

Struktur und Spezifität organischer Komplexbildner [*]

VON PROF. DR. ERNST BAYER

NACH ARBEITEN MIT DR. H. FIEDLER, DR. K.-L. HOCK, DR. D. OTTERBACH,
DR. G. SCHENK UND DIPLO.-CHEM. W. VOELTER

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Makromolekulare Komplexbildner mit hoher Selektivität für Ionen seltener Metalle wurden synthetisiert. Einer dieser Komplexbildner – mit der komplexbildenden Gruppierung des Glyoxal-bis-2-mercaptoanils – eignet sich zur selektiven Anreicherung von Gold aus Meerwasser, ein anderer für Uran und Kupfer. Am Beispiel des Hämocyanins wird die Anreicherung von Metall-Ionen in der Natur diskutiert. Die Selektivität der Komplexbildner kann durch die stereochemischen und Isomerie-Verhältnisse sowie durch die cyclische Konjugation bei der Chelat-Bildung beeinflußt werden. Der quasiaromatische Charakter von Chelaten wird diskutiert.

Vor mehr als drei Jahrzehnten hat *Fritz Haber* [1] einen in dieser Zeitschrift veröffentlichten Aufsatz über „Das Gold im Meerwasser“ mit den Worten beendet: „Ich habe es aufgegeben, nach dieser zweifelhaften Stecknadel in einem Heuhaufen zu suchen“. Mit diesem Satz hat der Entdecker der Ammoniak-Synthese einen Schlußstrich unter seine jahrelangen Versuche, das Gold des Meerwassers zu gewinnen, gezogen.

Das von *Haber* projektierte Verfahren scheiterte daran, daß der tatsächliche Gold-Gehalt des Meerwassers mit durchschnittlich $0,01 \gamma/l$ um mehrere Zehnerpotenzen kleiner ist als die früher angegebenen Werte. Wenngleich das wirtschaftliche Ziel nicht erreicht wurde, bewundern wir die von *Haber* und *Jaenische* seinerzeit erarbeiteten Methoden zur Ermittlung des Gold-Gehaltes der Weltmeere auch heute noch.

Selbst nach dem neu bestimmten Gold-Gehalt hat man in den Weltmeeren noch einen Vorrat von etwa 70 Millionen Tonnen Gold anzunehmen, eine – im Vergleich zur Weltjahresproduktion von 1937 (1200 Tonnen) – riesige Zahl. Aber auch bei anderen Elementen übersteigen die Vorräte im Meerwasser die der auf dem Festland registrierten Lagerstätten. So kann man abschätzen, daß im Meer etwa 7 Milliarden Tonnen Kupfer und 0,5 Milliarden Tonnen Uran enthalten sind. Aus diesen Zahlen wird der Wunsch verständlich, diese Vorräte zu mobilisieren und Verfahren zu ihrer Gewinnung zu suchen.

Während es bisher keine synthetischen Substanzen gibt, mit denen sich ein seltenes Metall aus den vielen im Meerwasser enthaltenen Elementen selektiv anreichern läßt, vermögen Organismen solche Leistungen zu vollbringen. Neben dem in der Natur häufigeren Eisen und Kupfer finden sich auch seltene Metalle wie Molybdän, Kobalt oder Vanadium in natürlich vorkommenden Chelaten.

Ein extremes Beispiel für die Metall-Anreicherung in den Organismen ist das Vanadium, welches in den Blutzellen der Tunicate *Phallusia mamillata* gegenüber dem Meerwasser auf das Millionenfache angereichert ist [2, 3].

[*] Nach Vorträgen an Hochschulen und Instituten in Deutschland und den USA.

[1] *F. Haber*, Angew. Chem. 40, 303 (1927).

[2] *H.-J. Bielig u. E. Bayer*, Liebigs Ann. Chem. 580, 135 (1953).

[3] *H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth*, Pubbl. Staz. zool. Napoli 25, 26 (1954).

Auch das Kupfer ist im Blut des Tintenfisches *Octopus vulg.* gegenüber dem Meerwasser um das Hunderttausendfache angereichert [4].

I. Spezifität natürlicher Komplexbildner

Die spezifisch angereicherten Metall-Ionen sind in der Natur alle organisch komplex gebunden. Die Hypothese, daß die organischen Komplexbildner eine Spezifität für nur ein Ion aufweisen, schien deshalb die einfachste Erklärung für die selektive Anreicherung zu sein. Bei synthetischen organischen Chelatbildnern war eine Selektivität für nur ein Metallion bisher nicht zu erzielen. In den meisten Fällen werden, außer Alkali- und Erdalkali-Ionen, nahezu alle Metall-Ionen, wenn auch mit unterschiedlicher Festigkeit, gebunden.

Erste Aufgabe war daher, zu prüfen, ob die natürlichen Komplexbildner tatsächlich eine absolute Spezifität für nur ein Ion besitzen. Meistens scheiterte diese Prüfung bisher daran, daß entweder bei der Abspaltung des Metall-Ions der Komplexbildner verändert oder zerstört wird, oder aber eine Wiedereinführung des Metall-Ions nicht möglich ist. Beispielsweise wird die komplexbildende Funktion des Hämovanadins bei der Abspaltung des Vanadiums irreversibel verändert.

Sehr gut ließ sich die Selektivität am Beispiel des Hämocyanins, des für den Sauerstoff-Transport verantwortlichen blauen Blutfarbstoffs der Mollusken, prüfen. Ohne Zerstörung der komplexbildenden Funktion lassen sich bis zu 75 % des gebundenen Kupfers entfernen und unter vollständiger Wiederherstellung der sauerstoff-bindenden Kapazität wieder einführen [5–7]. Diese Re-synthese des Hämocyanins aus Apohämocyanin gelingt mit Salzen des einwertigen Kupfers. Zweiwertiges Kupfer wird an Apohämocyanin nicht angelagert [7]. Auch andere Metall-Ionen können an Apohämocyanin nicht ohne Denaturierung des Komplexbildners koordinativ

[4] *E. Bayer*, Experientia 12, 365 (1956).

[5] *F. Kubowitz*, Biochem. Z. 299, 325 (1938).

[6] *E. Bayer*, Chimia 16, 333 (1962).

[7] *E. Bayer u. H. Fiedler*, Liebigs Ann. Chem. 653, 149 (1962).

gebunden werden [7]. Die komplexbildende Funktion ist somit für ein Metall spezifisch.

Es blieb zu klären, ob die Spezifität für ein- oder zweiwertiges Kupfer gilt. Denn die Resynthese mit einwertigem Kupfer ist kein Beweis dafür, daß im Hämocyanin und Oxyhämocyanin einwertiges Kupfer vorliegt, da spätestens bei der Sauerstoff-Anlagerung die Möglichkeit zur Oxydation des Kupfers besteht. Klotz und Mitarbeiter [8] haben sogar angenommen, daß im Oxyhämocyanin ein- und zweiwertiges Kupfer nebeneinander vorliegen.

Die klassischen magnetischen Methoden versagen, wenn man die Wertigkeit des Zentralatoms bestimmen will, da bei einem Kupfer-Gehalt von nur 0,24 % der Diamagnetismus des organischen Liganden den für Kupfer(II) zu erwartenden Paramagnetismus überdeckt. Lediglich die Temperaturunabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wies darauf hin, daß sowohl im Hämocyanin als auch im Oxyhämocyanin einwertiges Kupfer vorkommt. Den endgültigen Beweis für Kupfer(I) erbrachte die Elektronen-Resonanzabsorption [7]. Apohämocyanin ist somit ein spezifischer Komplexbildner für Kupfer(I).

Nun war zu klären, welche Gruppierungen für diese absolute Spezifität maßgebend sind. Hämocyanin aus *Octopus vulg.* hat ein Molekulargewicht von 2,7 Millionen [9] und weist elementaranalytisch die Zusammensetzung eines Proteins auf. Bei der Hydrolyse konnten nur Aminosäuren nachgewiesen werden. Somit ist im Hämocyanin keine prosthetische Gruppe, d. h. kein niedermolekularer Komplexbildner, neben dem Protein vorhanden, wie es bei allen bisher in ihrer Konstitution gesicherten natürlichen Chelaten der Fall ist. Die komplexbildende Funktion ist demnach Teil des Makromoleküls.

Als kupfer-bindend sind die Mercapto-Gruppen des im Protein peptidartig gebundenen Cysteins erkannt worden [6, 7]. Daneben dürfte das Kupfer, zumindest im sauerstoff-freien Hämocyanin, noch durch den Imidazol-Stickstoff des Histidins fixiert sein. Da weder einfache niedermolekulare Komplexbildner mit SH-Gruppen, z. B. Cystein, noch Cystein-Histidin-Peptide eine absolute Spezifität für Kupfer aufweisen, muß die sterische Anordnung dieser Gruppen im Makromolekül für die Selektivität verantwortlich sein. Mit niedermolekularen Modellen ist somit die in der Natur auftretende Selektivität nicht nachzuahmen, da neben der Sequenz der bindenden Gruppierungen sicherlich die Sekundärstruktur des Proteins eine Rolle spielt.

II. Synthetische Komplexbildner

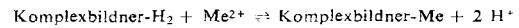
Da sich die in der Natur beobachtete selektive Anreicherung nicht direkt mit synthetischen Modellen nachahmen ließ, mußten organische Liganden gefunden werden, die durch ihren sterischen Bau oder durch besondere Bindungsverhältnisse bei der Chelatbildung zu einer Spezifität führen. Wenn man bei solchen Versuchen auch nicht erwarten darf, daß nur ein einziges Metall gebunden wird, so wäre eine Beschränkung auf

[8] I. M. Klotz u. T. A. Klotz, *Science* (Washington) 121, 477 (1955).

[9] I. B. Eriksson-Quensel u. T. Svedberg, *Biol. Bull.* 71, 498 (1936).

wenige Metalle schon ein großer Fortschritt. Bekannte Chelatbildner, wie Äthylendiamin-tetraessigsäure, 8-Hydroxychinolin, N,N'-Bis-(o-hydroxybenzyliden)-äthylendiamin oder 1,3-Diketo-Verbindungen, schieden von vornherein aus, da sie mit nahezu allen Metall-Ionen Komplexe liefern. Dies ergibt sich aus den Erfahrungen mit niedermolekularen Komplexbildnern und den vergeblichen Versuchen, durch Einbau solcher Funktionen in Ionenaustauscher deren Spezifität zu verbessern [10, 11].

Bei dem Versuch, Komplexbildner zu synthetisieren, die sich zur Anreicherung von Metall-Ionen aus Meerwasser eignen, mußte auch auf die praktische Brauchbarkeit geachtet werden. So sollte die komplexbildende Funktion in Makromoleküle eingebaut werden können, um genügend unlösliche Substanzen für das Säulenfiltrations- oder Suspensions-Verfahren zu erhalten. Des weiteren sollte sich das an den Chelatbildner gebundene Metall ohne Zerstörung des Makromoleküls reversibel herauslösen lassen, um dessen Wiederverwendung zu ermöglichen; nur bei wertvollen Metallen, z. B. Gold, dürfte auf diese Forderung verzichtet werden. Komplexbildner, aus denen bei der Bindung des Metalls Wasserstoff durch Metall-Ionen ersetzt werden, bieten sich an, denn sie sind durch Behandeln mit Säure zu regenerieren.



Die Stabilitätskonstanten sollten so liegen, daß das Metall schon durch verdünnte Säuren abgespalten wird.

Die Komplexbindung zahlreicher organischer Liganden ist eingehend studiert worden. Dabei ergaben sich für viele Chelate neue Anschauungen über die Bindungsverhältnisse, die sich für unsere praktische Zielsetzung als nützlich erwiesen und die für komplexbildende Gruppierungen zur Anreicherung von Uran, Kupfer und Gold aus Meerwasser erläutert werden sollen.

Komplexbildner aus o-Aminophenol und Glyoxal

Bei Kondensation von o-Aminophenolen und α,β -Dicarbonyl-Verbindungen entstehen Komplexbildner, z. B. Glyoxal-bis-2-hydroxyanil (1a) \rightleftharpoons (1b), welche sich besonders zur Bindung von Kupfer- und Uranyl-Ionen eignen [12–14]. In schwach saurem Medium bei Raumtemperatur werden nur Nickel-, Uranyl- und Kupfer-Ionen glatt und schnell gebunden. In schwach alkalischen Medium entstehen auch Komplexe mit Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und sogar mit Ionen der Erdalkalimetalle. Die ungewöhnliche Bevorzugung weniger Metalle bei $\text{pH} < 7$ hängt mit dem besonderen sterischen Bau und den Isomerieverhältnissen des Glyoxal-bis-2-hydroxyanils zusammen.

Bei der Kondensation von o-Aminophenol und Glyoxal wird zunächst nicht die offenkettige Schiffsche Base (1b) gebildet, sondern das isomere Bis-benzoxazolinyl (1a) [14]. In schwach alkalischem Medium lagert sich

[10] Vgl. Übersicht bei G. H. Osborn: *Synthetic Ion-Exchangers*. Chapman & Hall, London 1955, S. 43ff.

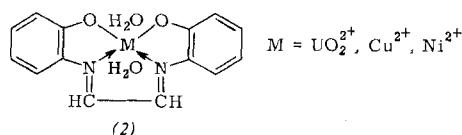
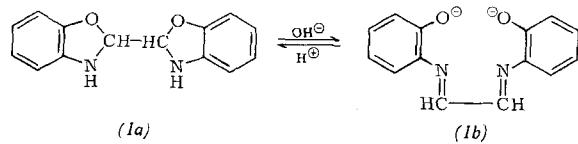
[11] F. Helferich: *Ionenaustauscher*. Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. 1, S. 38ff.

[12] E. Bayer, *Chem. Ber.* 90, 2325, 2785 (1957).

[13] E. Bayer u. H. Möllinger, *Angew. Chem.* 71, 426 (1959).

[14] E. Bayer u. G. Schenk, *Chem. Ber.* 93, 1184 (1960).

diese nicht zur Komplexbildung fähige Ringform (*1a*) in die offenkettige Form (*1b*), den eigentlichen Komplexbildner, um. Die Umlagerung kann bei den am stärksten komplex-bildenden Ionen Cu^{2+} , UO_2^{2+} und Ni^{2+} schon in saurem bis neutralem Milieu vor sich gehen. Das auch in saurem Medium spurenweise im Gleichgewicht vorhandene offenkettige Isomere wird



als Komplex (*2*) aus dem Gleichgewicht entfernt. Weniger stabile Komplexe entstehen erst in schwach alkalischerem Medium, in dem überwiegend oder ausschließlich die Schiffscche Base (*1b*) vorliegt. Im sauren pH-Bereich lassen sich die Komplexe vollständig wieder in Komplexbildner und Ligand zerlegen.

Am Kalottenmodell des Nickel(II)-Chelates des Glyoxal-bis-2-hydroxyanils (Abb. 1) fällt auf, daß sich die phenolischen Sauerstoffatome dem Metallatom nicht

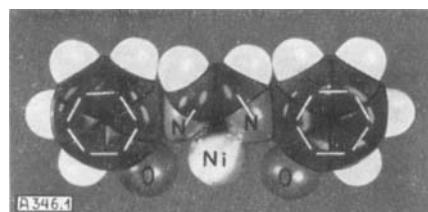
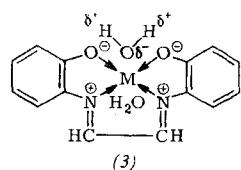


Abb. 1. Kalottenmodell des Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-nickels(II).

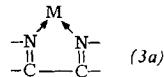
genügend nähern können. Eine kovalente Sauerstoff-Metall-Bindung ist somit ebensowenig möglich wie eine feste elektrostatische Bindung. Dagegen sind die Stickstoffatome für eine kovalente Bindung räumlich äußerst günstig angeordnet. Die Chelate wären demnach als Zwitterionen aufzufassen, für deren Stabilität die Metall-Stickstoff-Bindung ausschlaggebend ist. Für diese Zwitterionen-Struktur (*3*) spricht im übrigen auch die äußerst feste Anlagerung von 2 Mol Wasser an die fünfte und sechste Koordinationsstelle. Als Dipol wird das Wasser-Molekül nicht nur mit dem Sauerstoff am Zentralatom,



sondern zusätzlich mit dem Wasserstoff an den Phenolat-Gruppen fixiert. Aus dieser doppelten elektrostatischen Bindung erklärt sich auch die ungewöhnliche Tatsache, daß aus dem Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-kupfer-

(II) (*2*) ohne Zerstörung des Moleküls kein Wasser thermisch abgespalten werden kann. Der koordinativ sechswertige Komplex ist somit gegenüber den beim Kupfer(II)-Ion fast ausschließlich aufzutretenden [15] koordinativ vierwertigen Komplexen bevorzugt.

Für die Komplexbildung ist also die Metall-Stickstoff-Bindung maßgebend. Wenn man diese Bindung als kovalent auffaßt, so handelt es sich formal um einen heterocyclischen $\text{N}-\text{M}-\text{N}-\text{C}-\text{C}$ -Fünfring (*3a*), der nach Abb. 1, analog anderen fünfgliedrigen Heterocyclen, eben gebaut sein kann; eine cyclische Konjugation wäre dann möglich.



Die Chelate haben zahlreiche Eigenschaften, die diesem Fünfring zugeschrieben werden müssen. Dazu gehört die tiefe Farbe der Glyoxal-bis-2-hydroxyanil-Komplexe, die durch ein neues, bei den Alkalialkalien und dem freien Komplexbildner nicht vorhandenes Absorptionsmaximum zwischen 550 und 580 μm verursacht wird.

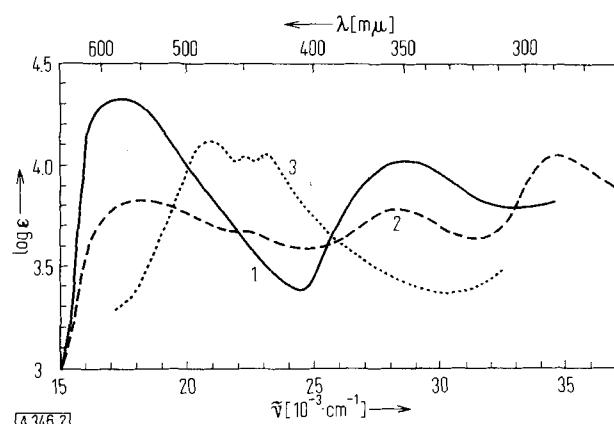
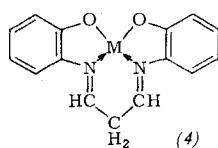


Abb. 2. Absorptionsspektren (in Methanol; bei 20 °C) von
1: Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-nickel(II);
2: Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-zink(II);
3: Malondialdehyd-bis-(2-hydroxyanil)-nickel(II).

Dieses Maximum liegt bei allen Komplexen, unabhängig vom Zentralatom, im gleichen Bereich [12]. Auch der Zink(II)-Komplex zeigt die tiefe Farbe (vgl. Abb. 2). Da im Zink(II) eine volle d-Schale vorliegt, kann die Bande zwischen 550 und 580 μm nicht auf d-Elektronen-Übergänge zurückzuführen sein. Wir werten diese Bande vielmehr als Charakteristikum des heterocyclischen Fünfringes und werden später noch Beweise hierfür vorlegen. Die höchsten Extinktionen zeigen die Komplexe des Kupfers, Urans und Nickels, da hier offenbar die cyclische Konjugation am besten ausgebildet ist. Daß diese cyclische Konjugation für die Absorption wesentlich ist und nicht das Metall-Ion oder die Metall-Stickstoff-Bindung allein, kann auch durch Vergleich der Spektren der Glyoxal-bis-2-hydroxyanil-Komplexe mit denen der Malondialdehyd-bis-2-hydroxyanil-Komplexe (*4*) gezeigt werden. Bei (*4*) ist durch die CH_2 -Gruppe und den nicht ebenen Bau keine

[15] J. Bjerrum, Chem. Reviews 46, 381 (1950).

Konjugation möglich. Entsprechend tritt hier kein neues Absorptionsmaximum auf, sondern nur eine geringe Verschiebung der schon beim Natriumsalz vorhandenen Bande (siehe Abb. 2) [16].



Eine weitere auf die cyclische Konjugation zurückgehende Eigenschaft ist das chemische und spektroskopische Verhalten der C=N-Doppelbindung. Schiffssche Basen lassen sich normalerweise glatt mit Pd/Aktivkohle zu sekundären Aminen hydrieren. In Ausnahmen führt die Hydrierung sogar unter Spaltung der C=N-Bindung zu den Aminen und Kohlenwasserstoffen. Diese Spaltung tritt besonders leicht bei Schiffsschen Basen mit der o-Aminophenol-Komponente ein (wo-durch ein sehr schonender Weg zur Reduktion von Carbonyl-Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen eröffnet wird) [17]. Das Natriumsalz von (1b) wird an beiden C=N-Bindungen glatt zum sekundären Amin hydriert.

Bei den stabilen Cu-, Ni- und UO₂-Komplexen des Glyoxal-bis-2-hydroxyanils konnte keine Hydrierung beobachtet werden. Die anderen Metallkomplexe werden, wenn auch langsamer als das Natriumsalz, katalytisch mit Pd/Aktivkohle hydriert. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit jedoch auch hier mit zunehmender Stabilität der Komplexe ab. Diese Versuche zeigen, daß die C=N-Doppelbindung in den stabilen Komplexen des Glyoxal-bis-2-hydroxyanils nicht mehr die normale Reaktivität hat.

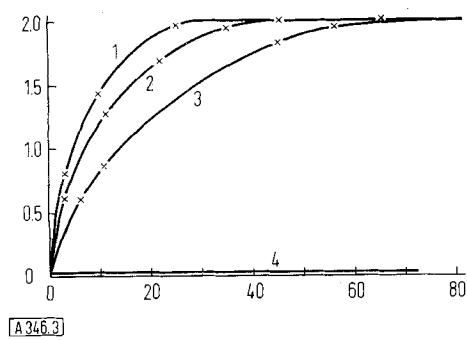


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Hydrierung von Glyoxal-bis-2-hydroxyanil-Komplexen (Pd/Aktivkohle-Katalysator bei 20°C).

1: Dinatrium-Salz; 2: Cadmium(II)-Komplex;
3: Cobalt(II)-Komplex; 4: Nickel(II)-Komplex.

Die Komplexe des Malondialdehyd-bis-2-hydroxyanils (4) hingegen lassen sich genau wie der freie Komplexbildner hydrieren.

Gerade hinsichtlich der Hydrierbarkeit verhält sich die C=N-Doppelbindung des Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-nickels(II) wie die eines quasiaromatischen Heterocyclus. Die unterschiedliche Hydrierbarkeit ermöglicht übrigens auch eine quantitative Bestimmung von Nickel neben Kobalt. Man bildet

[16] E. Bayer in K. Issleib: Anomalien bei Ionenaustausch-Vorgängen. Akademie-Verlag, Berlin 1962, S. 305ff.

[17] G. Schenk, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

dazu die tieffarbigen Komplexe (3), mißt die Gesamtextinktion und hydriert mit Pd/Aktivkohle selektiv den Kobalt-Komplex. Da die Kobalt-Verbindung des entstehenden sekundären Amins farblos ist, läßt sich durch eine Extinktionsmessung (bei 556 m μ) nach der Hydrierung der Nickel-Gehalt bestimmen. Der Abzug dieser Extinktion von der zuvor gemessenen Gesamtextinktion ergibt die der Kobalt-Verbindung zukommende Absorption.

Die nach der Chelatbildung veränderte Reaktivität der C=N-Doppelbindung kann durch einen gewissen C=N-Einfachbindungs-Charakter erklärt werden, wie dies bei cyclischer Konjugation auch anzunehmen wäre. Tatsächlich läßt sich auch in den Infrarot-Spektren eine solche Verschiebung der C=N-Banden erkennen; wiederum ist bei den stabilen Komplexen die Verschiebung am stärksten (Tabelle 1). Auch für die IR-Banden

Tabelle 1. IR-Bande der C=N-Doppelbindung verschiedener Komplexe des Glyoxal-bis-2-hydroxyanils und Malondialdehyd-bis-2-hydroxyanils.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]
GBHA-Na ₂ [a]	1635
GBHA-Cd(II)	1550
GBHA-Co(II)	1550
GBHA-Ni(II)	1540
GBHA-Cu(II)	1535
GBHA-U(VI)O ₂	1515
MBHA-H ₂ [b]	1618
MBHA-Ni(II)	1615

[a] GBHA = zweiwertiges Anion des Glyoxal-bis-2-hydroxyanils [siehe (1b)].

[b] MBHA = zweiwertiges Anion des Malondialdehyd-bis-2-hydroxyanils [vgl. (4)].

läßt sich zeigen, daß die cyclische Konjugation eine unerlässliche Voraussetzung für die Verschiebung ist, da nur bei den Komplexen des Malondialdehyd-bis-2-hydroxyanils die C=N-Bande im üblichen Bereich liegt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Die erwähnten Eigenschaften haben uns zu der Arbeitshypothese geführt, daß der heterocyclische N-M-N-C-C-Fünfring (3a) nicht nur eine formale Ähnlichkeit mit den quasiaromatischen Fünfring-Heterocyclen wie Pyrrol, Thiophen usw. habe, sondern ein nichtbenzoides, nichtklassisches, aromatisches System darstelle.

III. Quasiaromatische Fünfring-Metall-Chelate

Da die Glyoxal-bis-2-hydroxyanil-Komplexe verhältnismäßig komplizierte Moleküle sind, können die angeführten Eigenschaften nicht mit absoluter Sicherheit auf die Teilstruktur des N-M-N-C-C-Fünfringes (3a) allein zurückgeführt werden. Um die Hypothese vom quasiaromatischen Charakter dieser Chelate zu untermauern, mußten einfachere Komplexe untersucht werden.

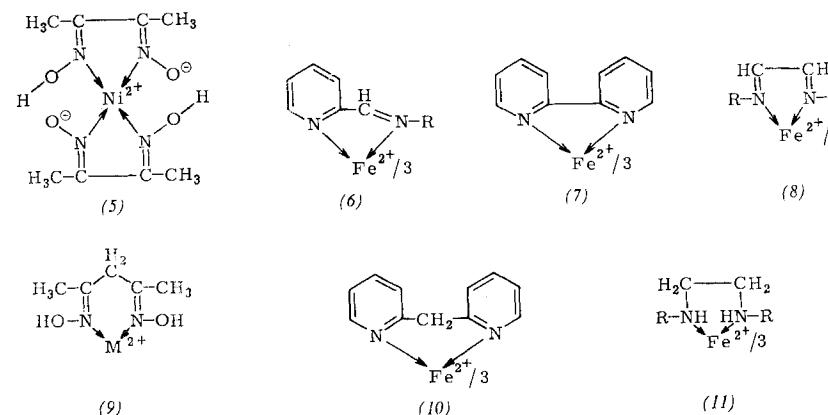
Wenn man die bekannten Komplexbildner überprüft, bemerkt man, daß sich sehr viele von analytischen Reaktionen als spezifisch bekannte Komplexe auf einen solchen Fünfring zurückführen lassen. Hierher gehören der rote Nickel-diacyldioxim-Komplex (5) und die roten Eisen(II)-Komplexe der Pyridin-2-aldimine (6), des α,α' -Dipyridyls (7) sowie der 1,2-Diketimine und Glyoxal-diimine (8).

Die besondere Stabilität dieser Chelate, das spezifische Metall-Bindungsvermögen und die außerordentlich tiefen Farben sind seit langem ungelöste Rätsel der Komplex-Chemie und würden durch die Existenz eines cyclisch konjuguierten Ringes zunächst qualitativ gedeutet.

Die tiefe Farbe, die große Stabilität und die Spezifität verschwinden, wenn die Strukturen (5) bis (8) so abge-

stellbare tiefrote Tri-(glyoxal-bis-N-methylimin)-eisen(II)-jodid [(8)] mit $R=CH_3$ [19] an. In diesem Komplex sind außer dem Fünfring keine resonanzfähigen Gruppen mehr enthalten.

Bemerkenswert ist die große Stabilität von (8). Auch hier kann – wie beim Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-nickel(II) – die $C=N$ -Bindung nicht hydriert werden.



wandelt werden, daß keine cyclische Konjugation mehr möglich ist. So sind die Komplexe des zu (8) analogen, vom Äthylendiamin abgeleiteten gesättigten Ringsystems farblos und vergleichsweise weniger stabil. Auch wenn durch Einschieben einer Methylengruppe die Konjugation unterbrochen wird, nehmen Farbe und

Oxidationsmittel greifen den Komplex ebenfalls nur unter drastischen Bedingungen an. So wird z. B. das Chelat durch Brom nicht oxydiert, auch sein zweiwertiges Eisen nicht. Die Eigenschaften des zweiwertigen Eisens sind in diesem Ring so maskiert, daß es beispielsweise ohne Zerstörung des Komplexes nicht gelingt, zum dreiwertigen Eisen zu oxydieren. Auch verdünnte Mineralsäuren zerstören den Komplex nicht. Diese Eigenschaften sind um so bemerkenswerter, weil der metall-freie Ligand nicht hergestellt werden kann – ein instruktives Beispiel für die Stabilisierung durch Chelatbildung.

Im IR-Spektrum von (8) finden wir wieder die Verschiebung der $C=N$ -Doppelbindungs-Bande nach längeren Wellen. Überraschend ist die Lichtabsorption (vgl. Abb. 4): Die längstwellige Bande liegt bei $550 \text{ m}\mu$, also im gleichen Bereich wie die Bande der Glyoxal-bis-2-hydroxyanil-Komplexe, die wir dem $N-M-N-C-C$ -Fünfring zugeschrieben haben. Beim Tri-(glyoxal-bis-N-methylimin)-eisen(II)-jodid kann kein Zweifel mehr bestehen, daß diese Bande dem Fünfring zugeordnet werden muß.

Nun ist schon lange bekannt, daß alicyclische Schiffsche Basen wesentlich stabiler sind als rein aliphatische. Bei unseren Synthesen in der Pyrrolin-Reihe [20] haben wir daher alicyclische Schiffsche Basen hergestellt, darunter auch das α,α' -Dipyrrrolinyl (12):

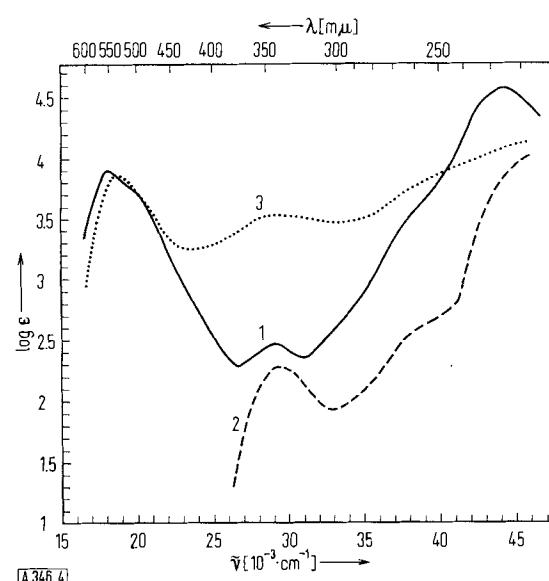
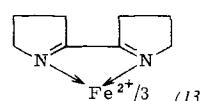
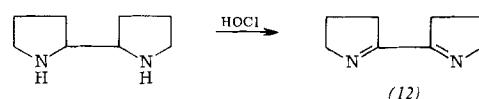


Abb. 4. Absorptionsspektren (in Methanol; bei 20°C) von
1: Tri-(glyoxal-bis-N-methylimin)-eisen(II)-jodid (8);
2: α,α' -Dipyrrrolinyl (12);
3: Tri-(α,α' -dipyrrrolinyl)-eisen(II)-chlorid (13).

Stabilität ab. Im Gegensatz zu dem tieffarbigen Nickel-diacyldioxim (5) und dem α,α' -Dipyridyl-Eisen-Komplex (7) sind die entsprechenden Chelate des Acetyl-aceton-dioxims (9) und des Dipyridylmethans (10) wenig stabil [18].

Für vergleichende Untersuchungen bietet sich das aus Glyoxal, Methylamin und Eisen(II)-Salzen leicht dar-

[18] K. L. Hock, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1962.



Wie erwartet, bildet (12) rote Eisen(II)-Komplexe (13) mit einer zu (8) analogen Lichtabsorption. Aus dem

[19] P. Krumholz, J. Amer. chem. Soc. 75, 2163 (1953).

[20] D. Otterbach, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1963.

Vergleich der Spektren von Komplexbildner und Eisen(II)-Komplex (Abb. 4) geht hervor, wie mit der Komplexbildung das neue Maximum bei $560 \text{ m}\mu$ auftritt. Die C=N-Doppelbindungs-Bande im IR-Spektrum wird auch hier verschoben (Abb. 5).

Wir haben bisher angenommen, daß auch der Tri-(α,α' -dipyridyl)-eisen(II)-Komplex (7) zu diesen quasiaromatischen Chelaten gezählt werden kann. Dies würde

Phenanthrolin-Komplex ($E_o = +1,14 \text{ V}$) aber in umgekehrter Richtung verschoben ist. Nur beim Phenanthrolin-Komplex, und analoges gilt für die Dipyridyl-Verbindung, tritt somit eine Stabilisierung des Eisens(II) ein.

Diese Oxydationsbeständigkeit kann man zwanglos deuten, wenn man die Bildung cyclisch konjugierter, quasiaromatischer Ringe in Betracht zieht und annimmt, daß in jedem Fünfring ein π -Elektronen-Sextett vorhanden sei. Vier Elektronen je Ring werden von den beiden C=N-Doppelbindungen beigesteuert. Die fehlenden beiden Elektronen können

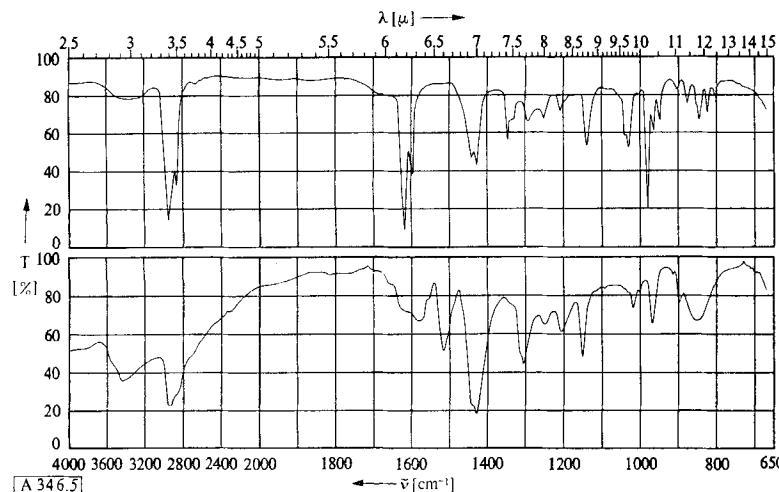
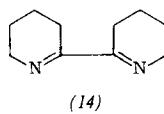


Abb. 5. IR-Spektren von (a) α,α' -Dipyrrolinyl (12) und (b) dessen Eisen(II)-Komplex (13) (in KBr).

bedeuten, daß zwei Doppelbindungen pro Pyridinkern für die Komplexbildung überflüssig sind.

Ein α,α' -Dipiperideinyl (14) sollte demnach Eisen(II)-Komplexe mit gleichen Eigenschaften bilden. Auf dem für Dipyrrolinyl angegebenen Weg ist die Synthese des α,α' -Dipiperideinyls (14) gelungen, das die erwarteten

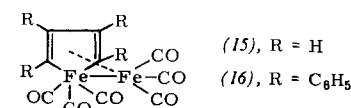


roten Eisen(II)-Komplexe liefert [18]. Damit ist ein enger genetischer Zusammenhang zwischen den beschriebenen Komplexen und den Eisen-Chelaten des α,α' -Dipyridyls und Phenanthrolins erwiesen. All diese Verbindungen zeigen, neben dem charakteristischen Absorptionsmaximum, im IR-Spektrum die Verschiebung der C=N-Bande nach längeren Wellen, entsprechend einem zwischen Einfach- und Doppelbindung liegenden Bindungscharakter. Außerdem ist die Reaktivität der C=N-Bindung gegenüber einer Reduktion vermindert und das Eisen(II)-Chelat kann nicht zu einem Eisen(III)-Chelat oxydiert werden.

Diese Stabilisierung zweiwertigen Eisens ist schon länger vom Tri-(α,α' -dipyridyl)-, den Phenanthrolin- und den Pyridinaldimin-eisen(II)-Komplexen bekannt. Man hatte diese Stabilisierung auf das altbekannte Konzept einer abgeschlossenen Krypton-Schale zurückgeführt. Auf die Fragwürdigkeit dieser Erklärung ist schon *Bezier* [21] gestoßen, der feststellte, daß das Redoxpotential für den ebenfalls diamagnetischen Hexacyano-eisen(II)-Komplex ($E_o = +0,36 \text{ V}$) gegenüber Eisen(II)-Salzen ($E_o = +0,771 \text{ V}$) in erwarteter, beim

nur vom Metall-Ion geliefert werden. Da Eisen(II) insgesamt sechs d-Elektronen aufweist, reichen diese gerade aus zur Bildung der drei π -Elektronen-Sextette in den drei Fünfringen des Tri-(α,α' -dipyridyl)-eisen(II)-chlorids oder der Glyoxalimin-eisen(II)-Komplexe. Im Eisen(III) sind nur noch fünf d-Elektronen verfügbar, so daß sich nicht mehr alle Ringe „aromatisieren“ können. Die Stabilität eines solchen „nicht-aromatischen“ Komplexes sollte zwangsläufig geringer sein; dies entspricht den experimentellen Beobachtungen. Auch die Beobachtung, daß bevorzugt drei Liganden angelagert werden und keine Zwischenstufen mit zwei oder einem Liganden zu isolieren sind, sowie die Stabilisierung niedriger Wertigkeitsstufen von Metallionen, die mit zweiwertigem Eisen isoelektronisch sind [22], sind so zu erklären.

Es ist nun nicht einzusehen, warum ein quasiaromatisches Fünfring-System nur auf die N-M-N-C-C-Struktur [vgl. (3a)] beschränkt sein soll. Prinzipiell sollten sich die Stickstoffatome durch Kohlenstoffatome ersetzen lassen, so daß nur ein Metallatom im Heteroring enthalten wäre. Quasiaromatische C-C-Fe-C-C-Fünfringe würden – in Analogie zu den Azolen – als Ferrole bezeichnet werden. *Hübel* und Mitarbeiter [23]



sowie *Stone* und Mitarbeiter [24] haben durch Behandeln von Acetylenen und Thiophen mit Tri-eisen-dodecacarbonyl Verbindungen erhalten, denen die Konstitution (15) und (16) zugeordnet worden ist. Danach

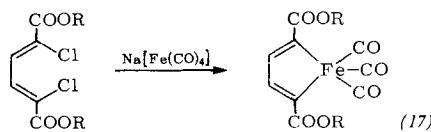
[22] S. Herzog, Z. anorg. allg. Chem. 294, 155 (1959).

[23] W. Hübel u. E. Weiss, Chem. and Ind. 1959, 703; W. Hübel u. E. H. Braye, J. inorg. nuclear Chem. 10, 250 (1959).

[24] F. G. A. Stone, H. D. Kaesz u. R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 82, 4749 (1960).

[21] H. Bezier, J. chem. Physics 41, 100 (1944).

würde es sich um π -Aromaten-Komplexe mit dem quasiaromatischen Ferrol-System handeln. Durch Umsetzen von 2,5-Dichlor-muconsäureester mit Natrium-eisencarbonyl haben wir das Ferrol-System – ohne die zusätzliche Tricarbonyleisen-Gruppierung in (15) und (16) – hergestellt (17) [25].

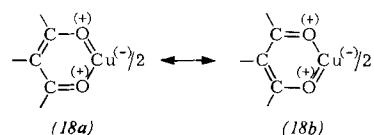


In (17) sind lediglich noch Carbonyl-Gruppen koordinativ am Eisen angelagert. Kernresonanz-Untersuchungen zeigen die Signale der β -ständigen Protonen in dem für heterocyclisch gebundene Protonen üblichen Bereich.

Bei (17) liegt, nach spektroskopischem Vergleich mit Cyclobutadien-Komplexen [26, 27], kein Cyclobutadien-System vor. (17) ist somit eine Brücke zwischen metallorganischen Verbindungen, Chelaten und quasiaromatischen Heterocyclen.

Analog dem Ferrol dürften auch andere Metall-Ionen mit teilweise gefüllten d-Elektronenschalen aus der ersten Langperiode solche Fünfringe liefern. Ähnliche Komplexe mit Metallen der zweiten und dritten Langperiode sollten nach Modellen nicht mehr eben sein, und eine cyclische Konjugation sollte deshalb vermindert oder unmöglich sein.

Ein aromaten-ähnliches Verhalten sollte auch bei Sechsring-Chelaten möglich sein. Schon *Calvin* und Mitarbeiter [28] haben bei den Acetylacetonaten quasiaromatische Ringe postuliert und die mesomeren Grenzstrukturen (18a) \leftrightarrow (18b) zur Diskussion gestellt:



Colman und Mitarbeiter [29] haben in neuerer Zeit diese Anschauungen durch die elektrophile Substitution von Acetylacetonaten bestätigen können. Beispielsweise kann der Chrom-Komplex des Acetylacetons (19) leicht halogeniert und nitriert werden [29–31]. Die Nitro-Verbindung (20a) läßt sich sogar katalytisch zu einem Aminoacetylacetonat-Chelat hydrieren [32, 33]. *Colman* und *Yamada* [33] haben kürzlich gezeigt, daß man die

[25] E. Bayer, H. Brune u. K. L. Hock, Angew. Chem. 74, 872 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 552 (1962).

[26] R. Criegee u. G. Schröder, Angew. Chem. 71, 70 (1959).

[27] R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).

[28] R. E. Martell u. M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds. Prentice Hall, New York 1953, S. 160ff.

[29] J. P. Colman, R. A. Moss, H. Maltz u. C. Heindel, J. Amer. chem. Soc. 83, 531 (1961).

[30] H. Reihlen, R. Illig u. R. Wittig, Chem. Ber. 58, 12 (1925).

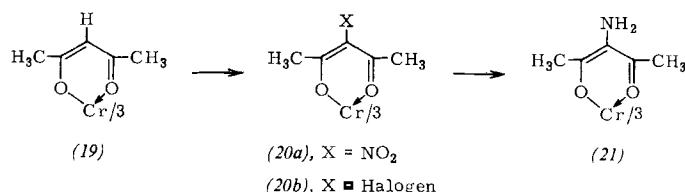
[31] L. Djidjeric, J. Lewis u. R. S. Nyholm, Chem. and Ind. 1959, 122.

[32] K. L. Hock, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1960; vgl. auch Angew. Chem. 73, 533 (1961).

[33] J. P. Colman u. M. Yamada, Chem. and Ind. 1963, 692.

Aminogruppe sogar diazotieren kann unter Ausbildung eines stabilen Diazoniumsalzes.

Da auch Beryllium-acetylacetone die für den Chrom-Komplex angegebenen Eigenschaften aufweisen, dürften d-Elektronen der Metall-Ionen für den quasiaromatischen Sechsring nicht notwendig sein. Eine Spezifität, die an eine be-

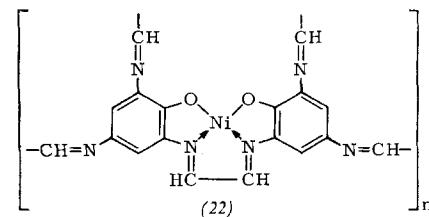


stimmte Elektronenzahl des Metall-Ions geknüpft wäre, ist deshalb hier nicht zu erwarten. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, daß Acetylacetone mit allen Metall-Ionen Komplexe liefert; schon die Natrium-Verbindung ist als Komplex aufzufassen.

IV. Anreicherung von Kupfer und Uran aus Meerwasser

Wir wollen nun zur praktischen Anwendung von Komplexbildnern bei der selektiven Anreicherung von Metall-Ionen zurückkehren. Nach dem Vorangegangenen sind Komplexbildner, die mit Metall-Ionen Chelat-Ringe wie in (3a) ergeben, besonders vielversprechend. Die Glyoxal-bis-2-hydroxyanil-Funktion läßt sich nun in Makromoleküle einbauen, wenn man Di- und Triaminophenole mit Glyoxal kondensiert.

Von den niedermolekularen Modellsubstanzen zu makromolekularen Komplexbildnern, die chemisch und mechanisch befriedigend stabil sind, führte ein mühevoller Weg. Die Polykondensation wird in schwach alkalischem Medium bei mehrfachem Glyoxal-Überschuß ausgeführt [34]. Für hohe Beladungskapazitäten hat sich die Kondensation in Gegenwart von Nickel-Salzen bewährt, wobei der polymere Nickel-Komplex (22) mit geschützten komplexbildenden Funktionen entsteht.



Das Nickel läßt sich mit Salzsäure (pH = 1 bis 1,5) eluieren. Diese makromolekularen Komplexbildner werden mit Korngrößen von 0,2 bis 0,8 mm im Säulen- oder Suspensions-Verfahren benutzt. Die Substanzen [13] sind zur selektiven Bindung von Uran und Kupfer geeignet und vermögen bis zu 5 Gew.-% Cu und 20 Gew.-% U zu binden. Gebundene Metall-Ionen lassen sich mit verdünnter Salzsäure (pH = 1 bis 2) ohne Zerstörung des oft regenerierbaren Komplexbildners eluieren.

Trotz ermutigender Ergebnisse an konzentrierten Lösungen waren wir nicht sicher, ob unsere Substanzen das im Meerwasser extrem verdünnte Uran und Kupfer anreichern würden. Es war nicht bekannt, ob das Meer-

[34] DBP. 1102397 (28. Sept. 1961), Erf.: E. Bayer.

wasser ($\text{pH} \approx 7$) Uran und Kupfer kolloidal, als echt gelöste Komplexverbindung oder gar in Mikroorganismen gespeichert enthalten würde. Im Wasser des Golfs von Neapel wurden dann 4,5 bis 5,0 $\mu\text{g/l}$ gelöstes Kupfer und 0,5 $\mu\text{g/l}$ gelöstes Uran bestimmt [35]. Es war nun sehr einfach, das Kupfer und Uran in Ausbeuten bis zu 100 % anzureichern [35]. Hierzu läßt man das Meerwasser durch Säulen mit makromolekularem Komplexbildner bei einer Geschwindigkeit von 1,5 $\text{l/cm}^2\text{h}$ fließen. Damit sind unseres Wissens zum erstenmal mit einem einfachen Verfahren seltener Metalle aus Meerwasser angereichert worden.

V. Zur Anreicherung von Gold

Wenn man beim Glyoxal-bis-2-hydroxyanil die beiden Hydroxyl-Gruppen durch Mercapto-Gruppen ersetzt, kommt man zu einem Komplexbildner, bei dem eine kovalente Koordination des Schwefels an die Metall-Ionen denkbar ist. Nach dem Kalottenmodell (Abb. 6) sind, auf Grund des größeren Atomvolumens des Schwefels, neben Stickstoff-Metall-Bindungen auch kovalente

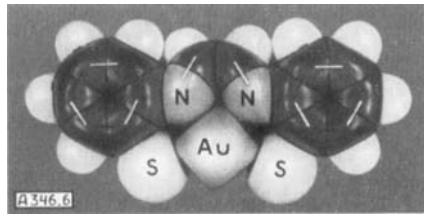
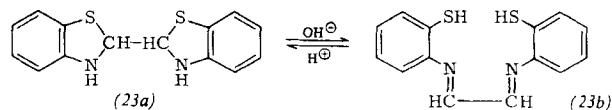


Abb. 6. Kalottenmodell des Glyoxal-bis-(2-mercaptoanil)-gold(III)-Komplexes.

Schwefel-Metall-Bindungen sterisch möglich. Besonders bei Metallen mit größerem Ionenradius, z. B. den Elementen der Nebengruppen der 2. und 3. Langperiode, sollte die Überlappung der Elektronenbahnen des Schwefels und der Metalle äußerst günstig sein. Daher und wegen der schon länger bekannten bevorzugten Koordination schwefelhaltiger Liganden an Metalle der

[35] E. Bayer u. H. Fiedler, Angew. Chem. 72, 921 (1960).

1. und 2. Nebengruppe war für das Glyoxal-bis-2-mercaptoanil (23a) \rightleftharpoons (23b) eine Spezifität für Silber-, Gold- und Quecksilber-Ionen vorauszusagen.



Bei der Kondensation von Amino-thiophenol und Glyoxal fällt zunächst Bis-benzthiazolinyl (23a) an, welches sich mit Alkalien zum oxydablen Glyoxal-bis-2-mercaptoanil (23b) umlagert [36]. Mit Gold(III)-Salzen, Quecksilber(II)-Salzen und Silbersalzen bilden sich bei $\text{pH} > 1$ tiefrote bis violette Komplexe, während andere Metall-Komplexe nur in schwach alkalischem Milieu entstehen. Für die praktische Anwendung scheint besonders günstig, daß durch die tautomere Ringform (23a) eine Oxydation der SH-Gruppen des Komplexbildners vor der Bindung der Metall-Ionen ausgeschlossen wird.

Der Einbau der komplexbildenden Glyoxal-bis-2-mercaptoanil-Gruppierung in makromolekulare Komplexbildner sollte, nach der Selektivität des niedermolekularen Modells zu schließen, zu Substanzen führen, die imstande sind, die von *Haber* vergeblich gesuchte „Stecknadel im Heuhaufen“ zu finden und Gold aus Meerwasser anzureichern. Durch Polykondensation von Di- und Triaminothiophenolen mit Glyoxal werden Makromoleküle erhalten, mit denen Gold aus verdünnten Lösungen, ohne Störung durch andere Metalle, spezifisch angereichert werden kann.

Aus dem Wasser des Golfs von Neapel konnten 1,4 γ /100 l Gold gewonnen werden; das entspricht genau dem analytisch bestimmten Gold-Gehalt.

Für die Förderung unserer Untersuchungen danken wir herzlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und der Badischen Anilin- und Soda-fabrik.

Eingegangen am 23. September 1963 [A 346]

[36] E. Bayer, Angew. Chem. 73, 659 (1961).