

Über organische Katalysatoren. LXXIV<sup>1)</sup>**Chelatkatalyse XVII<sup>1)</sup>**

Von J. REHSIG und H.-W. KRAUSE

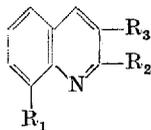
Mit 10 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Die Darstellung einer Reihe SCHIFFScher Basen des Chinolin-2-aldehyds, des Chinolin-8-aldehyds, des 8-Hydroxychinolin-2-aldehyds und des 3-Hydroxychinolin-2-aldehyds wird beschrieben. Eine Übersicht über das katalatorische<sup>2)</sup> Verhalten der Metallchelate wird mitgeteilt.

Bei den bisherigen Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von Chelaten SCHIFFScher Basen wurden sowohl in unserem Arbeitskreis als auch an anderen Stellen fast ausschließlich aromatische Aldehyde zur Darstellung der SCHIFFSchen Basen benutzt. Nachdem LANGENBECK und Mitarb.<sup>3)</sup> über erste Untersuchungen aus der heterocyclischen Reihe berichtet haben, galt unser Interesse verschiedenen Chinolin- und Hydroxychinolin-Aldehyden und den daraus herstellbaren SCHIFFSchen Basen als Liganden.

Formel 1 gibt die verwendeten Aldehyde und ihre im folgenden bei den SCHIFFSchen Basen angegebenen Bezeichnungen wieder:



Bezeichnung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
VIII	CHO	H	H
II	H	CHO	H
8 II	OH	CHO	H
3 II	H	CHO	OH

<sup>1)</sup> LXXIII. Mitt.: W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN, D. THURMANN u. D. ESCHRICH, J. prakt. Chem., **27**, 64 (1965).

<sup>2)</sup> Zur Nomenklatur der organischen Katalysatoren, s. W. LANGENBECK, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **5**, 32 (1963).

<sup>3)</sup> W. LANGENBECK, G. RHEINISCH u. K. SCHÖNZART, Chem. Ber. **92**, 2040 (1959).

Es wurden nur solche Aldehyde synthetisiert, deren SCHIFFSche Basen bei der Chelierung die Einbeziehung des heterocyclischen Stickstoffatoms ermöglichen. Der bisher unbekannte 3-Hydroxychinolin-2-aldehyd und seine SCHIFFSchen Basen sollten Vergleichsmöglichkeiten zu den entsprechenden Derivaten des Hydroxynaphthaldehyds bzw. Salicylaldehyds bieten.

Chinolin-2-aldehyd<sup>4)</sup>, Chinolin-8-aldehyd<sup>5)</sup> und 8-Hydroxychinolin-2-aldehyd<sup>6)</sup> wurden nach bekannten Methoden dargestellt. 3-Hydroxychinolin-2-aldehyd wurde von o-Aminobenzaldehyd ausgehend über das 3-Hydroxychinaldin gewonnen.

Die SCHIFFSchen Basen wurden in alkoholischer Lösung aus den Komponenten erhalten und sind in der Tab. 1 aufgeführt.

### Katalytische Messungen

Von den in Tab. 1 enthaltenen Liganden wurden die  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ -Chelate auf ihre katalytische Wirkung geprüft. Die Chelate wurden in Lösung hergestellt und aus Löslichkeitsgründen in 10proz. Dimethylformamid vermessen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1–10 wiedergegeben. Schon eine erste Übersicht zeigt, daß den Liganden vom Standpunkt einer Aktivierung der Metallionen mit wenigen Ausnahmen keine allzugroße Bedeutung beizumessen ist. Im Vergleich zu den bereits früher untersuchten SCHIFFSchen Basen des Salicyl- bzw. o-Aminobenzaldehyds<sup>11–13)</sup> ist besonders bei den Kobaltchelaten die Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit geringer. Im Gegensatz dazu verdient jedoch die Tatsache der Aktivierung des  $\text{Cu}^{2+}$  durch die Mehrzahl der Liganden Beachtung.

Aus den Abb. 1 und 2 geht hervor, daß die erhöhte Zersetzungsgeschwindigkeit besonders den vom Chinolin-8-aldehyd abgeleiteten Chelaten zukommt, die eine Chelat-6-Ringstruktur besitzen. Ein gänzlich anderes Ergebnis, das frühere Befunde bestätigt<sup>12)13)</sup>, ist aus den Abb. 3 und 4 ersichtlich. Die katalytische Aktivität der von den Hydroxyaldehyden abgeleiteten Chelate hängt stark von der Anzahl der im Chelat koordinierten Sauerstoff-

<sup>4)</sup> H. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2654 (1941).

<sup>5)</sup> V. M. RODINOV u. M. BERKENGELN, C. A. **39**, 4077 (1945); vgl. M. SEYHAN u. W. C. FERNELIUS, J. org. Chemistry **22**, 217 (1957); R. C. ELDERFIELD u. M. SIEGEL, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5622 (1961); F. GIALDI u. R. PONCI, C. A. **45**, 9117 (1951).

<sup>6)</sup> J. BÜCHI, A. AEBI, A. DEFLOREN u. H. HURNI, Helv. chim. Acta **39**, 1676 (1956).

<sup>11)</sup> W. LANGENBECK u. K. OEHLER, Chem. Ber. **89**, 2455 (1956).

<sup>12)</sup> H.-W. KRAUSE, J. prakt. Chem. (4) **22**, 241 (1963).

<sup>13)</sup> A. S. KUDRYAVTSEV, I. A. SAVICH, N. KUNDO u. L. A. NIKOLAJEW, Zhur. Fiz. Khim. **36**, 1382 (1962); C. A. **57**, 7966 (1962); A. S. KUDRYAVTSEV, I. A. SAVICH, u. L. A. NIKOLAJEW, Zhur. Fiz. Khim. **36**, 1832 (1962); C. A. **57**, 14467 (1962).

Tabelle 1  
 SCHIFFSCHE Basen des Chinolin-2-aldehyds, Chinolin-8-aldehyds, 8-Hydroxychinolin-2-aldehyds und 3-Hydroxy-  
 chinolin-2-aldehyds

Kurzzeichen	Name	Darst. Meth.	Ausbeute	Fp.	Habitus	Summenformel	C %	Analyse H %	N %
II A	Chinolin-2-aldehyd-anil	A	2,0 g 67%	61° Alkohol/ Wasser	hellbraune Drusen	$C_{16}H_{12}N_2$ 282,27	ber. 82,73 gef. 82,73 82,72	5,21 5,68 5,82	12,96 11,93 11,87
II o-HP	o-hydroxyanil	A	2,0 g 63%	133° Alkohol/ Wasser	rotbraune Kristalle	$C_{16}H_{12}N_2O$ 248,27	ber. 77,40 gef. 77,28 77,43	4,87 5,33 5,16	11,28 11,01 10,95
II p-HP	p-hydroxyanil	A	2,2 g 70%	223/225° (Z) Dioxan	gelbes Kristallpulver	$C_{16}H_{12}N_2O$ 248,27	ber. 77,40 gef. 77,18 77,23	4,87 5,00 4,93	11,28 11,15 11,20
II p-PD	p-phenylendimin	A	1,8 g 73%	202° DMF, Benzol	gelbe Nädelchen	$C_{26}H_{18}N_4$ 386,44	ber. 80,80 gef. 80,39 80,57	4,70 4,41 4,63	14,50 14,22 14,27
II o-PD	o-phenylendimin	B	1,2 g 49%	164° Dioxan/ Wasser	farblose Nadeln	$C_{26}H_{18}N_4$ 386,44	ber. 80,80 gef. 80,66 80,80	4,70 5,67 4,93	14,50 14,74 14,69
II AD	äthylendimin	A	1,1 g 51%	123° Benzin	farblose Schuppen	$C_{22}H_{18}N_4$ 338,40	ber. 78,08 gef. 78,09 78,03	5,36 5,46 5,24	16,56 16,64 16,61
II AI	äthanolimin	A	1,1 g 43%	100° Wasser, Benzol	farblose Spicße	$C_{12}H_{12}N_2O$ 200,23	ber. 71,98 gef. 72,28 72,28	6,04 6,56 6,59	13,99 14,10 14,04

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kurzzeichen	Name	Darst. Meth.	Ausbeute	Fp.	Habitus	Summenformel	C %	Analyse H %	N %
II B	Chinolin-2-aldehyd-benzylimin	B	1,6 g 51%	45/47° Alkohol/ Wasser	braunes Kristallpulver	$C_{17}H_{14}N_2$ 246,30	ber. 82,90 gef. 82,64 82,83	5,73 6,24 6,18	11,37 11,38 11,47
II O	-oxim <sup>7)</sup>	A	1,0 g 45%	189° Wasser	farblose Kristalle	$C_{10}H_{18}N_2O$ 172,18	ber. 69,75 gef. 69,88 69,66	4,68 4,71 4,89	16,27 15,94
VIII o-HP	Chinolin-8-aldehyd-o-hydroxyanil <sup>8)</sup>	A	1,8 g 57%	164° Benzol	gelbe Kristalle	$C_{18}H_{12}N_2O$ 248,27	ber. 77,40 gef. 77,10 77,95	4,87 4,65 4,67	11,28 11,11 11,15
VIII p-HP	-p-hydroxyanil <sup>8)</sup>	B	2,2 g 70%	150/152° Benzol	gelbe Blättchen	$C_{18}H_{12}N_2O$ 248,27	ber. 77,40 gef. 77,44 77,56	4,87 4,85 4,96	11,28 11,33 11,31
VIII p-PD	-p-phenylendiimin	A	1,8 g 75%	304—306° DMF	gelbgrüne Blättchen	$C_{26}H_{18}N_4$ 386,44	ber. 80,80 gef. 80,89 80,91	4,70 4,63 4,41	14,50 14,55 14,68
VIII AD	-äthylendiimin <sup>9)</sup>	A	1,3 g 61%	142/143° Alkohol	gelbliche Nadeln	$C_{22}H_{18}N_4$ 338,40	ber. 78,08 gef. 78,17 78,23	5,36 5,41 5,43	16,56 16,66 16,64
VIII AI	-äthanolinmin	A	1,4 g 55%	130/134° Benzin	bräunliche Kristalle	$C_{12}H_{12}N_2O$ 200,23	ber. 71,98 gef. 72,26 72,15	6,04 6,17 6,08	13,99 13,90 13,95

<sup>7)</sup> W. BORSCHÉ u. W. RIED, Liebigs Ann. Chem. 554, 269 (1943). — <sup>8)</sup> F. GTALDI u. R. PONCI, C. A. 46, 11196, 11316 (1952).

<sup>9)</sup> H. A. GOODWIN u. F. LIONS, J. Amer. chem. Soc. 82, 5013 (1960).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kurzzeichen	Name	Darst.-Meth.	Ausbeute	Fp.	Habitus	Summenformel	C %	Analyse H %	N %
VIII O	Chinolin-8-aldehyd- -oxim <sup>8)</sup>	A	1,4 g 63%	121° Wasser	farblose Blättchen	$C_{10}H_9N_3O$ 172,18	ber. 69,75 gef. 69,54 69,62	4,68 4,79 4,98	16,27 16,20 16,30
8 II A	8-Hydroxychinolin- 2-aldehyd- -anil	A	2,0 g 70%	310° Benzol/ Benzin	bräunliches Pulver	$C_{16}H_{12}N_2O$ 248,27	ber. 77,40 gef. 77,29 77,42	4,87 5,10 5,17	11,28 11,24 11,27
8 II o-HP	o-hydroxyanil	A	2,0 g 65%	168/170° Essigester	gelbe Nadeln	$C_{16}H_{12}N_2O_2$ 264,27	ber. 72,71 gef. 72,79 72,76	4,58 5,15 4,96	10,60 10,47 10,52
8 II p-HP	p-hydroxyanil	A	2,0 g 65%	243/245° Dioxan	gelbes Kristallpulver	$C_{16}H_{12}N_2O_2$ 264,27	ber. 72,71 gef. 72,76 73,02	4,58 4,31 4,58	10,60 10,52 10,56
8 II p-PD	p-phenylendiimin	A	1,9 g 86%	235/236° Benzol	ockerfarbene Kristalle	$C_{26}H_{18}N_4O_2$ 418,44	ber. 74,62 gef. 74,41 74,64	4,34 4,60 4,60	13,89 13,46 13,35
8 II o-PD	o-phenylendiimin	B	1,0 g 45%	195/196° Essigester/ Petroläther	bräunliche Kristalle	$C_{26}H_{18}N_4O_2$ 418,44	ber. 74,62 gef. 74,78 74,73	4,34 4,61 4,49	13,39 13,41 13,31
8 II o-MPI	o-N-methylamino- anil	A	1,3 g 40%	210/211° (Z) DMF/Wasser	aschbraunes Pulver	$C_{17}H_{15}N_3O$ 277,31	ber. 73,63 gef. 73,97 74,01 73,86	5,45 4,90 4,85 5,50	15,15 15,08 15,13

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kurzzeichen	Name	Darst. Meth.	Ausbeute	Fp.	Habitus	Summenformel	C %	Analyse H %	N %
8 II AD	8-Hydroxychinolin-2-aldehyd-äthylendiimin <sup>10)</sup>	A	1,5 g 71%	163/166° Benzin	braungelbe Kristalle	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 370,40	ber. 71,33 gef. 71,03 71,08	4,90 4,86 4,95	15,13 15,08 15,12
8 II B	-benzylimin	B	2,2 g 71%	71/73° Benzol/ Benzin	rotbraune Kristalle	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O 262,30	ber. 77,84 gef. 77,57 77,54 77,43	5,38 5,55 5,58 5,54	10,68 10,56 10,62
8 II O	-oxim	C	0,5 g 23%	172/173°	hellgraues Pulver	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 188,18	ber. 63,82 gef. 63,43 63,49 63,83	4,29 4,17 4,27 4,35	14,89 14,83 14,92
3 II A	3-Hydroxychinolin-2-aldehyd- -anil	A	2,6 g 80%	140/142° Alkohol	grüne Nadeln	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O 248,27	ber. 77,40 gef. 77,51 77,49	4,87 4,71 4,96	11,28 11,30 11,26
3 II o-HP	-o-hydroxyanil	A	2,1 g 69%	245/247° (Z) Dioxan	bräunlich- gelbe Kristalle	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 264,27	ber. 72,71 gef. 71,41 72,10 73,24 73,13	4,58 4,24 4,41 4,81 4,38	10,60 10,52 10,58
3 II p-HP	-p-hydroxyanil	A	2,0 g 65%	150/153° (Z) Alkohol	grüngelbe Nadeln	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 264,27	ber. 72,71 gef. 72,66 72,48	4,58 4,51 4,40	10,60 10,55 10,64

<sup>10)</sup> E. SENAGA, Nippon Kagaku Zasshi 82, 1059 (1961); C. A. 58, 11326 (1963).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kurzzeichen	Name	Darst. Meth.	Ausbeute	Fp.	Habitus	Stammenformel	C %	Analyse H %	N %
3 II p-PD	3-Hydroxychinolin-2-aldehyd-p-phenylendiimin	A	1,75 g 80%	306° (Z) DMF	gelbe Kristalle	$C_{26}H_{18}N_4O_2$ 418,44	ber. 74,62 gef. 74,70 74,55	4,34 4,80 4,57	13,39 13,46 13,41
3 II o-PD	o-phenylendiimin	A	1,65 g 75%	280/284° Wasser/ Dioxan	graues Kristallpulver	$C_{26}H_{18}N_4O_2$ 418,44	ber. 74,62 gef. 74,45 74,36	4,34 4,29 4,33	13,39 13,42 13,45
3 II o-MPI	o-N-methylamino-anil	A	1,3 g 41%	205/207° Alkohol	bräunl.-gelbe Nadeln	$C_{17}H_{15}N_3O$ 277,31	ber. 73,63 gef. 73,64 73,82	5,45 5,16 5,05	15,15 15,07 15,10
3 II AD	-äthylendiimin	A	1,6 g 75%	215/218° (Z) Dioxan	gelborange Kristalle	$C_{22}H_{18}N_4O_2$ 370,40	ber. 71,33 gef. 71,11 71,46	4,90 5,07 4,93	15,13 15,24 15,17
3 II AI	-äthanolimin	B	1,3 g 52%	124° Ligroin	gelbe Nadeln	$C_{12}H_{12}N_2O_2$ 216,23	ber. 66,65 gef. 66,69 66,85	5,59 5,34 5,36	12,96 13,03 12,94
3 II Pr	-propylimin	B	1,0 g 40%	44/45° Alkohol/ Wasser	hellbraunes Kristallpulver	$C_{13}H_{14}N_2O$ 214,26	ber. 72,87 gef. 72,61 72,62	6,54 6,76 6,37	13,08 13,13 13,03
3 II B	-benzylimin	A	2,0 g 66%	102/103° Alkohol/ Benzin	rotbraune Kristalle	$C_{17}H_{14}N_2O$ 262,30	ber. 77,84 gef. 77,97 gef. 77,74	5,38 5,27 5,52	10,88 10,59 10,61
3 II O	-oxim	B	1,9 g 41%	244° (Z) DMF/Wasser	gelbbraune Prismen	$C_{10}H_6N_2O_2$ 188,18	ber. 63,82 gef. 63,83 63,91	4,29 4,03 4,16	14,89 14,90 14,87

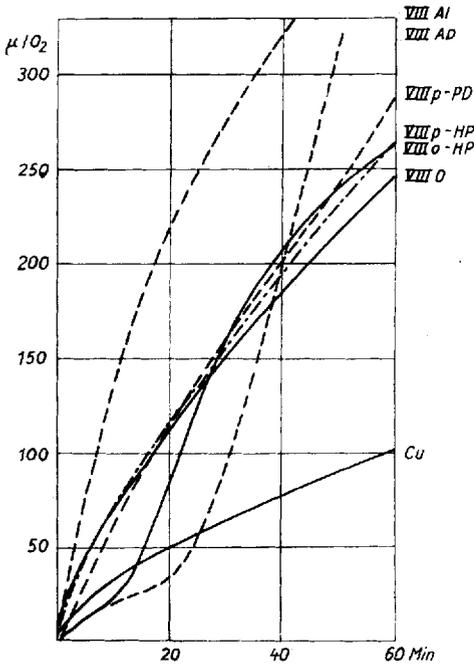


Abb. 1. SCHIFFSche Basen des Chinolin-8-aldehyds

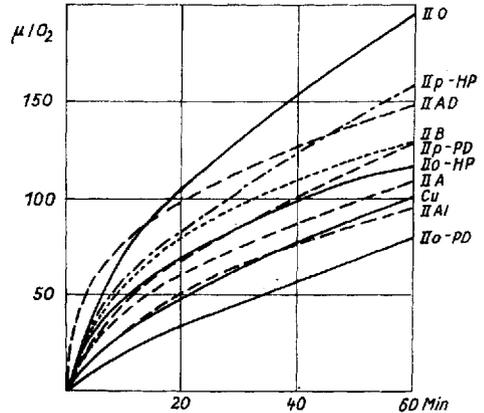


Abb. 2. SCHIFFSche Basen des Chinolin-2-aldehyds

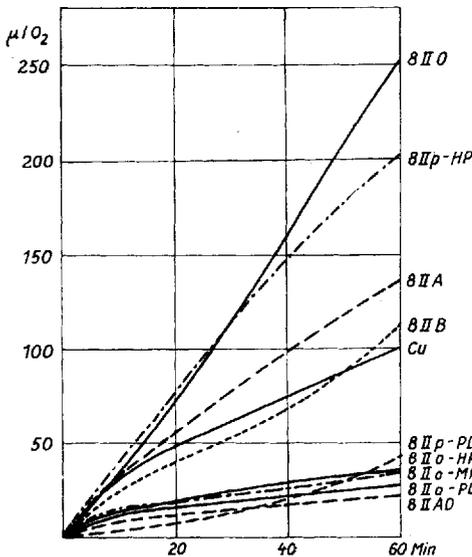


Abb. 3. SCHIFFSche Basen des 8-Hydroxychinolin-2-aldehyds

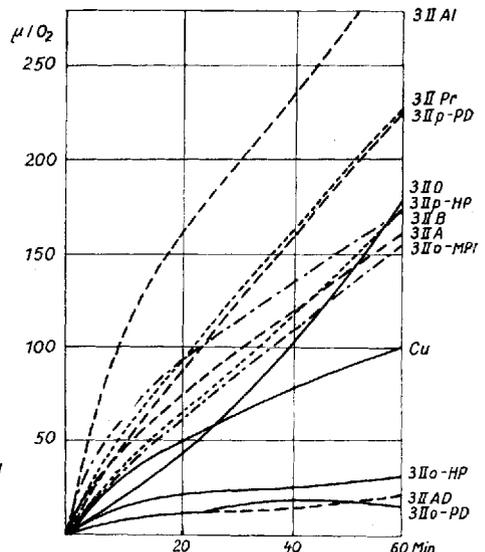


Abb. 4. SCHIFFSche Basen des 3-Hydroxychinolin-2-aldehyds

Abb. 1—4. Zersetzungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  in Gegenwart der  $Cu^{2+}$ -Chelate bei  $37^\circ$  in 10proz. DMF. Phosphat-Borax-Puffer  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l pH 8,5,  $H_2O_2$ -Konzentration  $3,3 \cdot 10^{-2}$  Mol/l, Chelatkonzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l, Metall/Ligand-Verhältnis 1:1  
Die verwendeten Kurzzeichen sind in Tab. 1 angegeben.

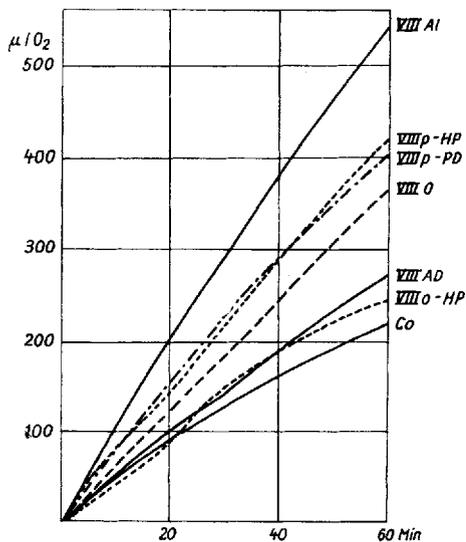


Abb. 5. SCHIFFSche Basen des Chinolin-8-aldehyds

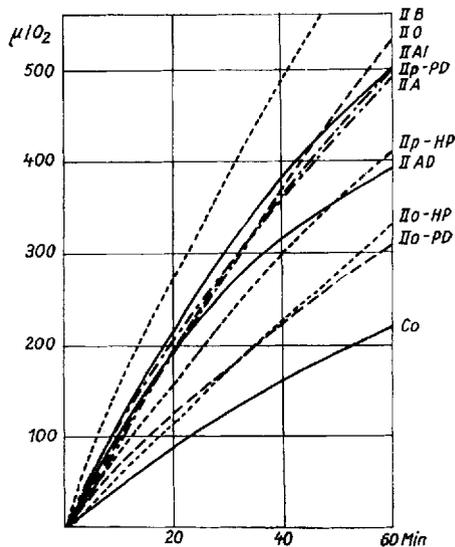


Abb. 6. SCHIFFSche Basen des Chinolin-2-aldehyds

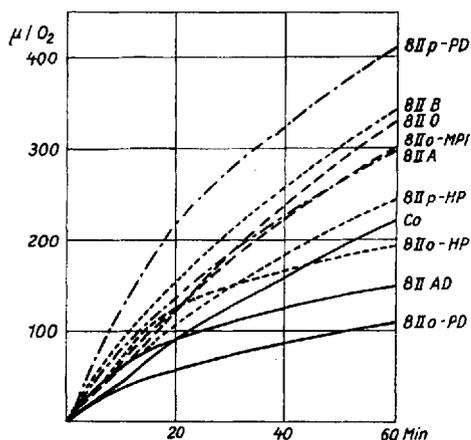


Abb. 7. SCHIFFSche Basen des 8-Hydroxy-chinolin-2-aldehyds

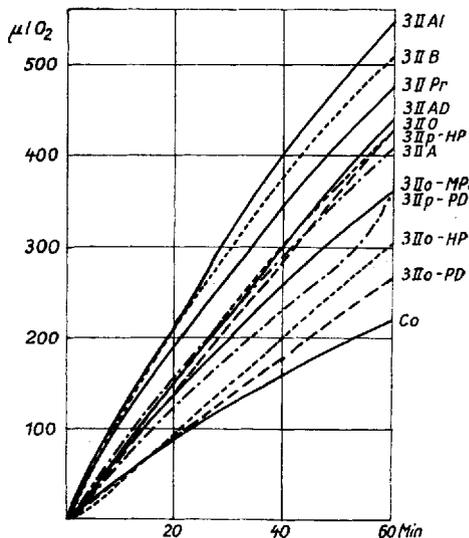


Abb. 8. SCHIFFSche Basen des 3-Hydroxy-chinolin-2-aldehyds

Abb. 5—8. Zersetzungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  in Gegenwart der  $Co^{2+}$ -Chelate bei  $37^\circ$  in 10proz. DMF. Phosphat-Borax-Puffer  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l pH 8,5,  $H_2O_2$ -Konzentration  $3,3 \cdot 10^{-2}$  Mol/l, Chelatkonzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l, Metall/Ligand-Verhältnis 1:1  
Die verwendeten Kurzzeichen sind in Tab. 1 angegeben.

atome ab. Während die SCHIFFSchen Basen des Äthylendiamins und o-Aminophenols mit Chinolin-8-aldehyd und weniger auch mit Chinolin-2-aldehyd noch relativ gute Katalysatoren darstellen, findet bei den entsprechenden Hydroxyaldehyden eine starke Inaktivierung statt.

Wie den Abb. 5—8 entnommen werden kann, zeigen die Kobalt-Chelate der verwendeten Liganden während des Versuchszeitraumes eine annähernd konstante Reaktionsgeschwindigkeit. Lediglich die Derivate des 8-Hydroxychinolin-2-aldehyds verlieren ihre anfängliche Aktivität recht schnell. Dies deutet darauf hin, daß die Kobaltchelate während der Reaktion kaum einer Veränderung unterliegen.

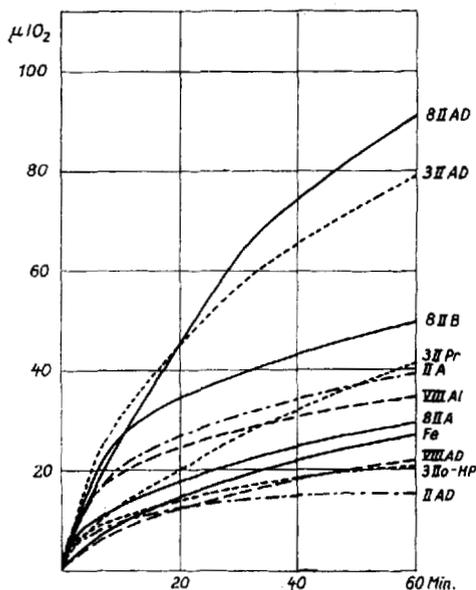


Abb. 9. Zersetzungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  in Gegenwart der  $Fe^{2+}$ -Chelate bei  $37^\circ$  in 10proz. DMF. Phosphat-Borax-Puffer  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l pH 8,5,  $H_2O_2$ -Konzentration  $3,3 \cdot 10^{-2}$  Mol/l, Chelatkonzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l, Metall/Ligand-Verhältnis 1:1. Die verwendeten Kurzzeichen sind in Tab. 1 angegeben

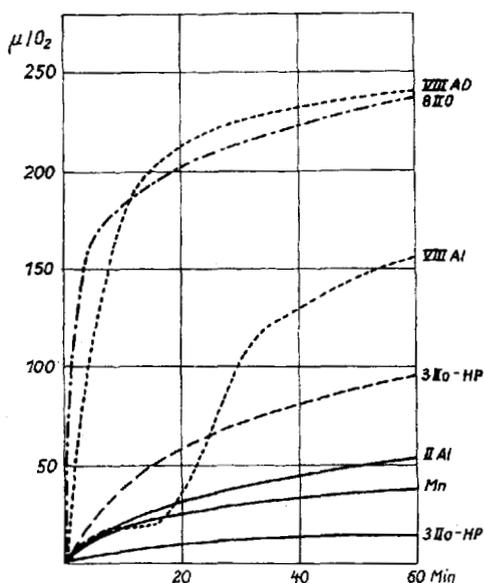


Abb. 10. Zersetzungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  in Gegenwart der  $Mn^{2+}$ -Chelate bei  $37^\circ$  in 10proz. DMF. Phosphat-Borax-Puffer  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l pH 8,5  $H_2O_2$ -Konzentration  $3,3 \cdot 10^{-2}$  Mol/l, Chelatkonzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l, Metall/Ligand-Verhältnis 1:1. Die verwendeten Kurzzeichen sind in Tab. 1 angegeben

Die Abb. 9 und 10 geben eine Auswahl der Eisen- und Manganchelatkatalysen. Es sind die Ergebnisse bei den aktivsten und den inaktivsten Chelaten mitgeteilt. Der interessante Befund der außergewöhnlich hohen Anfangsaktivität der Manganchelate des 8-Hydroxychinolin-2-aldoxims und

des Bis-(chinolin-8-aldehyd)-äthylendiimins bedarf einer näheren Bearbeitung.

Die vorliegenden Messungen haben gezeigt, daß die Liganden für eine merkliche Aktivierung dieser Metallionen unter dem Gesichtspunkt hinreichender Widerstandsfähigkeit der Katalysatoren wenig geeignet sind. Für eine eingehende Untersuchung scheinen daher nur die Kupferchelate einiger SCHIFFScher Basen des Chinolin-8-aldehyds und die angeführten Manganchelate von Interesse.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danken wir für seine Unterstützung und sein förderndes Interesse. Für die Ausführung der Messungen sind wir Frau H. RÜCKERT zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

### 3-Benzoyloxy-chinaldin

5,7 g Ätzkali werden in 250 ml Alkohol in der Wärme gelöst und mit 16 g 3-Hydroxy-chinaldin versetzt. Die Substanz löst sich auch nach längerem Kochen nicht vollständig. Nach 5 Minuten läßt man 14,9 ml Benzylchlorid zutropfen. Das Gemisch wird noch 3 Stunden im Sieden erhalten, das ausgefallene Kaliumchlorid abfiltriert und mit etwas Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Äther behandelt. Das 3-Benzoyloxy-chinaldin wird mit Petroläther ausgefällt, abgesaugt und zur Entfernung des Benzylchlorids gut mit Petroläther ausgewaschen. Fp. 84–86°, Ausbeute 17,5–21 g (70–84%).

$C_{17}H_{15}NO$  (249,30) ber.: C 81,90%; H 6,06%; N 5,62%;  
gef.: C 81,66%; H 6,41%; N 5,43%; N 5,65%.

### 3-Hydroxy-chinolin-2-aldehyd

2,2 g Selendioxyd werden in 25 ml Dioxan und 1,5 ml Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Dann werden unter Rühren tropfenweise 5 g 3-Benzoyloxy-chinaldin in 20 ml Dioxan zugesetzt und noch 4 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der rohe 3-Benzoyloxy-chinolin-2-aldehyd wird in 80 ml konz. Salzsäure unter leichtem Erwärmen vorsichtig gelöst und über Nacht stehengelassen. Das Ungelöste wird nun zerrieben, die Lösung noch einen Tag stehengelassen. Dann wird die Salzsäure dekantiert und der Niederschlag in mehreren Portionen Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst. Die vereinigte salzsaure Lösung wird filtriert und der Rückstand solange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Dann wird 6× ausgeäthert und die wäßrige Lösung mit konz. Natronlauge (30proz.) neutralisiert. Die neutrale Lösung wird mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Fp. 161–167 nach Sublimation 167–170°.

Ausbeute 1,6–1,9 g (81–97%).

$C_{10}H_7NO_2$  (173,16) ber.: C 69,36%; H 4,07%; N 8,09%;  
gef.: C 69,31%; H 4,23%; N 8,07%;  
C 69,47%; H 4,19%; N 8,11%.

### Darstellung der SCHIFFSchen Basen

2 g Aldehyd werden in 5 ml Alkohol gelöst (der 3-Hydroxychinolin-2-aldehyd wird in 10 ml Alkohol aufgeschlämmt) und bei Siedetemperatur eine äquimolare Menge Amin, Diamin bzw. Hydroxylaminhydrochlorid (gegebenenfalls in Alkohol gelöst) zugegeben. Dann wird noch 15 Minuten unter Rühren erhitzt.

A. Die SCHIFFSche Base fällt während des Erhitzens bzw. nach dem Abkühlen aus.

B. Die SCHIFFSche Base wird mit Wasser aus der alkoholischen Reaktionslösung gefällt.

C. Das 8-Hydroxychinolin-2-aldoxim fällt als Hydrochlorid aus.

Analyse des Hydrochlorids Fp. 215–220° (Z).



ber.: C 53,45%; H 4,01%; N 12,48%;

gef.: C 53,98%; H 4,34%; N 11,83%;

C 54,01%; H 4,52%; N 12,20%; N 12,15%.

Das Hydrochlorid wird in wäßriger Lösung mit 2 n Natronlauge zersetzt.

### Meßverfahren

Die Sauerstoffentwicklung des Substrat-Katalysator-Gemisches wurde im WARBURG-Apparat gemessen. Die Atmungströge enthielten 3,1 ml Lösung, die sich folgendermaßen zusammensetzte: 0,2 ml Ligand in DMF, 0,3 ml Metallsalzlösung, 0,5 ml Phosphat-Borax-Puffer, 1 ml Wasser. Im Seitenarm wurde 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben, die 10% DMF enthielt.

Im mittleren Einsatz befand sich 0,1 ml 37proz. Kalilauge. Zur Berechnung wurde als BUNSENScher Absorptionskoeffizient der des Wassers eingesetzt. Die wiedergegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus 6 Einzelmessungen.

Rostock, Institut für organische Katalysatorforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1964.