

REACCIONABILIDAD DE LA FENILGUANIDILTIOUREA FRENTE A
CACIONES INORGANICOS

por

F. CAPITAN y F. SALINAS

Ars Pharm. XI, 455 (1970).

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) dimos cuenta de la reaccionabilidad frente a 47 iones inorgánicos de dos compuestos orgánicos: fenilbiguanida (fenilguanilguanidina) y fenilguanidilurea (fenilcarbamilguanidina), cuyo comportamiento resultó ser bastante selectivo, pues sólo reaccionan, si el medio es básico, con 3 de los cationes ensayados.

Con anterioridad, en un trabajo publicado por uno de nosotros (2) habíamos estudiado y comparado entre si el comportamiento como reactivos Analíticos de la guanidilurea (diciandiamidina) y de la guanidiltiurea (tiodiciandiamidina). Llegamos a la conclusión de que este último compuesto reacciona con de los 44 cationes ensayados, y la guanidilurea con 6, pero mientras que la sensibilidad de esta última es muy baja —en ningún caso la concentración límite es mayor de 1:25.000—, la de la Guanidiltiurea es muy superior —en general mayor de 1:15⁵, e incluso, como en el caso del Ni(II), de 1:5'10⁵, operando en frío.

En el presente trabajo se resumen los resultados obtenidos al ensayar la fenilguanidiltiurea (feniltiocarbamilguanidina) —tema acerca del cual no existen antecedentes bibliográficos— frente a 47 iones inorgánicos con objeto de comparar su acción con la de los reactivos anteriormente citados.

1.—PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION

1.1.—*Disoluciones de iones.*

Se prepararon 47 disoluciones conteniendo los iones que figuran en la tabla N.º 1 —en la que aparecen agrupados según la ordenación Analítica Clásica— con un contenido de un gramo de ión por litro de disolución.

1.2.—*Disolución de fenilguanidiltiurea.*

Contenía 0'5 gramos/litro de fenilguanidiltiurea en NaOH 0'2 N.

1.3.—Obtención de la fenilguanidiltiurea.

Hemos seguido el método propuesto por Bamberger (6) consistente, en esencia, en tratar dos partes de carbonato de guanidina con tres partes de isotiocianato de fenilo a 100° C., con lo que se obtiene un producto de color amarillo.

La fenilguanidiltiurea pura, en escamas blancas y brillantes, de punto de fusión 174-175°C., la hemos conseguido por extracción de ese producto amarillo con alcohol y cristalización repetida de la disolución alcohólica.

1.4.—Establecimiento de la reaccionabilidad de la fenilguanidiltiurea y determinación de las sensibilidades.

Se realizó, siguiendo la técnica de Benedetti-Pichtler, tomando, en tubo de ensayo, 2 cc. de la disolución conteniendo el ión a ensayar (1 gr./l.) y agregándole 5 gotas de la disolución de guanidiltiurea, alcalinizando después ligeramente con NaOH 0'1 N. Es absolutamente necesario que el medio sea alcalino pues en caso contrario no se observa reacción alguna.

Los iones ensayados son los contenidos en la Tabla núm. 1 y los resultados obtenidos aparecen agrupados en la Tabla núm. 2.

Las sensibilidades de las correspondientes reacciones se determinaron de igual manera, pero ensayando sobre disoluciones cada vez más diluidas hasta alcanzar la máxima dilución a la que todavía se observa reacción.

TABLA N.º 1

Grupo	Cationes ensayados
1.º	Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II), Tl(I)
2.º A	Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), Pd(II)
2.º B	As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV), Au(III), Pt(IV) Se(IV), Te(IV), Mo(VI), Rh(VI) W(V), Ge(IV)
3.º A	Fe (II), Fe(III), Cr(III), Al(III) Be(II), Ce(IV), La(III), Th(IV) Ti(IV), UO ₂ (II), V(V), Zr(IV), Ga(III)
3.º B	Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II)
4.º	Ca(II), Sr(II), Ba(II)
5.º	Li(I), Na(I), K(I), Mg(II)

TABLA N.º 2

Catión	pp. en frío	pp. en caliente	Sensibilidad en frío	Sensibilidad en caliente
Ag(I)	amarillo → negro	negro	1:100.000	1:200.000
Pb(II)	blanco → pardo	negro	1: 50.000	1:250.000
Hg(II)	amarillo → negro	negro	1: 50.000	1:150.000
Tl(II)	blanco → negro	negro	1: 20.000	1: 50.000
Hg(II)	negro	negro	1:100.000	1:150.000
Bi(III)	blanco → pardo	negro	1: 50.000	1:250.000
Cu(II)	pardo	pardo	1:250.000	1:500.000
Cd(II)	amarillo	amarillo	1:100.000	1:250.000
Pd(II)	amarillo- marrón	negro	1:100.000	1:500.000
Au(III)	amarillo	amarillo- marrón	1: 20.000	1: 50.000
Pt(IV)	amarillo	amarillo	1: 30.000	1: 50.000
Ni(II)	amarillo- anaranjado	amarillo- anaranjado	1:200.000	1:300.000
Co(II)	marrón	marrón	1:100.000	1:200.000

En la citada Tabla N.º 2 se indican estas sensibilidades, expresadas en concentraciones límite.

1.5.—Naturaleza de los productos de reacción.

En la Tabla N.º 2 puede observarse como, en muchos casos, el aspecto de los precipitados varía con el tiempo operando en frío y más rápidamente operando en caliente, y como el último producto de reacción es, en todos los casos, el mismo, en aspecto, que el obtenido cuando se opera en caliente.

En los apartados siguientes se indica la naturaleza de estos últimos productos de reacción, que hemos establecido por análisis de los mismos.

a) Producto de reacción con Ag(I) .

Inicialmente se obtiene un precipitado amarillo que pasa rápidamente a negro aun operando en frío. Es de SAg_2 .

b) Producto de reacción con Pb(II) .

El precipitado blanco inicial se va oscureciendo hasta llegar a pardo-negro, operando en frío. En caliente la aparición del precipitado negro es casi inmediata. Tal precipitado negro es de SPb .

c) Producto de reacción con $\text{Hg}_2(\text{II})$.

En frío se obtiene un precipitado amarillo que pasa rápidamente a negro. Se trata de una mezcla de SHg y Hg .

d) Producto de reacción con Tl(I) .

El precipitado negro que se obtiene inmediatamente, operando en frío o en caliente, está constituido por STl_2 .

e) Producto de reacción con Hg(II) .

El precipitado obtenido es inicialmente verde sucio y pasa rápidamente a negro operando en frío o en caliente. Se trata de SHg .

f) Producto de reacción con Cu(II)

Inmediatamente después de agregar la disolución de reactivo se obtiene un precipitado pardo-negro, tanto operando en frío como en caliente. Es de SCu .

g) Producto de reacción con Cd(II) .

El precipitado amarillo que se obtiene al agregar el reactivo, en frío o en caliente, es de SCd .

h) Producto de reacción con Pd(II) .

Inicialmente se forma un precipitado amarillo-marrón que pasa a negro más rápidamente en caliente que en frío.

Reacciones con Ni(II) y Co(II) .

Muestran alguna diferencia con las anteriormente indicadas, pues con estos cationes sólo se observa reacción con la fenilguanidiltiourea cuando el pH es ligeramente alcalino (entre 8 y 10). Si el medio es más básico el precipitado que aparece es el del Hidróxido correspondiente.

Ambos precipitados son solubles, o no precipitan, en presencia de sales amónicas.

i) Producto de reacción con Ni(II).

Tanto en frío como en caliente se forma un precipitado amarillo anaranjado que es indudablemente un complejo, cuya fórmula bruta, determinada por análisis elemental, es la siguiente:

Desecado sobre P_2O_5 : $(C_8H_9N_4S)_2 Ni \cdot 2H_2O$

[Composición centesimal hallada: N = 23'62; S = 13'23; Ni = 12'10 (promedio de tres determinaciones). Composición centesimal teórica: N = 23'57; S = 13'31; Ni = 12'20].

Desecado a 140-150°C.: $(C_8H_9N_4S)_2 Ni$.

[Composición centesimal hallada: N = 25'20; S = 14'26; Ni = 12'96 (promedio de tres determinaciones). Composición centesimal teórica: N = 25'18; S = 14'39; Ni = 13'19].

j) Producto de reacción con Co(II).

Operando en frío o en caliente se origina un precipitado de color marrón al que el análisis elemental, cuyos resultados damos a continuación, permite asignar la fórmula bruta:

Desecado sobre P_2O_5 : $(C_8H_9N_4S)_2 Co \cdot 2H_2O$.

[composición centesimal hallada: N = 23'35; S = 13'26; Co = 12'10 (promedio de tres determinaciones).

Composición centesimal teórica: N = 23'28; S = 13'30; Co = 12'22].

Desecado a 140-150° C.: $(C_8H_9N_4S)_2 Co$

[Composición centesimal hallada: N = 25'24; S = 14'31; Co = 13'11 (promedio de tres determinaciones).

Composición centesimal teórica: N = 25'16; S = 14'37; Co = 13'25].

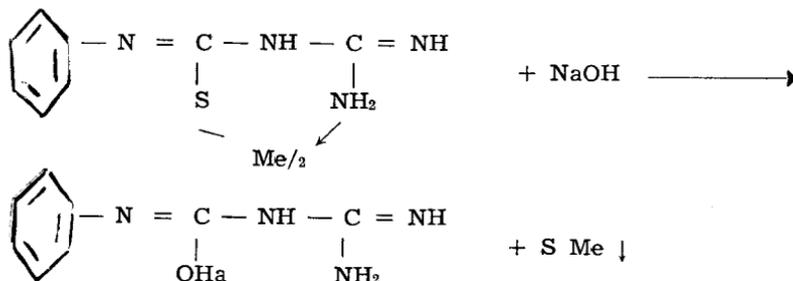
Los métodos empleados en el análisis elemental de estos compuestos fueron: N, por el método de Kjeldahl; S, por pesada como SO_4Ba , previa oxidación con Br_2 ; Ni, por pesada del complejo con dimetilgloxima, previa mineralización; Co, por valoración bromatométrica, previa mineralización y precipitación del oxinato de cobalto.

1.6.—*Discusión*

Teniendo en cuenta los datos anteriores y muy especialmente: 1) La necesidad de que el medio en que actúe el reactivo sea alcalino, pues en medios neutro o ácido no se produce reacción con ninguno de los iones ensayados. 2) La formación inmediata de productos insolubles, que de por sí lentamente, o por calefacción rápidamente, se transforman en sulfuros, dato, el primero, que se observa también en los reactivos guanidilurea (5), fenilguanidilurea (1) y guanidiltiurea (5), mientras que el segundo solo es común con este último compuesto, creemos —y se hallan en el curso experiencias dirigidas a comprobar estas hipótesis— que la acción de la fenilguanidiltiurea se verifica mediante un proceso, similar al ya postulado para estos compuestos, por algunos autores, y que es, en esquema, el siguiente:

Teniendo en cuenta la dificultad de transformación en sulfuros de los complejos de Ni(II) y Co(II) cabe pensar que este proceso de tautomería es lento y se acelera por acción del calor. De ser así los complejos de Ni(II) y Co(II) inicialmente formados sería verosímil que responderían a la fórmula V, mientras que las de los restantes serían del tipo III o IV.

3.º Una vez formado el complejo su transformación en sulfuros tendría lugar mediante un proceso representable por la ecuación:



En apoyo de esta interpretación poseemos un dato experimental importante: Terminado el proceso de transformación, en el líquido en que se halla interpuesto el sulfuro metálico, hemos aislado fenilguanidilurea. Queda por comprobar el aspecto cuantitativo —muy importante a nuestro juicio— de esta reacción.

2.—CONCLUSIONES

2.1.—De los resultados experimentales que se acaban de resumir puede deducirse el carácter sulfurante de la fenilguanidiltiurea, pues, en última instancia, todos los productos obtenidos evolucionan a sulfuros, excepto los de Ni(II) y Co(II). Se comporta, por tanto, de forma muy similar a como lo hace la guanidiltiurea, compuesto con el que posee una evidente relación en cuanto a grupos funcionales y estructura se refiere.

2.2.—Al comparar la reaccionabilidad de la fenilguanidiltiurea con las de guanidilurea, guanidiltiurea, fenilbiguanida y fenilguanidilurea —compuestos todos ellos con los que posee una semejanza estructural evidente— puede notarse como la introducción de un grupo fenilo, en los derivados de la guanidilurea aquí estudiados, no origina una variación notable en la reaccionabilidad. Lo mismo sucede cuando el único átomo de O de su molécula es sustituido por la agrupación NH.

En cambio la sustitución del átomo de O por otro de S origina una mayor reaccionabilidad (caso de la guanidiltiurea y de la fenilguanidiltiurea). Siendo estos compuestos reactivos formadores de sulfuros.

RESUMEN

Se establece la reaccionabilidad de la fenilguanidiltiurea (tiocarbamiloguanidina) frente a 47 iones inorgánicos, habiendo encontrado que se comporta como un reactivo formador de sulfuros.

Se compara dicha reaccionabilidad con la de la guanidilurea y algunos de sus derivados (fenilguanidilurea, fenilbiguanida, y guanidiltiurea), llegándose a la conclusión de que la introducción de grupos fenilo en las moléculas no origina variación apreciable en la reaccionabilidad de tales compuestos. Lo mismo ocurre cuando el átomo de O se sustituye por el grupo NH. Sin embargo la sustitución de dicho átomo de O por uno de S origina una gran variación en la reaccionabilidad comportándose entonces los reactivos (guanidiltiurea y fenilguanidiltiurea) como agentes formadores de sulfuros.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—F. CAPITAN, F. SALINAS: *Ars Pharm.*, VIII, 3-4 (1967).
- 2.—F. CAPITAN, S. CANALES: *Anales Fis. Quim.*, LXI - B, 875 (1965).
- 3.—YOE, J. H., SARVER, L. A.: *Organic Analytical Reagents*. N. York, 1940, pág. 127.
- 4.—FEIGL, F.: *Specific, Slective and sensitive reaction*. Academic Press, 1949, pág. 206.
- 5.—CANALES, S.: Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias. Granada, 1962.
- 6.—BAMBERGER, E.: *Ber.* 13, 1581, (1880).