Substituierte Sulfonylthioharnstoffe als Breitbandkomplexbildner

Karl-Heinz König*, Christoph Holzner und Joachim Boßlet

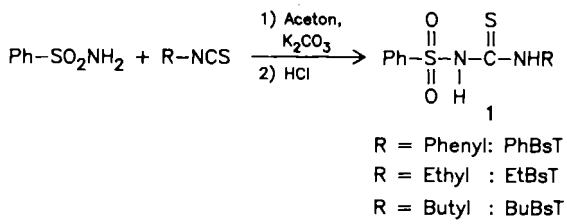
Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 9. Juni 1988

Substituted Sulfonylthioureas as Broad-Band Complexing Agents

Compounds 1 form neutral metal complexes, which are insoluble in water and extractable with $CHCl_3$. Due to the high N–H acidity of 1, complexation occurs with more than 20 metals, even in strongly acidic solution.

N-Monosubstituierte *N'*-Sulfonylthioharnstoffe **1** lassen sich in einer einstufigen Synthese aus leicht zugänglichen Sulfonamiden und Isothiocyanaten darstellen[1].



Die Komplexbildung mit dem Mono-Anion von Sulfonylthioharnstoffen wurde bis jetzt am Beispiel weniger ausgewählter Metalle beschrieben[2,3]. Wir haben diese Substanzklasse in ihrer Eigenschaft als ausgesprochene Breitbandkomplexbildner untersucht[4].

Mit den Liganden **1** lassen sich rund 20 verschiedene Metall-Ionen aus wäßriger Lösung fällen und in $CHCl_3$ extrahieren. Dabei werden nicht nur sämtliche B-Metalle der Ahrlandschen Klassifizierung[5], sondern auch typische A-Metalle wie z. B. Chrom komplexiert (s. Abb. 1).

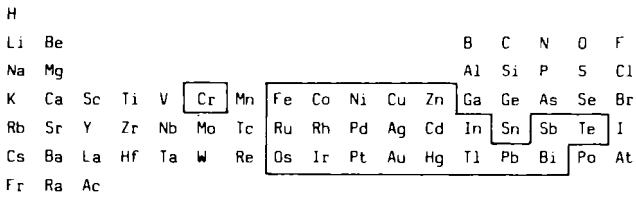
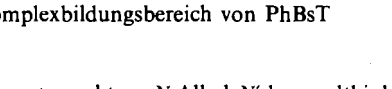


Abb. 1. Komplexbildungsbereich von PhBsT

Die bereits früher untersuchten *N*-Alkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffe (–SO_2– in **1** ersetzt durch –CO–) reagieren dagegen nur mit 8 Metall-Ionen von überwiegendem B-Charakter[6,7]. Die unterschiedliche Selektivität läßt sich in diesem Falle strukturanaloger Verbindungen auf die stark differierenden Säurestärken zurückführen. Gemäß Tab. 1 sind die sulfonylsubstituierten Thioharnstoffe um 6–7 pK_s-Einheiten saurer als die entsprechenden Acylthioharnstoffe[8]. Da die Komplexbildung bei beiden Verbindungstypen nach folgendem Schema abläuft:



resultiert im Falle der acideren Sulfonylthioharnstoffe eine höhere Gleichgewichtskonzentration an deprotoniertem Ligand ($L^{\ominus}$). Somit entstehen auch Komplexe geringerer Stabilität, deren Bildung eine höhere Konzentration an $L^{\ominus}$ erfordert. Die erhöhte Säurestärke bewirkt neben der Breitbandigkeit auch eine Verschiebung des Fällungs- und Extraktionsbereiches zu niedrigen pH-Werten. Für Cu(II) beispielsweise liegt der Fällungsbereich bei HCl im Bereich von c = 3 mol/l bis pH 7 (PhBsT) und bei pH 4–7 für den entsprechenden Benzoylthioharnstoff[6]. Aus Tab. 2 geht hervor, ab welcher Säurekonzentration die erste Fällung auftritt.

Tab. 1. pK_s-Werte von Sulfonyl- und Acylthioharnstoffen in 75 Vol.-% Dioxan/25 Vol.-% Wasser[4]

Substituent R	$PhSO_2$–NHCSNH–R	PhCO–NHCSNH–R
Phenyl	5.45	12.42
Ethyl	6.87	13.40
Butyl	6.96	13.58

Tab. 2. Fällungsverhalten von PhBsT

c_{HX} = 6–2 mol/l	Cu(II), Ag(I), Au(III), Ru(III), Os(III), Rh(III), Ir(III), Pd(II), Pt(II), Cr(VI), Sb(III), Te(IV)
pH 0–pH 3	Zn(II), Cd(II), Hg(II), Fe(III), In(III), Tl(I), Pb(II), Bi(III)
pH 4–pH 6	Co(II), Ni(II)

Die Metalle der 1. Nebengruppe sowie die Platinmetalle lassen sich bereits aus stark sauren Lösungen $c_{HX} \geqslant 2$ mol/l extrahieren. Hierin zeigt sich die hohe Affinität der Liganden zu den B-Metallen („weicher" Thioharnstoffschwefel als Hauptdonoratom). Die Komplexbildung mit den Platinmetallen ist mit Ausnahme des Pd(II) durch die Bildung inerter Chlorokomplexe kinetisch gehemmt, so daß zur Fällung erhöhte Temperaturen erforderlich sind (60°C bei: Ru, Os, Rh, Pt; 90°C bei Ir).

Aus ähnlichen Gründen (Bildung stabiler Aquokomplexe) zeigen wäßrige Cr(III)-Lösungen selbst bei Siedehitze keine Reaktion mit den Liganden. Setzt man jedoch Cr(VI)-Lösungen ein, so wird das Cr(VI) schon bei Raumtemperatur vom überschüssigen Ligand zu Cr(III) reduziert und in statu nascendi als CrL_3-Komplex gebunden. Da das Redoxpotential von Cr(VI) mit steigender Säurekonzentration zunimmt, die Komplexierung jedoch in der gleichen Richtung abnimmt, gibt es einen pH-Bereich, der den günstigsten Kompromiß zwischen beiden gegenläufigen Tendenzen darstellt: pH 1–pH 3. Oberhalb von pH 4 wird Cr(VI) nicht mehr zu Cr(III) reduziert. Die Darstellung eines Chromkomplexes wird im experimentellen Teil beschrieben.

Die drei Komplexbildner PhBsT, EtBsT und BuBsT unterscheiden sich in ihrem Fällungs- und Extraktionsverhalten nur wenig voneinander. Liegen jedoch der Fällungs-pH-Wert des Komplexes und des Metallhydroxids dicht beieinander im Pufferbereich des

 © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988 0009–2940/88/1010–1771 $ 02.50/0

Liganden, machen sich Änderungen in der Alkylsubstitution auch qualitativ bemerkbar. So bilden PhBsT und EtBsT bei pH 3–4 einen Fe(III)-Komplex, während der etwas basischere BuBsT keine Reaktion mehr zeigt. (Hier liegt der theoretische Fällungs-pH-Wert bereits im Bereich der Hydroxidfällung.) Extrahierbar sind die Fe(III)-Komplexe wegen ihrer Instabilität jedoch in keinem Fall.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Fluoreszenz von Metallkomplexen[9] haben wir festgestellt, daß die beiden alkylsubstituierten Liganden EtBsT und BuBsT, die selbst keine Fluoreszenz zeigen, mit Ag(I) und Cu(I) Komplexe von gelbgrüner (Ag) bzw. roter (Cu) Fluoreszenz bilden[10].

Wir danken der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Bestimmung der pK_s-Werte: Die Säurekonstanten werden durch potentiometrische Titration in einem Lösungsmittelgemisch aus 75 Vol.-% Dioxan und 25 Vol.-% Wasser bestimmt[11]. Die Ausgangslösung enthält auf 50 ml Gesamtvolumen 10^{-4} mol Ligand, 10^{-4} mol HNO_3 und $2.4 \cdot 10^{-3}$ mol Tetramethylammoniumnitrat. Als Titrationsmittel wird Tetramethylammoniumhydroxid ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) im obigen Dioxan/Wasser-Gemisch verwendet. Das Titrationsmittel wird in Schritten von 0.1 ml zugegeben (Kolbenbürette T 100 der Fa. Schott). Als Meßkette dient eine Einstabglaselektrode N 65 (Fa. Schott) in Verbindung mit einem pH-Meter vom Typ E 605 (Fa. Metrohm); Temperatur: 25°C, Meßgenauigkeit: $pK_s \pm 0.04$.

Synthese der Liganden **1**: Ein Gemisch aus 0.1 mol Benzolsulfonamid, 0.12 mol Isothiocyanat und 0.12 mol Kaliumcarbonat wird in 140 ml wasserfreiem Aceton 10–11 h unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 1 h fällt das Kaliumsalz des Sulfonylthioharnstoffs aus. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten 3–4mal mit 80 ml Aceton gewaschen, getrocknet und in 100–500 ml Wasser gelöst. Zur Ausfällung von **1** gießt man die klare Lösung in ein Gemisch aus 40 ml konz. Salzsäure und 100 g Eis. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und einmal aus Toluol bzw. Ethanol umkristallisiert; Ausbeute ca. 75%.

PhBsT: Schmp. 137°C (Toluol) (Lit.[12] 138°C).

BuBsT: Schmp. 117°C (Ethanol) (Lit.[13] 118–119°C).

EtBsT: Schmp. 117°C (Ethanol) (Lit.[14] 117–119°C).

Darstellung von $Cr(EtBsT)_3$: Zu einer Lösung von 0.5 mmol Kaliumdichromat in 30 ml Salzsäure ($c_{HCl} = 0.1$ mol/l gießt man rasch 4 mmol EtBsT in 10 ml Ethanol. Man extrahiert mit Chloroform, wäscht die vereinigten organischen Phasen 3mal mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und einmal mit Wasser. Nach Trocknen mit Natriumsulfat läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Der Rückstand wird bei ca. 80°C in DMF gelöst und nach dem Erkalten mit dem 3–5fachen Volumen Methanol versetzt. Es bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag, der abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird; graublaues Pulver, Schmp. 237°C (Zers.).

$C_{27}H_{33}CrN_6O_6S_6$ (781.9) Ber. C 41.47 H 4.25 N 10.75
Gef. C 41.19 H 4.29 N 10.77

CAS-Registry-Nummern

1 (R = Phenyl): 24539-87-5 / **1** (R = Ethyl): 6171-12-6 / **1** (R = Butyl): 6171-13-7 / $Cr(EtBsT)_3$: 115652-68-1 / Ph-NCS: 103-72-0 / Et-NCS: 542-85-8 / Bu-NCS: 592-82-5 / $Ph\text{-}SO_2NH_2$: 98-10-2

[1] S. Hirooka, *Nippon Kagaku Zasshi* **83** (1962) 156 [*Chem. Abstr.* **59** (1963) 3807c].
[2] M. Döring, A. Heppner, E. Uhlig, B. Undeutsch, K. Gloe, P. Mühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556** (1988) 204.
[3] M. Döring, E. Uhlig, V. I. Nefedov, I. V. Salyn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556** (1988) 213.
[4] C. Holzner, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/M., 1987.
[5] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davis, *Q. Rev. Chem. Soc.* **12** (1958) 265.
[6] D. Hollmann, *Dissertation*, Universität Frankfurt/M., 1987.
[7] K. Wincierz, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/M., 1986.
[8] H.-J. Pletsch, Privatmitteilung, Universität Frankfurt/M., 1987.
[9] K.-H. König, J. Boßlet, C. Holzner, *Chem. Ber.*, Publikation in Vorbereitung.
[10] C. Holzner, *Teil der geplanten Dissertation*, Universität Frankfurt/M.
[11] K.-H. König, H.-J. Pletsch, M. Schuster, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **325** (1986) 621.
[12] S. Petersen, *Chem. Ber.* **83** (1950) 551.
[13] S. Onishi, *Yakugaku Zasshi* **79** (1959) 559 [*Chem. Abstr.* **53** (1959) 21661i].
[14] H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Tetrahedron* **22** (1966) 1565.

[153/88]