, Eisen und Cobalt bilden in wäßrigen Lösungen keine Chelate. Andere komplexierbare Unedelmetalle, wie z. B. Nickel, werden erst bei pH-Werten oberhalb pH 6 extrahiert.

Mit dem 3,3,3',3'-Tetrahexyl-1,1'-suberoylbis(thioharnstoff) (5c) in Toluol werden Kupfer, Palladium und Platin aus einer salzsauren wäßrigen Lösung mit hohem Gehalt an Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel selektiv extrahiert.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktautomat Büchi 520. — C,H,N-Analyse: Heraeus CHN-Rapid. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 398; KBr-Preßlinge. — UV-Spektren: Shimadzu UV 240. — ESR-Spektrum: Varian E 9. — Molekulargewichtsbestimmung: Dampfdruckosmometer, Fa. Knauer. — AAS: Perkin-Elmer Zeeman/3030.

Analytische und spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen siehe Tab. 1 und 2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffe) 3–6

Variante A: 0.20 mol des entsprechenden Dicarbonsäuredichlorids werden zu einer siedenden Lösung von 0.40 mol Kaliumthiocyanat in 250 ml wasserfreiem Aceton getropft und die Mischung 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zutropfen von 0.41 mol Amin läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und gießt es zur Ausfällung des 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffs) in 400 ml kalte halbkonzentrierte Salzsäure. Die feste Phase wird abgesaugt und aus Ethanol, Chloroform oder Essigsäure-ethylester/Petrolether (50–70°C) umkristallisiert.

Variante B: 0.20 mol des entsprechenden Dicarbonsäuredichlorids werden zu einer siedenden Lösung von 0.40 mol Kaliumthiocyanat in 250 ml wasserfreiem Aceton getropft und die Mischung 20 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung des Dicarbonsäurediisothiocyanats wird durch Filtration von ausgefallenem Kaliumchlorid befreit. Zum Filtrat wird unter Rühren und leichter Erwärmung 0.41 mol Amin zugetropft. Nach einiger Zeit fällt der 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoff) aus. Die Umkristallisation erfolgt aus Ethanol, Chloroform oder Essigsäure-ethylester/Petrolether (50–70°C).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Metallchelate 7–10

Die Lösung von 0.005 mol des entsprechenden Metall(II)-dichlorids in 100 ml Wasser wird auf 50°C erwärmt und mit Natronlauge ($c_{NaOH} = 0.1 \text{ mol/l}$) auf pH 6 eingestellt. Unter pH-Kontrolle gibt man innerhalb von 60 min eine Lösung von 0.005 mol 3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-adipoylbis(thioharnstoff) (4a) in 50 ml Ethanol zu. Das gebildete Chelat wird aus der Lösung mit Chloroform extrahiert und durch portionsweise Zugabe von Ethanol langsam auskristallisiert.

Bedingungen der Dünnschichtchromatographie

Stationäre Phase: Kieselgel 60, HPTLC-Platten 10 × 10 cm (Fa. Merck). Probenaufgabe: Strichförmig (4 mm) mit einem Linearaufragegerät Linomat III (Fa. Camag); Starthöhe 1 cm. Entwicklung: HPDC-Linearentwicklungskammer (Fa. Camag); die DC-Platten wurden zuvor 1 h über eine Schwefelsäure/Wasser-Mischung mit 42 Gew.-% H_2SO_4 (entsprechend einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%) konditioniert; Laufstrecke 4 cm. Mobile Phase: *n*-Hexan/Aceton (p. a. Fa. Merck) (2:1). Detektion: 270 nm; Referenz: 450 nm; TLC-Scanner CS 910 mit Integrator CR 1A (Fa. Shimadzu).

Bedingungen der Solvenextraktion

25 ml einer salzsauren Lösung der Zusammensetzung Eisen ($c_{Fe} = 6.0 \text{ g/l}$), Mangan ($c_{Mn} = 3.0 \text{ g/l}$), Cobalt ($c_{Co} = 3.0 \text{ g/l}$), Nickel ($c_{Ni} = 3.0 \text{ g/l}$), Kupfer ($c_{Cu} = 1.0 \text{ g/l}$), Palladium ($c_{Pd} = 0.5 \text{ g/l}$) und Platin ($c_{Pt} = 0.5 \text{ g/l}$) werden durch Zugabe von verd. Natronlauge ($c_{NaOH} = 1.0 \text{ mol/l}$) auf pH 4 gestellt. Das Extraktionsgut wird bei 25°C 3mal je 10 min mit 25 ml einer Lösung von

Tab. 1. Analytische und spektroskopische Daten der dargestellten 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffe)

Nr.	-bis(thioharnstoff)	Schmp. [°C]	Variante	Summenformel (Molmasse)	Analyse			UV (CHCl ₃) λ _{max} [nm] (ε)	IR [cm ⁻¹] (KBr)
					C	H	N		
3a	3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-glutaryl-	114	A	C ₁₅ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂ (360.5)	Ber. 49.97 Gef. 50.06	7.83 7.96	15.54 15.32	276.8 (28026)	3130 (N-H), 2980-2880 (C-H), 1705 (C=O)
3b	3,3,3',3'-Tetrabutyl-1,1'-glutaryl-	123	A	C ₂₃ H ₄₄ N ₄ O ₂ S ₂ (472.7)	Ber. 58.44 Gef. 58.45	9.38 9.47	11.85 11.41		3240 (N-H), 2950-2860 (C-H), 1660 (C=O)
4a	3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-adipoyl-	122	A, B	C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ S ₂ (374.6)	Ber. 51.30 Gef. 51.14	8.07 7.97	14.96 15.06	278.3 (27312)	3240 (N-H), 2975-2865 (C-H), 1660 (C=O)
4b	3,3,3',3'-Tetrabutyl-1,1'-adipoyl-	128	A, B	C ₂₄ H ₄₆ N ₄ O ₂ S ₂ (486.8)	Ber. 59.22 Gef. 59.15	9.52 9.63	11.51 11.42		3240 (N-H), 2950-2850 (C-H), 1645 (C=O)
4c	3,3'-Dimethyl-3,3'-dioctadecyl-1,1'-adipoyl-	100	A	C ₄₆ H ₉₀ N ₄ O ₂ S ₂ (795.4)	Ber. 69.47 Gef. 69.37	11.41 11.52	7.04 6.90	266.0 (15513)	3280 (N-H), 2950-2840 (C-H), 1665 (C=O)
5a	3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-suberoyl-	101	A, B	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₂ (402.6)	Ber. 53.70 Gef. 53.80	8.51 8.76	13.91 13.69	276.0 (26488)	3230 (N-H), 2970-2840 (C-H), 1670 (C=O)
5b	3,3,3',3'-Tetrabutyl-1,1'-suberoyl-	76	A, B	C ₂₆ H ₅₀ N ₄ O ₂ S ₂ (514.8)	Ber. 60.66 Gef. 60.41	9.79 10.06	10.88 10.47	280.1 (218368)	3230 (N-H), 2950-2860 (C-H), 1670 (C=O)
5c	3,3,3',3'-Tetrahexyl-1,1'-suberoyl-	105	B	C ₃₄ H ₆₆ N ₄ O ₂ S ₂ (627.0)	Ber. 65.13 Gef. 65.00	10.61 10.66	8.94 8.87	279.6 (28213)	3250 (N-H), 2940-2840 (C-H), 1670 (C=O)
6a	3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-sebacyl-	113	A	C ₂₀ H ₃₈ N ₄ O ₂ S ₂ (430.7)	Ber. 55.78 Gef. 55.71	8.89 8.97	13.01 13.05	278.1 (13957)	3180 (N-H), 2965-2840 (C-H), 1710 (C=O)
6b	3,3,3',3'-Tetrabutyl-1,1'-sebacyl-	59	A	C ₂₈ H ₅₄ N ₄ O ₂ S ₂ (542.9)	Ber. 61.95 Gef. 61.89	10.03 10.15	10.32 10.38		3260 (N-H), 2940-2840 (C-H), 1670 (C=O)

Tab. 2. Analytische und spektroskopische Daten der Metallchelate mit dem Dianion von 3,3,3',3'-Tetraethyl-1,1'-adipoylbis(thioharnstoff) (4a) (= L)

Nr.	Chelat	Farbe/ Kristallhabitus	Summenformel Molmasse	Analyse			UV (CHCl ₃) λ _{max} [nm] (ε)	IR [cm ⁻¹] (KBr)
				C	H	N		
7	Ni ₃ L ₃	violette Nadeln	[Ni(C ₁₆ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂) ₃] Ber. 1294 Gef. 1369	Ber. 44.55 Gef. 44.05	6.54 6.59	12.99 12.98	550 (492) 256 (77645) 275 (71545)	2980-2860 (C-H), 1495 (C-ONi)
8	Cu ₂ L ₂	dunkelgrüne Nadeln	[Cu(C ₁₆ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂) ₂] Ber. 872 Gef. 907	Ber. 44.07 Gef. 43.55	6.47 6.81	12.85 12.58	580 (585) 358 (11182) 264 (43415)	2970-2870 (C-H), 1500 (C-OCu)
9	Pd ₃ L ₃	gelbes Pulver	[Pd(C ₁₆ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂) ₃] Ber. 1437 Gef. 1441	Ber. 40.12 Gef. 39.98	5.89 5.99	11.69 11.64	276 (65040)	2980-2860 (C-H), 1490 (C-OPd)
10	Pt(LH ₂)Cl ₂	gelbes Pulver	PtCl ₂ (C ₁₆ H ₃₀ N ₄ O ₂ S ₂) Ber. 640 Gef. 710	Ber. 30.02 Gef. 29.99	4.72 4.72	8.75 8.75	243 (16919) 309 (13402)	3280 (N-H), 2980-2879 (C-H), 1730 (C=O)

3,3,3',3'-Tetrahexyl-1,1'-suberoylbis(thioharnstoff) (5c) (*c_L* = 20 g/l) in Toluol intensiv gerührt. Bei der Extraktion werden Kupfer und Palladium zu über 99% in die organische Phase übergeführt. Kupfer läßt sich durch Waschen der organischen Phase mit Schwefelsäure (*c_{H₂SO₄}* = 4.0 mol/l) reextrahieren. Palladium bleibt quantitativ in der organischen Phase zurück. Die anderen Metalle sind in der organischen Phase nicht nachweisbar.

Das Raffinat der Kupfer/Palladium-Extraktion wird mit Salzsäure (*c_{HCl}* = 1.0 mol/l) auf pH 1 gestellt und bei 70°C 3mal je 10 min mit 25 ml einer Lösung von 3,3,3',3'-Tetrahexyl-1,1'-suberoylbis(thioharnstoff) (5c) (*c_L* = 20 g/l) in Toluol intensiv gerührt. Platin wird zu 97% in die organische Phase übergeführt. Spuren von Eisen, die in die organische Phase gelangen, können durch Waschen mit Schwefelsäure (*c_{H₂SO₄}* = 4.0 mol/l) entfernt werden. Die anderen Metalle sind in der organischen Phase nicht nachweisbar.

CAS-Registry-Nummern

1a: 2873-74-7 / 1b: 111-50-2 / 1c: 10027-07-3 / 1d: 111-19-3 / 3a: 108675-46-3 / 3b: 108675-47-4 / 4a: 108675-48-5 / 4b: 108675-49-6 / 4c: 108675-50-9 / 5a: 108675-51-0 / 5b: 108675-52-1 / 5c: 108675-53-2 / 6a: 108675-54-3 / 6b: 108675-55-4 / 7: 108675-56-5 / 8: 108675-57-6 / 9: 108675-58-7 / 10: 108675-59-8 / (Et)₂NH:

109-89-7 / (Bu)₂NH: 111-92-2 / C₁₈H₃₇NHMe: 2439-55-6 / (C₆H₁₃)₂NH: 143-16-8 / NiCl₂: 7718-54-9 / CuCl₂: 7447-39-4 / PdCl₂: 7647-10-1 / PtCl₂: 10025-65-7 / Kaliumthiocyanat: 333-20-0

- 1) K.-H. König, M. Schuster, B. Steinbrech, G. Schneeweis, R. Schlodder, *Z. Anal. Chem.* **319** (1986) 66.
- 2) C. Koepfel, *Diplomarbeit*, Univ. Frankfurt/M., 1985.
- 3) M. Kuge, *Diplomarbeit*, Univ. Frankfurt/M., 1986.
- 4) P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.* **26** (1986) 81.
- 5) M. Schuster, *Dissertation*, Univ. Frankfurt/M., 1986.
- 6) M. Schuster, *Z. Anal. Chem.* **324** (1986) 127.
- 7) L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1881.
- 8) L. Beyer, R. Widera, E. Hoyer, *Z. Chem.* **21** (1981) 415.
- 9) I. B. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 740.
- 10) I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 719.
- 11) H. Hartmann, I. Reuther, *J. Prakt. Chem.* **315** (1973) 144.
- 12) R. Herzschuh, B. Birner, L. Beyer, L. Dietze, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 159.
- 13) R. Köhler, R. Kirmse, R. Richter, J. Sieler, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **537** (1986) 133.
- 14) H.-J. Pletsch, *Dissertation* (in Vorbereitung), Univ. Frankfurt/M.
- 15) K.-H. König, H.-J. Pletsch, M. Schuster, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **325** (1986) 621.
- 16) M. Kuge, *Dissertation* (in Vorbereitung), Univ. Frankfurt/M.

[330/86]