

Horst Hennig, Roland Spitzner und Erhard Uhlemann

Über die Koordinationstendenz saurer Aminogruppen, II¹⁾

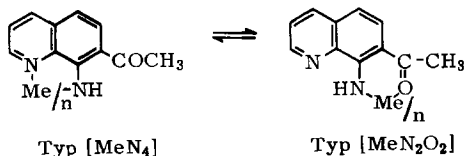
Zur Komplexchemie des 8-Amino-7-acetyl-chinolins

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 13. Juni 1966)

8-Amino-7-acetyl-chinolin reagiert auf Grund der sauren Aminogruppe, deren Acidität durch den $-I$ -Effekt der Carbonylgruppe im Vergleich zum unsubstituierten 8-Amino-chinolin verstärkt ist, gegenüber zahlreichen Metallionen als zweizähniger Ligand unter Ausbildung von Neutralkomplexen mit Stickstoffkoordination. Die Eigenschaften dieser und anderer Komplexverbindungen werden diskutiert, vor allem auch in Hinblick auf eine mögliche Koordinationskonkurrenz infolge der zur Aminogruppe koordinationsgünstigen Lage der Acetylgruppe.

Im 8-Amino-7-acetyl-chinolin²⁾ (1) sind drei koordinationsfähige Haftgruppen vereinigt, die im Falle der Komplexbildung mit Metallionen sowohl ein- als auch zweizählig betätigt werden können, während sterische Gründe die gleichzeitige Betätigung aller drei Haftstellen gegenüber einem Metallion unmöglich machen. Im Falle der Chelatbildung ist die Möglichkeit zweier miteinander konkurrierender Chelattypen in Betracht zu ziehen:



In Anlehnung an frühere Untersuchungen³⁾ über die Koordinationskonkurrenz zwischen $[\text{MeO}_4]$ - und $[\text{MeO}_2\text{N}_2]$ -Koordinationstyp steht hier demnach der dazugehörige Grenzfall, $[\text{MeN}_2\text{O}_2]$ - mit $[\text{MeN}_4]$ -Koordination konkurrierend, zur Diskussion.

Wichtigste Voraussetzung für die komplexchemische Betätigung von 1 in genanntem Sinne ist, wie bereits angedeutet, die Acidität der Aminogruppe, die im Vergleich zum 8-Amino-chinolin erhöht sein sollte. Das Experiment bestätigt diese Voraussetzung: Von 1 kann unter normalen Bedingungen nur ein Monohydrochlorid isoliert werden⁴⁾,

¹⁾ I. Mitteil.: H. Hennig, J. prakt. Chem., im Druck.

²⁾ F. H. Case und J. A. Brennan, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6297 (1959); N. J. Leonard und S. N. Boyd, J. chem. Soc. [London] **1946**, 405; G. Kempter, unveröffentlichte Ergebnisse.

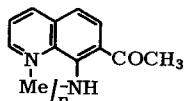
³⁾ L. Wolf und H. Hennig, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 301 (1964).

⁴⁾ G. Kempter, Privatmitteil.

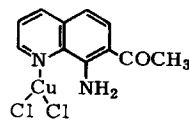
die Aminogruppe kann nur unter experimentellem Aufwand und auch dann nur mit geringen Ausbeuten acetyliert werden. Säure-Base-Titrationen unter Normalbedingungen lassen den Schluß auf die Anwesenheit nur einer funktionellen basischen Gruppe im Komplexbildnermolekül zu. Die starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen Aminogruppe und Carbonylsauerstoff erhärtet diese Befunde. Somit konnte der Einfluß von **1** auf verschiedene Metallionen untersucht werden, wobei besonders die Reaktionen mit Kupfer(II)-, Nickel(II)-, Palladium(II)- und Kobalt(II)- und -(III)-Salzen von Interesse waren.

Wäßrige oder äthanolische Lösungen von Nickel(II)-, Kupfer(II)- oder Palladium(II)-Salzen reagieren mit solchen des Chelatbildners, unter Umständen erst nach Zugabe von Ammoniak oder verdünnter Natronlauge (im Falle von Nickel(II)), unter Ausbildung schwerlöslicher Niederschläge von brauner (Kupfer(II)), schwarzer (Nickel(II)) bzw. rotvioletter Farbe (Palladium(II)), deren analytische Zusammensetzung der Formulierung Bis(aminoacetylchinolinato)-metall(II) (**2–4**) entspricht. Unter vergleichbaren Bedingungen konnte mit Kobalt(II)-Salzen keine Verbindung isoliert werden. Bei Oxydation mittels Luftsauerstoff färbten sich die Kobalt(II) enthaltenden Lösungen rasch dunkelbraun; durch Extraktion konnte daraus eine Komplexverbindung der Zusammensetzung Tris(aminoacetylchinolinato)-kobalt(III) (**5**) isoliert werden, die im Unterschied zu den anderen Metallchelaten in vielen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Auf Grund der experimentellen Befunde, sowie der IR- und EPR-spektroskopischen und magnetischen Untersuchungsergebnisse kommt den erhaltenen Verbindungen die folgende Struktur **2–5** zu:

- 1:** Me = H⁺ ; n = 1
2: Me = Cu²⁺ ; n = 2
3: Me = Ni²⁺ ; n = 2
4: Me = Pd²⁺ ; n = 2
5: Me = Co³⁺ ; n = 3



1 - 5



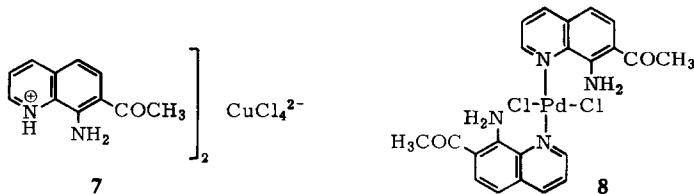
6

Der starke Dichroismus der Nickel(II)-chelate-Lösung in Chloroform ist auffällig. In Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung schwankt die Farbe zwischen grün und rotviolett. Zugabe von Pyridin zur Lösung von **3** bewirkt in der Kälte Farbänderung von Grün nach Orange gelb, in der Hitze stellt sich jedoch die ursprüngliche grüne Farbe wieder ein. Die Reversibilität dieser unter Farbänderung verlaufenden Reaktion deutet auf koordinative Absättigung des planaren Nickelchelats **3** durch zwei Molekeln Pyridin unter Ausbildung des oktaedrischen (orange gelben) Dipyridin-Addukts hin, das jedoch nicht in festem Zustand isoliert werden konnte.

Zusätzlich zum braunen Kupfer(II)-chelate **2** konnten bei Anwesenheit koordinierender Anionen in Abhängigkeit vom pH-Wert verschiedene weitere Komplexverbindungen isoliert werden, deren Struktur nur teilweise aufgeklärt wurde. So fielen aus heißen methanolischen Lösungen von Kupfer(II)-chlorid und **1** schwerlösliche, prächtig-glänzende grüne Kristalle aus, denen auf Grund ihrer analytischen Zusammensetzung die Struktur **6** zukommt. Die Hydrolyse von **6** führt zum Neutralchelate **2**, wobei äquivalente Mengen Kupfer(II) und Chlorid nachgewiesen werden können.

Bei Veränderung der experimentellen Bedingungen — Verwendung von Kupfer(II)-chlorid im Überschuß im wäßrig-methanolischen System an Stelle des rein methanolischen Lösungsmittelsystems — entstehen in der Hitze tiefrote Lösungen, aus denen violett-schwarze Kristalle abgeschieden werden, die sich auf Grund ihrer analytischen Zusammensetzung und nach Ausweis ihrer spektroskopischen und magnetischen Daten als identisch mit der grünen Verbindung **6** erweisen. Die Bildung dieser rotvioletten Komplexverbindungen ist an die Anwesenheit von Chlorid oder Bromid geknüpft; Verwendung von Kupfer(II)-sulfat oder -perchlorat an Stelle des Halogenids führt zum Ausbleiben der Reaktion. Die Zugabe von Perhydrol zum Reaktionssystem begünstigt die Bildung des violetten Kupfer(II)-Komplexes; im Falle der Abwesenheit von Kupfer(II)-chlorid ist jedoch mit Perhydrol allein keine unter Farbänderung verlaufende Reaktion zu beobachten. Letztere Beobachtung steht im Widerspruch zu Untersuchungen von *Fanning* und *Taylor*⁵⁾, die am System 8-Amino-chinolin/Perhydrol/Metallsalz bereits bei Abwesenheit der Metallsalze Rotfärbungen beobachten konnten, die sie auf Oxydation des Chelatbildners zurückführen.

Von Bedeutung für die Bildung der rotvioletten Kupfer(II)-Verbindung ist weiterhin der pH-Wert der Lösung; nur aus stark saurer Lösung konnte das Produkt isoliert werden, dessen endgültige Aufklärung anderen Untersuchungen vorbehalten bleiben soll.



Schließlich gelingt die Darstellung des Bis(8-amino-7-acetyl-chinolinium)-tetrachlorocuprats(II) (**7**) durch Reaktion chlorwasserstoff-gesättigter, äthanolischer Kupfer(II)-chlorid-Lösungen mit ätherischer Chelatbildnerlösung in Form eines gelben, schwerlöslichen Niederschlags. Der Versuch, durch Solvolyse dieser Verbindung zum Dichloro-bis(8-amino-7-acetyl-chinolin)-kupfer(II), dem Analogon zur Stammverbindung Dichloro-dipyridin-kupfer(II), zu gelangen, schlug fehl. Außer der Verbindung **7** konnte bei veränderten Reaktionsbedingungen auch das braune Trichlorocuprat(II) der Komplexbildner-*N*-onium-Verbindung isoliert werden.

Palladium(II)-Salze reagieren unter geeigneten Bedingungen mit **1** gleichfalls unter Bildung weiterer Komplexverbindungen. So konnte unter anderem auch die Verbindung **8** isoliert werden, die in Ammoniakatmosphäre augenblicklich in **4** übergeht.

IR- und UV-Spektren

Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte im Bereich der Absorption der Carbonyl- und Aminogruppe.

Die Carbonylbande des freien Chelatbildners wird durch die starke Wasserstoffbrückenbindung zum Aminstickstoff bathochrom verschoben und tritt bei 1630/cm (an Stelle von 1680/cm) auf. Ihre Lage wird beim Übergang zum Metallchelate nur geringfügig verändert, bleibt jedoch dann bei allen Verbindungen konstant bei 1620 cm⁻¹. Im Falle der Mitbeteiligung des Carbonylsauerstoffs an der Koordination sollte

⁵⁾ J. C. *Fanning* und L. T. *Taylor*, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 2217 (1965).

jedoch die Carbonylvalenzbande in Abhängigkeit vom koordinierten Metallion zwischen 1570 und 1620/cm auftreten⁶⁾. Die Konstanz der Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung beweist somit erneut sehr anschaulich die eingangs formulierte [MeN₄]-Koordination für **2**, **3** und **4**, sowie [MeN₆]-Koordination für **5**. Die im Vergleich zu **1** geringfügig verschobene Lage der Carbonylbande führen wir auf Polaritätsänderung der N—H-Bindung in **2**, **3**, **4** und **5** zurück. Die Chelatbildung hat somit Einfluß auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung, spaltet sie jedoch nicht.

Im Gegensatz zu **1** ist in den Chelaten **2—5** die zweite N—H-Valenzbande verschwunden. Dieser Befund ist als weiterer Beweis für die Acidität der Aminogruppe zu werten.

Die Auswertung der IR-Spektren der Chlorokomplexe von Palladium(II) und Kupfer(II) mit **1** führte zu folgenden Ergebnissen: Im Palladiumkomplex **8** liegt die Carbonylbande bei 1680/cm und ist somit einer ungestörten C=O-Valenzschwingung zuzuordnen. Die Anwesenheit beider Aminobanden steht in Übereinstimmung mit der für diese Verbindung vorgeschlagenen Struktur.

Die IR-Spektren der rotviolett und grünen Form **6** der Chlorokomplexe von Kupfer(II) mit **1** erweisen sich als identisch, wobei auch im Falle dieser Spektren ungestörte Carbonylbanden bei 1680/cm und Aminobanden bei 3065 und 3320/cm aufgefunden wurden. Zusätzliche Banden bei 3180/cm konnten nicht zugeordnet werden. Auch das IR-Spektrum von **7** weist die für die vorgeschlagene Struktur charakteristischen Bandenlagen bei 1640, 3285 und 3410/cm auf. Die Anwesenheit von Chlorid in der ersten Koordinationssphäre bewirkt also bei diesen Verbindungen — im Gegensatz zu den Neutralchelaten **2—5** — Aufspaltung oder starke Störung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Aminstickstoff und Carbonylsauerstoff.

Die UV-Spektren aller untersuchten Verbindungen weisen die typische Form von Chinolinspektren bei sehr langwelliger Bandenverschiebung auf, wobei die Spektren von **5** etwas abweichen.

Im sichtbaren Bereich zeigt der Chelatbildner keine Absorptionsmaxima, während die Metallchelate in diesem Bereich ausgeprägte Maxima hoher Extinktion hervorrufen. Die hohen Extinktionen erschweren jedoch das Auffinden und die Zuordnung von d-d-Banden.

Die ausgeprägte Doppelbande des Nickel(II)-chelats **3** bei 568 nm und bei 634 nm kann zur spektrophotometrischen Nickelbestimmung herangezogen werden.

Magnetisches Verhalten

Mit Ausnahme der paramagnetischen Kupfer(II)-Komplexe waren alle Verbindungen bei Raumtemperatur diamagnetisch. Somit kann die für **2**, **3** und **4** vorgeschlagene quadratisch-ebene Anordnung der Liganden als gesichert gelten, während für **5** die angenommene oktaedrische Struktur bestätigt wurde.

Bisher wurden keine Hinweise für die eingangs formulierte Koordinationskonkurrenz zwischen [MeN₄]- und [MeN₂O₂]-Struktur gefunden. Die ausschließliche Stickstoffkoordination aller hier beschriebenen Neutralchelate wurde zusätzlich sehr an-

⁶⁾ K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 217, Verlag John Wiley & Sons, New York 1963.

schaulich durch die Aussagen der EPR-Spektren⁷⁾ indiziert, wo im Falle von **2** Hyperfeinstrukturlinien zu beobachten waren, die nur auf der Grundlage einer [CuN₄]-Koordination zu deuten sind.

Die ausschließliche Stickstoffkoordination der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5** wurde auch durch vergleichende Untersuchungen an den Modellen *o*-Amino-acetophenon und 8-Amino-chinolin bestätigt: Vom *o*-Amino-acetophenon konnten unter zu **1** vergleichbaren Bedingungen keine Komplexverbindungen — die hier eindeutig dem Typ [MeN₂O₂] zuzuordnen wären — isoliert werden, wohingegen *Jensen* und *Nielsen* Metallchelate vom 8-Amino-chinolin darstellen konnten⁸⁾, deren Eigenschaften mit den von uns beschriebenen Neutralchelaten korrelieren.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. *R. Borsdorf* für die Anfertigung und Diskussion der IR-Spektren, Herrn *R. Martin* für die Anfertigung der Mikroelementaranalysen und Herrn Prof. Dr. *G. Kempter*, Pädagogische Hochschule Potsdam, für die freundliche Überlassung von Testsubstanzen.

Herrn Prof. Dr. *H. Holzapfel* danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. *Bis(8-amino-7-acetyl-chinolinato)-kupfer(II)* (**2**): 0.40 g $Cu(CH_3CO_2)_2$ werden in Wasser gelöst und in der Hitze zu einer Lösung von **1** (0.74 g) in 40 ccm Methanol gegeben. Die Fällung wird durch Zugabe einiger Tropfen NH₃-Lösung vervollständigt. Aus Nitrobenzol dunkelbraune, glänzende Nadeln, Schmp. 314° (Zers.).

$C_{22}H_{18}CuN_4O_2$ (433.9) Ber. Cu 14.64 N 12.91 Gef. Cu 14.12 N 13.02

2. *Bis(8-amino-7-acetyl-chinolinato)-nickel(II)* (**3**): 0.50 g $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, in wenig Wasser gelöst, werden mit einer heißen schwach ammoniakalischen Lösung von **1** (0.37 g) in Methanol unter Rühren versetzt. Der schwarzviolette Niederschlag wird durch mehrfache Soxhlet-Extraktion mit Chloroform in feinen Nadelchen gewonnen, Schmp. 385° (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4NiO_2$ (429.1) Ber. N 13.06 Ni 13.68 Gef. N 13.34 Ni 13.51

3. *Bis(8-amino-7-acetyl-chinolinato)-palladium(II)* (**4**): Aus 0.20 g Palladium gewonnenes $PdCl_2$ wird in heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von **1** (0.37 g) in 30 ccm Aceton versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen NH₃-Lösung fällt **4** in roten Kristallen aus, die mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet werden, Schmp. 284° (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4O_2Pd$ (476.8) Ber. N 11.75 Pd 22.31 Gef. N 11.62 Pd 21.92

4. *Tris(8-amino-7-acetyl-chinolinato)-kobalt(III)* (**5**): 0.48 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ werden, wie unter 2. beschrieben, mit **1** (1.20 g) umgesetzt. Durch die heiße Lösung wird dann 30 Min. lang Luft hindurch geleitet. Nach der Zugabe von Wasser kann der entstandene Komplex mit Chloroform extrahiert werden. Nachdem ein Teil des Extraktionsmittels verdampft ist, wird der Komplex mit Petroläther ausgefällt, rotbraune Mikrokristalle vom Schmp. 317° (Zers.).

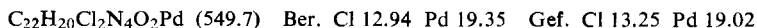
$C_{33}H_{27}CoN_6O_3$ (614.5) Ber. Co 9.59 N 13.67 Gef. Co 9.68 N 13.48

5. *Dichloro-bis(8-amino-7-acetyl-chinolin)-palladium(II)* (**8**): Aus 0.16 g Palladium präpariertes $PdCl_2$ wird in 10 ccm 1 *n* HCl aufgenommen. Diese Lösung wird in der Kälte zu einer

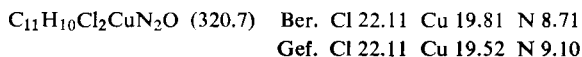
⁷⁾ *H. Hennig* und *W. Windsch*, wird demnächst veröffentlicht.

⁸⁾ *K. A. Jensen* und *P. H. Nielsen*, Acta chem. scand. **18**, 1 (1964).

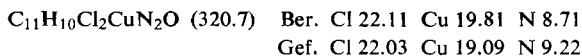
ebensolchen von **1** (0.56 g) in 20 ccm 1 *n* HCl gegeben. Der entstandene gelbe Niederschlag wird i. Vak. getrocknet, nachdem er mit 2 *n* HCl und Aceton gründlich gewaschen worden war, Schmp. 286° (Zers.).



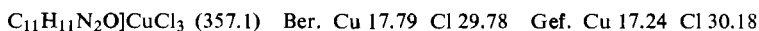
6. *Grüner Kupfer(II)-Komplex (6)*: Eine siedend heiße Lösung von **1** in Methanol wird zu einer ebensolchen von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die mit 2 Tropfen 2 *n* HCl versehen war, gegeben. Der sich bildende grüne, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 80° i. Vak. getrocknet, Schmp. 217° (Zers.).



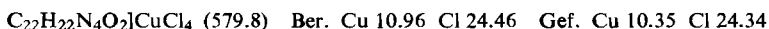
7. *Rotvioletter Kupfer(II)-Komplex*: Eine konzentrierte Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methanol/Wasser (1 : 1) wird in der Hitze zu einer Lösung von **1** im gleichen Lösungsmittelgemisch gegeben. Der dabei ausfallende rotviolette, kristalline Komplex wird mehrmals mit Aceton gewaschen und i. Vak. bei 80° getrocknet, Schmp. 213° (Zers.).



8. *(8-Amino-7-acetyl-chinolinium)-trichlorocuprat(II)*: Eine geringe Menge von **6** wird fein verteilt und dann über mehrere Stunden mit *Chlorwasserstoff* behandelt. Nach mehrstündigem Überleiten bildet sich das braune *Trichlorocuprat(II)*, das zur Entfernung von überschüssigem HCl i. Vak. über KOH getrocknet wird, Schmp. 213° (Zers.).



9. *Bis(8-amino-7-acetyl-chinolinium)-tetrachlorocuprat(II) (7)*: Eine Lösung von **1** (0.37 g) in absol. Äther wird zu einer mit HCl gesättigten äthanolischen Lösung von 0.13 g wasserfreiem CuCl_2 gegeben. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Waschen mit absol. Äthanol abgesaugt und i. Vak. getrocknet, Schmp. 190° (Zers.).



10. *Messungen*: Die *magnetischen Messungen* wurden an den frisch dargestellten Substanzen nach der *Gouyschen Methode* bei Raumtemperatur durchgeführt. Die *Suszeptibilitätswerte* von **3** und **5** waren infolge ferromagnetischer Verunreinigungen schwach feldabhängig. Alle Werte wurden mittels der *Pascalschen Inkremente* korrigiert.

Tab. 1. Ergebnisse magnetischer Messungen

Nr. (bzw. Substanz)	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{eff}}(\text{BM})$
2	1208.7	1.81
3	-122.6	diamagnetisch
4	-200.4	diamagnetisch
5	-204.4	diamagnetisch
6	1181.8	1.77
rotvioletter Kupferkomplex	1292.8	1.84

Die *IR-Spektren* wurden mit dem Spektrometer UR 10 der Firma VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen und liegen im Original vor. Die Aufnahme der Spektren im *UV* und *sichtbaren Bereich* erfolgte mit dem Spektralphotometer VSU 1 der gleichen Firma.

Tab. 2. Lage der C=O- und N-H-Banden im IR-Bereich

Nr.	$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{N-H}}(\text{cm}^{-1})$
1	1630	3000, 3425
2	1620	3310
3	1620	3325
4	1620	3295
5	1620	3320

Tab. 3. Lage der Absorptionsmaxima im UV und sichtbaren Spektralbereich (λ in nm)

1		2		3		4		5	
λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
245	15 200	245	34 600	233	31 400	242	54 800	237	49 300
285	32 500	285	64 600	282	44 000	288	33 400	266	49 800
346	5 500	346	13 900	300	20 000	298	40 400	289	48 800
384	5 000	386	11 200	336	6 000			299	49 300
		400	12 000	429	12 600	419	16 100	419	26 700
		505	1 800	568	5 700	539	8 200	513	14 200
		575	240	634	5 100	571	13 800		

11. Die analytische Bestimmung der *Metalle* erfolgte nach Zerstörung der Komplexverbindungen mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ mittels komplexometrischer Titration.

[256/66]