

Full Paper

Synthese und spektroskopische Eigenschaften von Alkylchinolin-8-ol-Extragenzien und deren Cu(II)-, Zn(II)- und Cd(II)-Komplexen

R. Neumann und E. Weber

Freiberg, TU Bergakademie, Institut für Organische Chemie

A. Möckel und G. Subklew

Jülich, Forschungszentrum GmbH, Institut für Angewandte Physikalische Chemie

Eingegangen am 18. Februar bzw. 30. Juni 1998

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M. J. Schwuger zum 60. Geburtstag gewidmet

Synthesis and Spectroscopic Properties of Alkylquinoline-8-ol Extractants and their Cu(II)-, Zn(II)- and Cd(II)-Complexes

Abstract. A series of deprotonizable chelating agents **HL** being characteristic of 2-, 5- and 7-alkyl substituted 8-hydroxyquinolines or 5- and 7-alkyl substituted 8-hydroxyquinolines of different alkyl chain length, **H1–H5**, and their Cu(II)-, Zn(II)- und Cd(II)-complexes, **M(1)₂–M(5)₂**, have

been synthesized. Influences of the alkyl groups, including substituent effects on the spectroscopic properties (MS, IR, UV-VIS, ¹H und ¹³C NMR) of the free ligands and its complexes are studied.

8-Hydroxychinolin und seine Derivate sind als chelatbildende Reagenzien seit langem bekannt und werden oft für die Extraktion und den Transport von Schwermetallionen eingesetzt [1]. Nach dem Endgruppen-Konzept [2] wurden sie als starrer Baustein in nichtcyclischen Liganden angewandt [3, 4]. Das Extraktions- und Komplexbildungsverhalten alkylsubstituierter Chinolin-8-ole mit verschiedenen Metallionen bildeten den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [5]. Die kommerziell verfügbaren chelatbildenden Extraktionsmittel, wie LIX 26[®] (Henkel KGaA) und Kelex 100[®] (Witco GmbH), sind für die selektive Abtrennung von Kupferionen von anderen Kationen, insbesondere Eisenionen entwickelt worden [6, 7]. Sie stellen Substanzgemische dar, deren aktive Hauptkomponenten im Kelex 100[®] 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)chinolin-8-ol [vor 1976 7-(3,3,5,5-Tetramethyl-hexyl-1-vinyl)chinolin-8-ol] und im LIX 26[®] ein in 7-Stellung ungesättigt, verzweigt C_{11–14}-substituiertes Chinolin-8-ol sind [8]. Umfangreiche Arbeiten zur Metallextraktion von Kupfer, Eisen, Gallium und Nickel mit chemisch einheitlichen langkettigen Alkylchinolin-8-olen sind von Uhlemann *et al.* [9] durchgeführt worden. Dabei wurde festgestellt, daß die Lage des Extraktionsgleichgewichts kaum von der Kettenlänge und der Art des Alkylsubstituenten, wohl aber von der Position des Alkylrestes (5- bzw. 7-Position) abhängig ist.

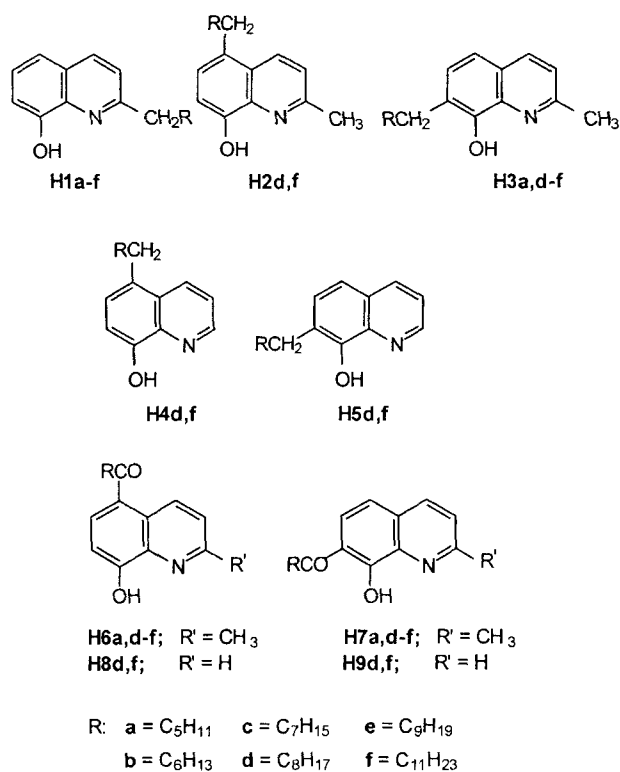
Die in der Technik, insbesondere in der Hydrometallurgie etablierten Verfahren zur flüssig/flüssig-Extraktion mit den

genannten Extraktionsmitteln zeichnen sich durch selektive Anreicherung eines Metallions gegenüber anderen Kationen aus. In der Abwasseraufbereitung sind gänzlich andere Bedingungen an ein Verfahren zur Schwermetallabtrennung zu stellen. Die Selektivität der Komplexbildner gegenüber einzelnen Metallen ist nicht erwünscht, sondern alle in der Industrieleitverordnung erwähnten Schwermetalle Kupfer, Nickel, Zink, Chrom, Cadmium und Quecksilber sollten in einem Schritt unter den jeweils geforderten Grenzwert im unteren ppm-Bereich extrahiert werden. Nicht toxische Ionen, wie Ca²⁺ und Mg²⁺, sollten nicht extrahiert werden, um die Beladungskapazität der Ionenaustauscher nicht einzuschränken. Weiterhin müssen die komplexbildenden Tenside in einer organischen Phase, möglichst einem langkettigen Kohlenwasserstoff, gut und in der wäßrigen Phase wenig löslich sein, um eine organisch chemische Belastung des zu reinigenden Abwassers auszuschließen und somit gleichzeitig den Verlust an Extraktionsmittel aus ökologischen und ökonomischen Gründen gering zu halten.

In diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchen konnte gezeigt werden, daß die simultane Extraktion von Schwermetallionen Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ und Pb²⁺ aus Deponiesickerwässern mit LIX 26[®] bis zu Schwermetallgehalten von < 0,1 µg/l möglich ist [10]. Deshalb wird die Suche nach derartigen Chelatbildnern mit Breitbandselektivität weitergeführt. Unsere Untersuchungen sind insbesondere auf

die Beziehung von chemischer Struktur des chelatbildenden Reagenzes und der Chelatbildung einerseits und der Extraktionswirkung andererseits gerichtet [11a, 11b], um zunehmend besser Voraussagen und Rückschlüsse auf Wirkungen und Wechselwirkungen treffen zu können. In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluß von Alkylsubstituenten in unterschiedlichen Ringpositionen am Chinolin-8-ol auf die spektroskopischen Eigenschaften berichtet.

Untersucht wurden als H-acide chelatbildende Modellsubstanzen Kelex®-ähnliche Reagenzien HL ($L = 1-5$) mit Alkylresten unterschiedlicher Kettenlänge in unterschiedlichen Positionen am Chinolin-8-olat-Gerüst, wodurch einerseits die notwendige Lipophilie und andererseits eine Donorverstärkung bewirkt werden. Schema 1 zeigt die synthetisierten Alkylchinolin-8-ole **H1-H5** und Acylchinolin-8-ole **H6-H9**.



Schema 1

Synthese

Als alternative Synthesewege für alkylsubstituierte Chinolin-8-ole sind prinzipiell kondensierende Ringschlußreaktionen alkylsubstituierter Edukte einerseits und die Einführung von Alkylresten in das bereits vorhandene Chinolin-8-ol-Grundgerüst andererseits möglich. Zur Darstellung der H-aciden Chelatbildner HL ($L = 1-5$) bieten sich, unter Berücksichtigung der Elektronendichteverteilung im Ringsystem des 8-Hydro-

xychinolins, nucleophile Substitution in der 2-Position bzw. elektrophile Substitutionen in den 5- und 7-Positionen an. Die direkte Einführung der Alkylreste C₆H₁₃ – C₁₂H₂₅ in die 2-Position des 8-Hydroxychinolins zu **H1** wurde in Analogie an eine Literaturvorschrift [12] vorgenommen. Sie gelingt bequem durch Reaktion von 8-Hydroxychinolin mit der entsprechenden Alkyl-Lithium-Verbindung in Ether und anschließende Hydrolyse. Die 5- und 7-Alkyl-8-hydroxychinoline **H2** und **H3** sowie die 5- und 7-Alkyl-8-hydroxyquinoline **H4** und **H5** wurden in Anlehnung an Literaturangaben [9a, 13, 14] durch Friedel-Crafts-Acylierung von 8-Hydroxychinolin bzw. -chinolin, Trennung der nebeneinander gebildeten 5- und 7-Acyl-8-hydroxychinoline **H6** und **H7** bzw. 5- und 7-Acyl-8-hydroxyquinoline **H8** und **H9** und Reduktion nach Huang-Minlon synthetisiert. Die Kenndaten der nonylsubstituierten Verbindungen **H1d-H5d** sind in der Tab. 1 angegeben; die der Verbindungen **H1a-c, e, f, H2e, f, H3a, e, f, H4f, H5f** befinden sich im experimentellen Teil.

Zur Acylierung von 8-Hydroxychinolinen mit Carbonsäurechloriden unter Friedel-Crafts-Bedingungen werden in der Literatur keine einheitlichen Angaben gemacht [13, 15-17], doch ist wohl immer mit 5- und 7-Acylverbindungen zu rechnen [18]. Sie gehen aus den 8-Chinolyestern durch Fries-Umlagerung hervor, wobei diese auf intramolekularem (7-Acylverbindungen) oder intermolekularem Wege (5- und 7-Acylverbindungen) [19] entstehen können. Das Isomerenverhältnis (*para* : *ortho*) wird wesentlich von der Temperatur, der Art des Lösungsmittels sowie der Art, Qualität und Menge des Katalysators beeinflusst. Bei den hier angewandten Reaktionsbedingungen (75-80 °C, doppelt molare Menge AlCl₃) lieferte die Acylierung in Nitrobenzol die 5- und 7-Acylverbindungen **H6** bzw. **H7** und **H8** bzw. **H9** im Verhältnis von ca. 1 : 3,5; in 1,2-Dichlorethan betrug es dagegen $\geq 5 : 1$. Dies ist insofern bemerkenswert, als die intermolekulare Umlagerung, die eine mehr oder weniger vollständige Ionisierung der Acylverbindung erfordert, in stärker polaren Lösungsmitteln begünstigt sein sollte. Anhand der Bruchstücke in den Massenspektren der GC-Peaks ist eine rasche und eindeutige Zuordnung der Isomeren schon während der Präparation möglich (s. u.). Nach Trennung durch fraktionierende Kristallisation oder Säulenchromatographie beträgt die Ausbeute der isolierten Isomere zusammen 40-64% der Theorie. Die Kenndaten der Verbindungen **H6a, H6d-f, H7a, H7d-f, H8d,f und H9d,f** sind im experimentellen Teil angegeben.

Die Bestimmung der Verteilungsverhältnisse zwischen organischer und wässriger Phase bei der flüssig/flüssig-Extraktion von Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ und Cd²⁺ mit den nonylsubstituierten Verbindungen HL ($L = 1d, 3d-5d$) haben gezeigt [11], daß die Extraktionsreaktion durch Gleichung (1) beschrieben werden kann.

Tab. 1 Nonylchinolin-8-ole HL und deren Chelate ML₂ (L = **1d** – **5d**): Summenformeln, Schmelztemperatur, Elementaranalyse, UV-VIS- und IR-spektroskopische Daten

L	Summenformel (Molmasse)	<i>Fp.</i> °C	Elementaranalyse Ber./gef. % CHN	UV-VIS: λ_{\max} nm(ϵ_{\max}) in CHCl ₃	IR (KBr): ν/cm^{-1} Bereich 1700–700 cm^{-1}
1d	C ₁₈ H ₂₅ NO (271,4)	<i>Kp.</i> (Pa) 164–168(8) ^{a)}	79,66 9,28 5,16 79,70 8,87 5,47	246 (49176) 306 (3236)	1607, 1572, 1508, 1470, 1438, 1368, 1327, 1248, 1204, 834, 751, 718
	Cu(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (604,3)	118–123	71,55 8,01 4,64 71,61 7,99 4,65	269 (61308) 304 (3948) 394 (3658)	1605, 1566, 1503, 1431, 1382, 1339, 1270, 1109, 836, 757
	Zn(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (606,2)	94–106	71,33 7,98 4,62 71,33 7,97 4,66	250 (30080) 269 (57212) 288 (3788)	1605, 1593, 1564, 1504, 1432, 1377, 1344, 1332, 1275, 1111, 1058, 834, 746
	Cd(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (653,2)	260–265	66,20 7,41 4,29 66,22 7,48 4,24	250 (45524) 372 (3506)	1595, 1560, 1510, 1454, 1377, 1335, 1293, 1250, 1110, 1060, 835, 744
2d	C ₁₉ H ₂₇ NO (285,4)	39–41	79,95 9,53 4,91 79,83 9,48 5,08	250 (42949) 313 (3188)	1607, 1578, 1511, 1479, 1408, 1363, 1337, 1256, 1229, 1156, 832, 793, 716
	Cu(C ₁₉ H ₂₆ NO) ₂ (632,4)	126–132	72,17 8,29 4,43 72,22 8,04 4,56	272 (61462) 290 (7872) 386 (4478)	1607, 1568, 1545, 1468, 1434, 1373, 1172, 1099, 826, 799, 737
	Zn(C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O _{2,5}) (634,2)	104–113	70,96 8,31 4,36 71,00 8,42 4,75	273 (70882) 406 (4288)	1612, 1567, 1516, 1468, 1413, 1370, 1276, 1177, 1094, 833, 799, 742
	Cd(C ₁₉ H ₂₆ NO) ₂ (681,2)	> 300 (Z)	67,00 7,69 4,11 67,36 7,45 4,07	262 (29141) 317 (2031) 389 (3260)	1698, 1655, 1631, 1561, 1454, 1410, 1361, 1337, 1302, 1093, 835, 794, 732
3d	C ₁₉ H ₂₇ NO (285,4)	22 <i>Kp.</i> (Pa) 148–151(8) ^{b)}	79,95 9,53 4,91 79,92 9,50 5,14	250 (47635) 312 (2886)	1607, 1566, 1511, 1455, 1430, 1368, 1327, 1245, 1135, 1100, 1033, 836, 793, 725
	Cu(C ₁₉ H ₂₆ NO) ₂ (632,4)	115–118	72,17 8,29 4,43 72,43 8,51 4,38	274 (77480) 295 (7232) 410 (5085)	1634 (sh.1607), 1555, 1512, 1450, 1412, 1387 (sh. 1379), 1333, 1275, 1114, 833, 749
	Zn(C ₁₉ H ₂₆ NO) ₂ (634,2)	135–150	71,96 8,26 4,42 71,98 8,12 4,35	275 (73914) 404 (6026)	1602, 1562, 1513, 1414, 1374, 1336, 1273, 1116, 1025, 837, 749
	Cd(C ₁₉ H ₂₆ NO) ₂ (681,3)	205–210	67,00 7,69 4,11 67,29 7,79 4,16	272 (59274) 342 (3638) 390 (3862)	1699, 1631, 1549, 1513, 1441, 1412, 1371, 1339, 1277, 1111, 832, 740
4d	C ₁₈ H ₂₅ NO (271,4)	61–62 59–60 [9a]	79,66 9,28 5,16 79,80 9,16 5,12	248 (49934) 332 (4630)	1623, 1579, 1507, 1475, 1464, 1417, 1373, 1274, 1220, 1180, 1153, 1046, 825, 786
	Cu(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (604,3)	165–172 171–173 [9b]	71,55 8,01 4,64 71,55 8,13 4,70	266 (64048) 428 (6519)	
	Zn(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (606,2)	153–155	71,33 7,98 4,62 71,32 7,82 4,63	260 (43426) 348 (3162) 398 (4630)	1629, 1596, 1574, 1505, 1408, 1385, 1287, 1246, 1166, 1096, 1045, 837, 786
	Zn(C ₁₈ H ₂₆ NO ₂) ₂ (642,2)	90–104	67,33 8,16 4,36 67,43 8,25 4,49		
	Cd(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (653,2)	269–279	66,20 7,41 4,29 66,22 7,43 4,37	259 (42573) 344 (3910) 399 (5324)	1699, 1630, 1596, 1571, 1505, 1243, 1407, 1384, 1323, 1243, 1093, 837, 785
	Cd(C ₁₈ H ₂₆ NO ₂) ₂ (689,2)	275–280	62,74 7,60 4,06 62,72 7,59 4,03		
5d	C ₁₈ H ₂₅ NO (271,4)	28–29	79,66 9,28 5,16 79,85 9,09 5,34	248 (49675) 316 (2732)	1630, 1574, 1504, 1465, 1406, 1374, 1279, 1237, 1180, 1109, 1039, 826, 723
	Cu(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (604,3)	115–147 144–145 [9b]	71,55 8,01 4,64 71,80 8,07 4,82	268 (90612) 294 (5866) 426 (4573)	1637, 1592, 1574, 1503, 1454, 1398, 1314, 1250, 1187, 1110, 1046, 821, 786, 758, 723
	Zn(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (606,2)	165–195	71,33 7,98 4,62 71,38 8,02 4,90	268 (59186) 340 (3176) 404 (3443)	1630, 1602, 1567, 1496, 1454, 1377, 1314, 1250, 1187, 1117, 1053, 828, 758, 723
	ZnC ₅₄ H ₇₃ N ₃ O ₃ (877,6)	120–170	73,99 8,28 4,79 74,08 8,46, 4,95	250 (14845) 268 (14236) 408(7966)	1595, 1574, 1503, 1454, 1398, 1314, 1250, 1187, 1110, 1046, 828, 800, 758, 723
	Cd(C ₁₈ H ₂₄ NO) ₂ (653,2)	245–50	66,20 7,41 4,29 66,25 7,36 4,29	264 (54751) 394 (3772)	1637, 1602, 1560, 1510, 1454, 1377, 1314, 1250, 1187, 1110, 1053, 814, 793, 744

^{a)} n_D^{20} 1,5460 ^{b)} n_D^{20} 1,5495



Um die synthetisierten Verbindungen hinsichtlich ihres unterschiedlichen Komplexbildungs-, Extraktions- und Reextraktionsverhaltens besser bewerten zu können, sind gemäß Gleichung (1) aus den nonylsubstituierten Chinolinen **H1**–**H5** die neutralen Komplexe ML_2 : $M = Cu(II), Zn(II), Cd(II)$ als Modellsubstanzen isoliert und charakterisiert worden. Infolge geringer Löslichkeit der Liganden im wässrigen Milieu waren der Bestimmung von Säure- und Komplexstabilitätskonstanten Grenzen gesetzt. Es kann aber auf Literaturwerte ähnlicher Verbindungen im System Dioxan/Wasser zurückgegriffen werden [9g,f, 12, 20, 21] (pK_a -Werte der aktiven Komponenten von Kelex 100® und LIX 26® vgl. [22]). Substituenten in 7-Stellung beeinflussen danach diese Größen am stärksten. Durch Alkylsubstitution am Oxin in 2-, 5- und 7-Stellung nimmt der pK_a -Wert für die Dissoziation der OH-Gruppe zu. Dies steht mit induktiven Effekten im Einklang. Ebenso steigt der pK_a -Wert der NH-Gruppe durch Alkylsubstitution in 2- und 5-Position. Die Chelat-Stabilitätskonstanten gehorchen für 8-Hydroxychinoline der Reihe $Cu > Zn > Cd$.

Die Darstellung der Metallchelate ML_2 gelingt problemlos in wässrig-acetatgepufferter alkoholischer Lösung. Die Bis(alkylchinolin-8-olato)-Metall(II)-Verbindungen fallen in fast quantitativer Ausbeute in der Regel als lockere Wasseraddukte, aber auch als relativ stabile Dihydrate oder Mono- bzw. Hemihydrate an. Die wasserfreien Verbindungen werden durch Trocknen über P_4O_{10} i. Vak. erhalten. In der Tab. 1 sind die analytischen Daten der Cu(II)-, Zn(II)- und Cd(II)-Chelate mit $L = 1 - 5$ angegeben. Die Daten der Komplexe ($Cu(1a)_2, Zn(2e)_2 \cdot H_2O, Zn(2f)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O, Cd(2f)_2$) befinden sich experimentellen Teil. Aus $ZnCl_2$ und **H5d** im Mol-Verhältnis 1:3 resultierte ein Komplex, dem lt. Elementaranalyse und IR-Spektrum die Zusammensetzung $Zn(5d)_2 \cdot H5d$ zukommt.

Spektroskopische Charakterisierung

Für die nachfolgende vergleichende Diskussion der spektroskopischen Untersuchungen wurden die nonyl- und nonanoylsubstituierten Verbindungen **H1d**–**H9d** herangezogen. Da die Länge des Alkylrestes keinen nennenswerten Einfluß sowohl auf die spektroskopischen Daten des Chinolinringes als auch auf die direkt an ihm gebundenen Atomgruppen hat, treffen die für diese Verbindungen angegebenen Werte praktisch für alle Verbindungen derselben Formelnummer zu (s. auch exp. Teil).

Massenspektroskopie

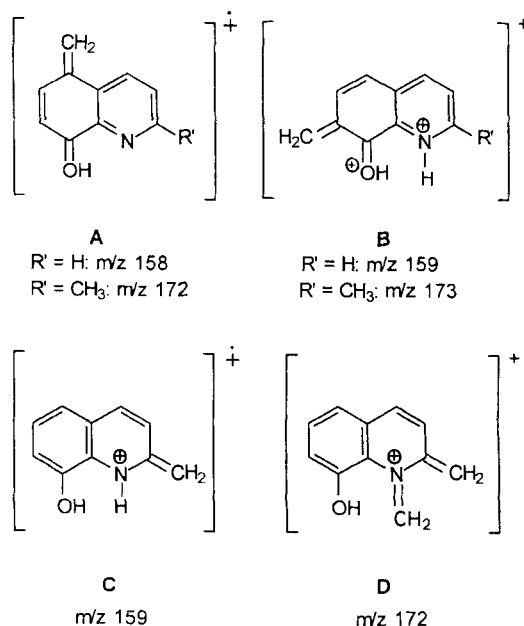
In den Alkylverbindungen kann die Hauptfragmentie-

rungssequenz durch Spaltung des Alkylsubstituenten am Chinolin- bzw. Chinaldinring beschrieben werden zu **A** für **H4d** bzw. **H2d**, **B** für **H5d** bzw. **H3d** und **C** für **H1d** als jeweiligen Basispeak (Schema 2). Diese Bruchstücke entstehen durch McLafferty-Umlagerung, wobei in den 2- und 7-alkylierten Chinolinen ein Wasserstoffatom aus der 3'-Position der Kette bevorzugt auf das Stickstoffatom übertragen wird [23]. Bei den 5-alkylierten Chinolinen erfolgt keine H-Übertragung. Die 2-alkylierten Verbindungen **H1** liefern aufgrund der in Nachbarschaft zum Stickstoff typischen β -Spaltung das Bruchstück **D**. Während die 7-alkylierten Verbindungen **H5d** und **H3d** durch β -Spaltung signifikante $[M-C_7H_{15}]^+$ -Ionen ergeben, spielen diese in den 5-Alkylverbindungen eine untergeordnete Rolle, ebenso wie $[M-OH]^+$, $[M-C_3H_7]^+$, $[M-C_4H_9]^+$ etc.

Das wichtigste Bruchstück der Acylverbindungen **H6d**–**H9d** ist das durch Spaltung des Alkylrestes entstandene Acylium-Ion **E**. Schlüsselfragmente stellen ferner die Ionenradikale **F** und die Ionen **G** dar (Schema 3). Ihre Intensitäten differieren beachtlich in Abhängigkeit vom Substitutionsort. Während in den 5-Acylverbindungen **H6d** und **H8d** die durch McLafferty-Umlagerung gebildeten $[M-C_7H_{14}]^+$ Bruchstücke dominieren, sind in den 7-Acylverbindungen **H7d** und **H9d** die $[M-C_6H_{13}]^+$ Bruchstücke stabilisiert.

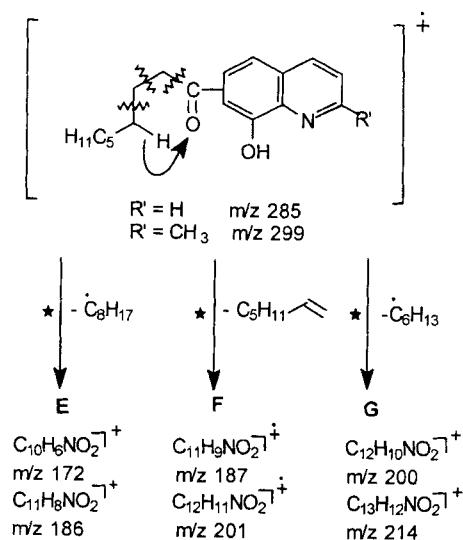
UV-VIS-Spektroskopie

Die spektroskopischen Daten (λ_{max} , ϵ_{max}) für die isomeren Nonylchinoline **H1d**, **H4d**, **H5d** und die isomeren Nonylchinaldine **H2d**, **H3d** sowie für ihre Cu(II)-



Schema 2 Massenspektroskopische Fragmente stellungsisomerer Nonylchinolin-8-ole und -chinaldin-8-ole **H1d**–**H5d**

Zn(II)- und Cd(II)-chelate sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die Spektren wurden in Chloroform im Wellenlängenbereich 235–500 nm aufgenommen.



Schema 3 Massenspektroskopische Fragmentierung stellungsisomerer Nonanoylcholinol-8-ole bzw. -chinaldin-8-ole **H6d–H9d**

Die nahezu identischen UV-VIS-Spektren der Liganden sind durch zwei Absorptionen zwischen 246–250 nm und 306–332 nm charakterisiert. In den Chelaten sind diese bathochrom verschoben (vgl. Abb. 1). Zumeist tritt noch eine schwache Absorption bei 386–408 nm auf, im Falle $\text{Cu}(\mathbf{4d})_2$ und $\text{Cu}(\mathbf{5d})_2$ bei 426–428 nm. Letztere könnte Ausdruck höherer Koordinationsstabilität sein. Im kurzwelligen UV zeigen alle Cu(II)-Chelate sowie die Zn(II)-Chelate mit $\mathbf{L} = \mathbf{1d}–\mathbf{3d}$, $\mathbf{5d}$ und die Cd(II)-Chelate mit $\mathbf{L} = \mathbf{3d}$, $\mathbf{5d}$ gegenüber den freien Komplexbildnern, deren ϵ_{max} -Werte mit ca. 49×10^3 ungefähr gleich sind, merklich hyperchrome Effekte. In $\text{Cu}(\mathbf{5d})_2$, $\text{Cu}(\mathbf{3d})_2$ und $\text{Zn}(\mathbf{3d})_2$ treten sie besonders deutlich hervor. Die molaren Extinktionen der Chelate $\text{Cd}(\mathbf{1d})_2$, $\text{Cd}(\mathbf{2d})_2$, $\text{Cd}(\mathbf{4d})_2$, $\text{Zn}(\mathbf{4d})_2$ sind etwas niedriger als die der freien Komplexbildner, was in der geringeren Stabilität dieser Komplexe begründet zu sein scheint. In den Hydrochloriden der Nonyl-8-hydroxycholinol- und -chinaldin-8-ole ist die erste Bande in den langwelligen Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 263–269 \text{ nm}$) verschoben, bei geringerer molarer Extinktion ($\epsilon_{\text{max}} \sim 20–35 \times 10^3$). Die zweite Bande ist breit und diffus.

UV-spektrometrisch wurden auch die Löslichkeiten der freien Komplexbildner und der Chelate in Wasser und in Decan bestimmt. Die Löslichkeit der Komplexbildner in Decan ist $>10^{-2} \text{ mol/l}$, in Wasser $\leq 10^{-6} \text{ mol/l}$ und stößt damit an die Grenze der Bestimmung mittels TOC. Erhöhung des pH-Wertes vergrößert die Wasserlöslichkeit nur unwesentlich, während eine pH-Wert-

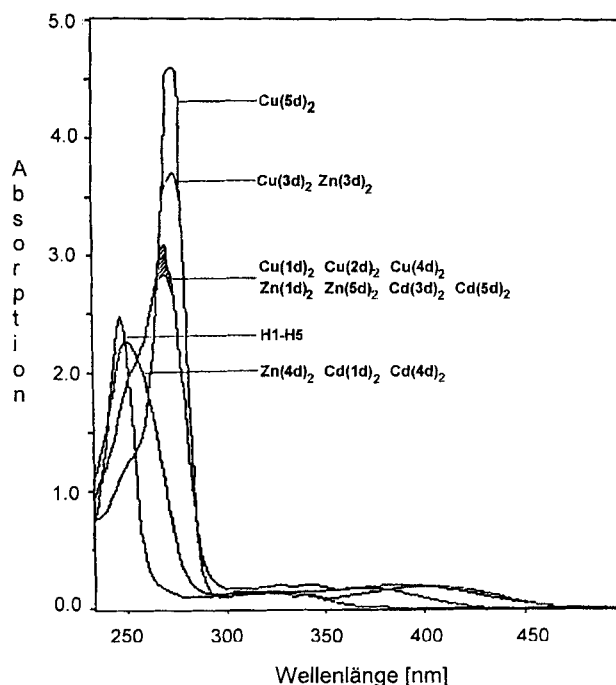


Abb. 1 Absorptionsspektren der Komplexbildner HL ($\mathbf{L} = \mathbf{1d}–\mathbf{5d}$) und ihrer Cu(II)-, Zn(II)- und Cd(II)-Chelate in Chloroform, ($c = 10^{-4} \text{ M}$, Schichtdicke 0,5 cm)

Erniedrigung auf pH 2 eine um bis zu 3 Größenordnungen höhere Löslichkeit ergibt. Die Wasserlöslichkeit der Komplexe ist sehr gering. Für $\text{Cu}(\mathbf{3d})_2$ beträgt sie $7 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$; für $\text{Zn}(\mathbf{3d})_2$ $5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$, für $\text{Cd}(\mathbf{3d})_2$ $4 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$; die der Metallchelate mit $\mathbf{L} = \mathbf{5d}$ liegt noch darunter. Die extrem geringe Löslichkeit der Komplexe mit $\mathbf{L} = \mathbf{4d}$ könnte auf die Bildung stabiler Dihydrate zurückzuführen sein. In Decan ist $\text{Zn}(\mathbf{3d})_2$ 2×10^{-3} molar und $\text{Cu}(\mathbf{3d})_2$ 3×10^{-3} molar löslich; alle Cd(II)-Komplexe sind sehr schwer löslich.

IR-Spektroskopie

Die Hauptabsorptionspeaks im Meßbereich $2000–700 \text{ cm}^{-1}$ der als KBr-Preßlinge aufgenommenen freien Komplexbildner und ihrer Chelate sind in der Tab. 1 angegeben. Die Spektren sind einander sehr ähnlich und zeigen die für diese Verbindungsklasse charakteristischen Absorptionen. Die CH-Valenzschwingungen werden als starke Absorptionspeaks bei 3035 ± 22 , 2928 ± 2 (sh. 2959 ± 6) und $2851 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die OH-Valenzschwingung erscheint als breite Bande für **H4** mit dem Absorptionsmaximum bei 3322 cm^{-1} , für **H1–H3**, **H5** bei 3398 cm^{-1} . Entsprechendes wird lagekonstant und konzentrationsunabhängig auch für die Spektren der gelösten Verbindungen ($10^{-1}–10^{-4} \text{ M}$ in CCl_4) beobachtet. Dies spricht für intramolekulare OH...N-Brückenbindung sowohl im Festkörper als auch in Lösung. Bei den in den Festkörperspektren auftretenden

breiten Absorptionsmaxima bei 3415 – 3445 cm^{-1} handelt es sich um koordinierte Wasseranteile. In den als Film (Hexachlorbutadien) aufgenommenen Spektren sind diese Absorptionen – Ausnahme $\text{Zn}(\mathbf{5d})_2 \cdot \mathbf{H5d}$ – nicht mehr vorhanden. Aufgrund der Koordination mit dem Metall sind sowohl die $\nu_{\text{C}=\text{N}^-}$ als auch die $\nu_{\text{O-Phenyl}^-}$ Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die M–O-Absorption im Bereich von 850–900 cm^{-1} ist sehr schwach und kaum geeignet, eine Beziehung zwischen der Lage der Absorptionsmaxima und den Stabilitätskonstanten aufzuzeigen, wie dies für Metalloxinate versucht worden ist [24].

¹H-NMR-Spektroskopie

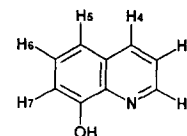
Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Protonen des aromatischen Kerns und der direkt am aromatischen Ring gebundenen Methyl- und Methylen-Gruppen sind in der Tab. 2 angegeben. Für die Protonen der Alkylkette gelten die erwarteten Bereiche (1,83–0,86 ppm). Gegenüber dem 8-Hydroxychinolin bzw. -chinaldin bewirkt der Alkylrest in den Verbindungen mit $L = 1-5$ Hochfeldverschiebung aller Ringprotonen. Die Abweichung ist in *ortho*-Stellung am größten. Aufgrund seiner räumlichen Nähe zum magnetisch anisotropen Stickstoff zeigt in **H4** und **H5** das H2 die größte chemische Verschiebung. In den 2-substituierten Verbindungen ($L = 1-3$) erscheint H4 bei tiefstem Feld. Obgleich in den Komplexen die Protonen des Chinolinrings nicht in die Metallionenkoordination einbezogen werden, sind sie abgeschirmt und ihre chemischen Verschiebungen sowohl durch induktive Effekte als auch durch Veränderung in der Molekülgeometrie beeinflusst. Im Vergleich zu den Protonen des Heterorings werden die Protonen des Phenolrings weniger abgeschirmt [25, 26] (vgl. Tab. 2).

Die Protonen im Heteroring ergeben für **H4** und **H5** ein AMX-, für **H1–H3** ein AX-Kopplungsmuster; im Phenolring für **H2–H5** ein AB-, für $\text{Zn}(\mathbf{3})_2$ und $\text{Zn}(\mathbf{4})_2$ ein AX- und für **H1** ein ABC-Muster. Die Kopplungskonstanten in den Komplexen unterscheiden sich bis auf wenige Ausnahmen nicht von denen der Chelatbildner (s. Tab. 2). Feinaufspaltung der H4-Dublett- ($L = 1, 3$) bzw. der H4-Quartett-Resonanzlinie ($L = 5$) infolge long-range spin-spin-Wechselwirkung mit dem H5 konnte nicht beobachtet werden. Aus der Bildung des Chinoliniumkations resultiert für die Hydrochloride der freien Komplexbildner eine Entschirmung aller Ringprotonen ($\text{H4} > \text{H3} \sim \text{H5}$, $\text{H7} > \text{H2}$), d.h., es erfolgt eine Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte π -System.

¹³C-NMR-Spektroskopie

In der Tab. 3 sind für die Nonanoylverbindungen **H6d–H9d**, die Nonylverbindungen **H1d–H5d** und die Komplexe $\text{Zn}(\mathbf{1d})_2$ – $\text{Zn}(\mathbf{5d})_2$ sowie zum Vergleich für 8-Hydroxychinolin und -chinaldin die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffe angegeben. Sie sind unter Zuhilfenahme von Korrelationstabellen und Inkrementsystemen [27] berechnet und mit den gemessenen Werten unter Berücksichtigung der aus APT- und unentkoppelten Spektren erhaltenen Zusatzinformationen verglichen worden. Infolge sehr geringer Unterschiede in den δ -Werten ($\Delta\delta < 2\text{ppm}$) können die in der Tab. 3 gekennzeichneten Zuordnungen auch austauschbar sein. Die so getroffenen Zuordnungen erlauben für die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, bezogen auf Oxin, nachstehende Aussagen: Die größte chemische Verschiebung zeigt in den 2-substituierten Verbindungen **H1**, **H2**, **H3** und im 2-Methyloxin (vgl. aber [28]) jeweils das C2, in **H4**, **H5** und im

Tab. 2 ¹H-NMR chemische Verschiebungen der Nonylchinolin-8-ole **H1d–H5d** und ihrer Zn(II)-Komplexe in CDCl_3 (δ/ppm , gegen TMS_{int})



Verb.	Chemische Verschiebung δ/ppm ^{a)}								
	H2	H3	H4	H5	H6	H7	ArCH ₂	ArCH ₂ CH ₂	ArCH ₃
H1d	–	7,26	8,00	7,24	7,35	7,18	2,94	1,83	–
H2d	–	7,29	8,18	–	7,17	7,04	2,90	1,64	2,70
H3d	–	7,27	7,97	7,22	7,20	–	2,83	1,70	2,70
H4d	8,76	7,43	8,32	–	7,26	7,09	2,93	1,67	–
H5d	8,74	7,35	8,09	7,34	7,26	–	2,85	1,71	–
$\text{Zn}(\mathbf{1d})_2$	–	7,13	8,09	7,26	7,39	6,91	2,61	1,93	–
$\text{Zn}(\mathbf{2d})_2$	–	7,12	8,23	–	7,13	7,10	2,84	1,83–1,64	2,38
$\text{Zn}(\mathbf{3d})_2$	–	7,34	8,18	7,44–7,00	–	–	2,89	1,71	2,43
$\text{Zn}(\mathbf{4d})_2$	8,23	7,33	8,03	–	7,01	6,49	2,84	1,60	–
$\text{Zn}(\mathbf{5d})_2$	8,65	7,07	8,01	7,35	6,87	–	3,12	1,71	–
$\text{Zn}(\mathbf{5d})_2 \cdot \mathbf{H5d}$	8,68	7,17	8,03	7,35	6,99	–	3,03	1,72	–

^{a)} Kopplungskonstanten: $^3J_{2,3} = 4,1\text{Hz}$ (**H4**, **H5**), $7,7\text{Hz}$ ($\text{Zn}(\mathbf{5d})_2$), $8,2\text{Hz}$ ($\text{Zn}(\mathbf{4d})_2$); $^3J_{3,4} = 8,1\text{Hz}$ (**H1**), $8,3\text{Hz}$ (**H3**, **H5**), $8,5\text{Hz}$ (**H2**, **H4**); $^3J_{5,6} = ^3J_{6,7} = 8,0\text{Hz}$ (**H1**); $^3J_{5,6} = 8,3\text{Hz}$ (**H3**), $7,8\text{Hz}$ (**H5**); $^3J_{6,7} = 7,4\text{Hz}$ (**H4**), $7,5\text{Hz}$ (**H1**), $7,7\text{Hz}$ (**H2**); $^4J_{2,4} = 1,3\text{Hz}$ (**H4**, **H5**), $4,2\text{Hz}$ ($\text{Zn}(\mathbf{5d})_2$); $^4J_{5,7} = 1,1\text{Hz}$ (**H1**);

Oxin das C8. Die Ringalkylierung (die Länge der hier beschriebenen Reste ist ohne Einfluß) bringt am *ipso*-Kohlenstoff eine Tieffeldverschiebung von $13 \pm 1,5$ ppm, die Ringacylierung ca. 7 ppm und die Methylierung in 2-Stellung durchschnittlich 8,5 ppm. Die größere Tieffeldverschiebung zeigen jeweils die 7-substituierten Verbindungen. Die geringere Verschiebung der 5-substituierten Verbindungen kann mit der *peri*-Wechselwirkung zwischen der Alkyl- bzw. Acylgruppe und dem H4 erklärt werden. Gegenüber dem Oxin bewirkt in **H1**, **H3** und **H5** der *para*-ständige Alkylsubstituent für C10 eine Hochfeldverschiebung von ca. 2 ppm; aus der *ortho*-Position beträgt sie in **H4** $-1,6$ ppm und in **H2** unter dem Einfluß der *para*-Methyl- und der *ortho*-Alkylgruppe $-3,5$ ppm. Sehr geringen Einfluß auf die Verschiebungen der übrigen C-Atome hat der Alkylrest in 2-Stellung.

Die Ringacylierung ergibt für den *ipso*-Kohlenstoff eine Tieffeldverschiebung von ca. 7 ppm in **H8** und **H9**. Die 5-Acylierung hat auf die chemische Verschiebung des C4 interessanterweise keinen Einfluß. Gegenüber den sauren Liganden bewirkt die Komplexbildung mit Zn^{2+} eine starke Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = 9,6 \pm 0,8$ ppm) am C8, das in den untersuchten Komplexen $Zn(\mathbf{1d})_2 - Zn(\mathbf{5d})_2$ jeweils die größte chemische Verschiebung hat. Aus den in der Tab. 3 getroffenen Zuordnungen der chemischen Verschiebungen für die anderen C-Atome läßt sich folgende Tendenz ableiten: Durch die Komplexbildung am stärksten beeinflusst wird nach dem C8 das dazu *para*-ständige C5, das hochfeldverschoben wird ($\Delta\delta = -3$ bis -8 ppm). Bei tieferem

Feld erscheinen C4, C7 und C9. Die verbreiterten Resonanzlinien in $Zn(\mathbf{4d})_2$ lassen auf starke Wechselwirkung zwischen Zn(II) und dem π -Elektronensystem des Liganden schließen.

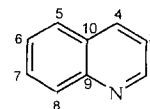
Mit dem Programm ACD-Labs sind für 5- und 7-Methyl- bzw. 5- und 7-Acetyl-8-hydroxychinolin sowie für 5- und 7-Methyl- bzw. 5- und 7-Acetyl-8-hydroxychinolin die ^{13}C -chemischen Verschiebungen berechnet worden. Sie bestätigen im wesentlichen die in der Tab. 3 getroffenen Zuordnungen. Ohne weiterführende Experimente bleiben danach einige Zuordnungen unsicher.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Thomas und Herrn U. Reimer für die Unterstützung bei der Interpretation von NMR-Spektren und Herrn Prof. Dr. H. Hartmann für die Berechnung und Diskussion von ^{13}C -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 285) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung und Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte (Mikroheiztisch, VEB Wägetechnik Rapido, Radebeul); Brechungsindices (Refraktometer, Carl Zeiss, Jena); IR (FT-IR Spektrometer, Modell 1600, Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, USA); UV-VIS (Spektrometer M 500, Carl Zeiss, Jena); 1H - und ^{13}C -NMR: (Spektrometer MSL 300, Bruker, 300, 130 bzw. 75, 470 MHz, in $CDCl_3$, δ -Werte, Me_4Si als interner Standard); GC/MS (Gerät 5890; Serie II/MS 5989A, Hewlett Packard, Palo Alto, USA; $T = 220 - 280$ °C, $5 - 10$ °C/min); Elementaranalysen (CHNO-Rapid, Foss-Heraeus, Hanau).

Tab. 3 ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von (δ /ppm) Nonylchinolin-8-olen **H1d**–**H5d**, Oxin, 2-Methyloxin und deren Zn(II)-Komplexe, sowie der Nonanoylchinolin-8-ole **H6d**–**H9d** in $CDCl_3$ bzw. $^*DMSO-d_6$ (δ /ppm gegen TMS_{int})



Verb.	Chemische Verschiebung δ /ppm								
	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
H1d	160,7	122,1	136,0	117,4	126,5	109,6	151,8	137,6	126,7
$Zn(\mathbf{1d})_2$	159,8	121,2	140,2	114,6	129,8	111,4	161,6	139,6	127,9
H2d	156,0	122,0	132,8 ^{a)}	129,1	125,8 ^{a)}	109,1	149,9	138,0	125,0
$Zn(\mathbf{2d})_2$	158,7	121,5	128,8	136,0	126,0	114,1	155,1	140,1	122,7
H3d	156,6	121,6 ^{a)}	135,9	116,7 ^{a)}	128,7	124,4 ^{b)}	148,6	137,5	124,8 ^{b)}
$Zn(\mathbf{3d})_2$	155,0	120,7	140,0	110,4	131,1	128,8	158,8	138,9	126,3
H4d	147,1	121,1	132,7	129,3	126,9	109,3	150,5	138,7	126,9
$Zn(\mathbf{4d})_2$	144,9	119,7	134,7	140,3	127,6	113,4	158,1	140,3	129,3
H5d	147,5	120,7 ^{a)}	135,8	117,0 ^{a)}	129,8	124,5	148,1	138,2	126,8
$Zn(\mathbf{5d})_2$	146,0	119,4	138,5	110,8	131,4	128,7	157,8	139,7	128,7
$Zn(\mathbf{5d})_2 \cdot \mathbf{H5d}$	146,6	119,8	137,5	112,8	127,5	112,7	155,0	139,2	131,0
Oxin *	147,8	121,7	136,0	117,8	127,6	110,1	152,3	138,3	128,5
$Zn(ox)_2^*$	145,2	129,3	139,6	121,4	129,7	112,6	161,1	138,7	110,2
2-Meox *	156,8	122,6	136,0	117,4	126,5	109,7	151,6	137,6	126,5
$Zn(Meox)_2^*$	155,1	122,8	138,4	109,4	128,7	111,9	161,9	139,5	127,4
H6d	155,8 ^{b)}	124,6 ^{a)}	136,0 ^{a)}	125,2	131,4 ^{a)}	107,9	157,1 ^{b)}	137,6	124,9
H7d	158,7 ^{b)}	124,6	135,6	117,0 ^{a)}	125,0 ^{a)}	116,4	159,8 ^{b)}	139,7	130,4
H8d	148,0	123,8 ^{a)}	136,0 ^{a)}	125,1	132,4 ^{a)}	108,0	156,2	138,1	127,1
H9d	149,6	124,0 ^{a)}	135,7	117,2 ^{a)}	125,6 ^{a)}	116,3	160,6	140,1	132,2

^{a)} Zuordnung unsicher ^{b)} Zuordnung auch umgekehrt möglich

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurden ca. 50 – 100 mg der zu untersuchenden Substanz in 150 ml bidest. Wasser bzw. 1N H₂SO₄ 8 h bei 20 °C geschüttelt. Die Konzentrationsbestimmung der nach Absaugen erhaltenen gesättigten Lösungen erfolgte UV-spektrometrisch in 0,5 – 5 cm Quarzküvetten anhand von wäßrig/ethanolischen Eichlösungen oder mittels TOC (liquid-TOC nach FOSS-Heraeus, DIN 38 409).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Alkylchinolin-8-ole H1

Unter Argon wird zu 17 g (2,45 mol) Lithium in 300 ml wasserfreiem Ether bei –15 bis –10 °C 1 mol Bromalkan in 300 ml wasserfreiem Ether innerhalb von 3 h zugetropft und noch weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Es werden 29 g (0,2 mol) 8-Hydroxychinolin in 400 ml wasserfreiem Ether so zugegeben, daß die Temperatur von –10 °C nicht überschritten wird. Anschließend wird noch 3 h bei –10 °C gerührt. Dann wird unter Rühren auf Eis gegossen. Das nach Trennen der Schichten und Abdestillieren des Ethers verbleibende gelbe Öl wird mit konz. Salzsäure versetzt und unter leichtem Erwärmen gerührt, bis das Hydrochlorid zusammenballt. Mit wäßriger Natriumacetatlösung wird bei 70 °C wieder in die freie Base überführt und fraktionierend in Vakuum destilliert bzw. aus Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 70 – 75% d. Th. (analytische Daten vgl. auch Tab. 1).

H1a: *Kp*_{6Pa} 137 °C. – MS (*I*_{rel}%): M⁺ 229 (20), 186 (12), 172 (27), 159 (100).

C₁₅H₁₉NO ber.: C 78,56 H 8,35 N 6,11
(229,3) gef.: C 78,23 H 8,56 N 6,08.

H1a · HCl: *Fp.* 150–160 °C. – ¹H-NMR: δ/ppm = 11,1(br), 8,66(d), 7,62–7,57(m), 7,49–7,46(dd), 3,53(t), 1,46–1,86(m), 1,30(m), 1,18(m), 0,85(t). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 160,4; 149,2; 145,7; 130,7; 128,9; 128,5; 121,4; 120,5; 118,7; 33,8; 31,3; 29,9; 28,9; 22,4; 13,9.

C₁₅H₂₀ClNO ber.: C 67,78 H 7,58 N 5,27
(265,8) gef.: C 67,82 H 7,62 N 5,20.

H1b: *Kp*_{5Pa} 136–138 °C, [*n*]_D²⁰ 1,5556, – MS (*I*_{rel}%): M⁺ 243 (20), 186 (11), 172 (40), 159 (100).

C₁₆H₂₁NO ber.: C 78,97 H 8,70 N 5,76
(243,4) gef.: C 79,04 H 8,51 N 5,89.

H1c · HCl: *Fp.* 127–135 °C.

C₁₇H₂₄ClNO ber.: C 69,49 H 8,23 N 4,77
(293,8) gef.: C 69,37 H 8,31 N 4,72.

H1d: MS (*I*_{rel}%): M⁺ 271 (17), 214 (5), 200 (2), 186 (11), 172 (50), 159 (100).

H1d · HCl: *Fp.* 124–132 °C. – ¹H-NMR: δ/ppm = 8,67(d), 7,62–7,57(m), 7,49–7,46(dd), 3,52(t), 1,43–1,83(m), 1,43–1,21(m), 0,82(t).

C₁₈H₂₆ClNO ber.: C 70,23 H 8,51 N 4,55
(307,9) gef.: C 70,46 H 7,85 N 4,52.

H1e: *Fp.* 24–26 °C. – MS (*I*_{rel}%): M⁺ 285 (19), 186 (12), 172 (61), 159 (100).

C₁₉H₂₇NO ber.: C 79,95 H 9,53 N 4,91
(285,4) gef.: C 79,90 H 9,84 N 5,02.

H1e · HCl:

C₁₉H₂₈ClNO ber.: C 70,89 H 8,77 N 4,35
(321,9) gef.: C 70,15 H 8,79 N 4,32.

H1f: *Fp.* 35–36 °C, –MS (*I*_{rel}%): M⁺ 313 (15), 214 (7), 200 (2), 186 (11), 172 (65), 159 (100). – ¹H-NMR: δ/ppm = 8,03 (d, H4), 7,39–7,11 (m, 4H), 2,94 (t, ArCH₂), 1,81 (t, CH₂CH₂ Ar), 1,35–1,25 (m, 18H, CH₂), 0,87 (t, CH₂CH₃).

C₂₁H₃₁NO ber.: C 80,46 H 9,97 N 4,47
(313,5) gef.: C 80,87 H 10,18 N 10,24.

H1f · HCl: *Fp.* 121–131 °C.

CH₂₁H₃₂ClNO ber.: C 72,08 H 9,22 N 4,00
(350,0) gef.: C 71,63 H 8,41 N 3,98.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 5- und 7-Alkylchinolin-8-ole H2, H4 und H3, H5

a) 5- und 7-Acylchinolin-8-ole H6, H8 und H7, H9 durch Friedel-Crafts-Acylierung

Zu 0,4 mol 8-Hydroxychinolin bzw. -chinaldin in 100 ml Nitrobenzol oder 1,2-Dichlorethan (DCE) werden unter Kühlen (10 °C) und Rühren 133 g (1 mol) Aluminiumchlorid gelöst in 300 ml Nitrobenzol so zugetropft (zum DCE wird AlCl₃ portionsweise fest zugeben), daß die Temperatur 30 °C nicht überschreitet. Man tropft unter weiterem Rühren 0,4 mol des entsprechenden Carbonsäurechlorides zu und läßt mindestens 20 h bei 70 – 80 °C reagieren. Ist die Umsetzung vollständig (Überprüfung mittels DC), gießt man zur Zersetzung des Aluminiumkomplexes auf eine Mischung aus 800 g Eis/85 ml konz. Salzsäure, rührt bis zur Bildung einer homogenen okergelben Mischung, erhitzt danach noch 1 h auf dem Wasserbad und trennt heiß die organische Phase ab. Nitrobenzol wird mittels Wasserdampf, DCE durch Abdampfen i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit Natriumacetat neutralisiert und mit Ether extrahiert. Nach Waschen mit Wasser fällt aus der gekühlten Lösung ein Isomerenmisch aus 5- und 7-acyliertem Produkt als Feststoff an. Dieses wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol und Toluol/Essigester (4:1) getrennt und aus Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute an isomerenreinen Verbindungen beträgt 30 – 60% d. Th..

H6a: *Fp.* 60–62 °C. – MS (*I*_{rel}%): M⁺ 257 (23), 214 (4), 201 (34), 186 (100), 159 (9).

C₁₆H₁₉NO₂ ber.: C 74,68 H 7,44 N 5,44
(257,3) gef.: C 74,87 H 7,62 N 5,46.

H6d: *Fp.* 72 °C. – MS (*I*_{rel}%): M⁺ 299 (25), 214 (7), 201 (54), 186 (100), 159 (13). – ¹H-NMR: δ/ppm = 9,31 (d, H4, ³J_{3,4} 8,8 Hz), 7,2 (d, H6, ³J_{6,7} 8,1 Hz), 7,41 (d, H3), 7,08 (d, H7).

C₁₉H₂₅NO₂ ber.: C 76,22 H 8,42 N 4,68
(299,4) gef.: C 76,31 H 8,35 N 4,72.

H6e: *Fp.* 63 °C. – ¹H-NMR: δ/ppm = 9,32 (d, H4 ³J_{4,3} 8,6 Hz), 8,25 (OH), 8,04 (d, H6, ³J_{6,7} 8,1 Hz), 7,43 (d, H3), 7,10 (d, H7), 3,01 (t, COCH₂, ³J 7,5 Hz), 2,71 (s, ArCH₃), 1,77–1,70 (m, COCH₂CH₂), 1,34–1,25 (m, CH₂(CH₂)₆CH₃), 0,86 (t, CH₂CH₃). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 201,8; 157,2; 155,8; 137,6; 136,0; 131,5; 125,3; 125,0; 124,7; 107,8, 40,3; 31,9; 29,5; 29,3; 25,2; 24,6; 22,6; 14,0. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 3449, 2920, 2946, 2854, 1669, 1622, 1567, 1505, 1475, 1251, 1225, 1159, 1092, 803, 722.

C₂₀H₂₇NO₂ ber.: C 76,64 H 8,68 N 4,47
(313,4) gef.: C 76,56 H 8,47 N 4,48.

H6f: *Fp.* 50–52 °C. – MS (*I*_{rel}%): M⁺ 341 (30), 214 (11), 201 (60), 186 (100), 159 (15).

C₂₂H₃₁NO₂ ber.: C 77,38 H 9,15 N 4,10
(341,5) gef.: C 77,41 H 9,35 N 4,11.

H7a: *Fp.* 56 °C. – MS ($I_{\text{rel}}\%$): M^+ 257 (12), 214 (40), 201 (18), 186 (100), 159 (36).

$C_{16}H_{19}NO_2$ ber.: C 74,68 H 7,44 N 5,44
(257,3) gef.: C 75,03 H 7,59 N 5,46.

H7d: *Fp.* 58–60 °C. – MS ($I_{\text{rel}}\%$): M^+ 299 (10), 214 (52), 201 (40), 186 (100), 159 (42). – 1H -NMR ($CDCl_3/DMSO-d_6$): $\delta/ppm=13,6$ (OH), 7,95 (d, H4, $^3J_{4,3}$ 8,4 Hz), 7,71 (d, H6 $^3J_{6,5}$ 8,7 Hz), 7,37 (d, H3), 7,18 (d, H5), 3,07 (t, CH_2CO), 2,77 (s, $ArCH_3$), 1,76 (m, CH_2CH_2CO), 1,26 (s, $(CH_2)_5$), 0,86 (t, CH_2CH_3).

$C_{19}H_{25}NO_2$ ber.: C 76,22 H 8,42 N 4,68
(299,4) gef.: C 76,48 H 8,31 N 4,81.

H7e: *Fp.* 63 °C. – ^{13}C -NMR δ/ppm 205,9, 159,8, 158,7, 139,7, 135,6, 130,4, 125,0, 124,6, 117,0, 116,4, 39,5, 31,8, 29,3, 29,2, 29,1, 25,2, 24,4, 22,5, 13,9.

$C_{20}H_{27}NO_2$ ber.: C 76,64 H 8,68 N 4,47
(313,4) gef.: C 76,74 H 8,52 N 4,50.

H7f: *Fp.* 67–68 °C. – MS ($I_{\text{rel}}\%$): M^+ 341 (15), 214 (51), 201 (45), 186 (100), 159 (40). – IR (KBr) $\nu/cm^{-1}=3449$, 2920, 2854 1669, 1622, 1567, 1505, 1475, 1251, 1225, 1159, 1092, 803, 722.

$C_{22}H_{31}NO_2$ ber.: C 77,38 H 9,15 N 4,10
(341,5) gef.: C 77,56 H 9,18 N 4,21.

H8d: *Fp.* 64–65 °C, *Fp.* [13]. 62–63 °C. – MS ($I_{\text{rel}}\%$) M^+ 285 (19), 200 (8), 187 (59), 172 (100).

$C_{18}H_{23}NO_2$ ber.: C 75,76 H 8,12 N 4,91
(285,2) gef.: C 75,62 H 8,23 N 4,74.

H8f: *Fp.* 66–67 °C.

$C_{21}H_{29}O_2$ ber.: C 77,02 H 8,93 N 4,27
(327,5) gef.: C 77,59 H 8,66 N 4,48.

H9d: *Fp.* 64 °C, *Fp.* [13]. 63–64 °C. – MS ($I_{\text{rel}}\%$): 285 (14), 214 (9), 200 (39), 187 (43), 172 (100).

$C_{18}H_{23}NO_2$ ber.: C 75,76 H 8,12 N 4,91
(285,2) gef.: C 76,16 H 8,33 N 4,74.

H9f: *Fp.* 56–58 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3/DMSO-d_6$): $\delta/ppm=13,42$ (OH), 8,95 (dd, H2), 8,07 (dd, H4), 7,79 (d, H6), 7,50 (qu, H3), 7,11 (d, H5), 3,07 (t, CH_2CO), 1,81–1,74 (m, CH_2CH_2CO), 1,26 (s, $(CH_2)_8$), 0,86 (t, CH_3).

$C_{21}H_{29}NO_2$ ber.: C 77,02 H 8,93 N 4,27
(327,5) gef.: C 77,29 H 8,60 N 4,21.

b) 5- und 7-Alkylchinolin-8-ole **H2** – **H5** durch Reduktion der 5- und 7-Acylchinolin-8-ole **H6** – **H9**

0,1 mol der Verbindung **H6** – **H9** in 150 ml Triethylenglycol werden mit 39 g (0,7 mol) KOH und 27 ml (0,45 mol) 80%iger wäßriger Hydrazinhydratlösung versetzt und 2 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach versieht man den Reaktionskolben mit absteigendem Kühler und erhöht langsam die Temperatur, wobei bei 105–120 °C ein Hydrazin-Wassergemisch überdestilliert, bei ca. 180 °C unter evtl. starker Schaumbildung die Stickstoffabspaltung einsetzt und diese nach etwa 4-stündigem Erhitzen auf 200 °C beendet ist. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, stellt einen pH-Wert von 6–7 ein und schüttelt mit Ether aus. Nach Einengen der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Etherphase wird aus Hexan oder Ethanol (Aufbewahren im Tiefkühlschrank) umkristallisiert. (Ausbeute 65–82% d. Th., analytische Daten vgl. auch Tab. 1).

H2e: *Fp.* 37–40 °C. – ^{13}C -NMR: $\delta/ppm=156,0$; 149,9; 138,0; 132,8; 129,1; 125,8; 125,0; 122,0; 109,1; 31,9, 31,8; 31,3; 29,6; 29,3; 24,7; 22,6; 14,0.

$C_{20}H_{29}NO$ ber.: C 80,22 H 9,76 N 4,68
(299,4) gef.: C 80,05 H 9,60 N 4,75.

H2f: *Fp.* 44–49 °C. – 1H -NMR: $\delta/ppm=8,18$ (d, H4, $^3J_{3,4}$ 9,6 Hz), 7,29 (d, H3), 7,17 und 7,04 (2×d, H6, H7, $^3J_{6,7}$ 8,6 Hz), 2,90 (t, $ArCH_2$, 3J 8,8 Hz), 2,72 (s, $ArCH_3$), 1,65 (t, $ArCH_2$), 1,32 (s, $(CH_2)_8CH_3$), 0,87 (t, CH_2CH_3).

$C_{22}H_{33}NO$ ber.: C 80,68 H 10,16 N 4,28
(327,5) gef.: C 80,91 H 10,20 N 4,44.

H2f · HCl: *Fp.* 145–156 °C. – 1H -NMR: $\delta/ppm=8,75$ (d), 7,62–7,56(m), 7,38(d), 5,4(br.), 3,23(s), 2,94(m), 1,61(m), 1,22(s), 0,84(t). – ^{13}C -NMR: $\delta/ppm=155,4$; 146,9; 141,9; 130,5; 130,0; 129,5; 126,6; 122,1; 119,5; 31,8; 31,4; 31,3; 29,5; 29,2; 22,6; 20,5; 14,0.

$C_{22}H_{34}ClNO$ (363,9)

H3a: *Kp.*_{10Pa} 120–121 °C. – MS ($I_{\text{rel}}\%$): M^+ 243 (11), 229 (29), 214 (2), 186 (12), 172 (27), 159 (100).

$C_{16}H_{21}NO$ ber.: C 78,97 H 8,70 N 5,76
(243,4) gef.: C 78,57 H 8,53 N 5,79.

H3d: MS ($I_{\text{rel}}\%$): M^+ 285 (16), 214 (2), 201 (9), 186 (19), 173 (100).

H3d · HCl: *Fp.* 105–112 °C. – 1H -NMR: $\delta/ppm=10,6$ (s), 8,59(d), 7,56–7,47(m), 3,14(s), 2,85(b), 1,63–1,61(m), 1,28–1,22(m), 0,83(t). – ^{13}C -NMR: $\delta/ppm=155,3$; 145,7; 145,5; 136,8; 132,5; 128,6; 127,0; 120,9; 118,5; 31,8; 31,0; 29,4; 29,2; 22,6; 20,6; 20,2; 14,0.

$C_{19}H_{28}ClNO$ (321,9)

H3e: *Fp.* 22–24 °C.

$C_{20}H_{29}NO$ ber.: C 80,22 H 9,76 N 4,68
(299,4) gef.: C 80,47 H 9,64 N 4,89.

H3f: *Fp.* 28–29 °C. – MS: ($I_{\text{rel}}\%$) M^+ 327 (13), 200 (7), 186 (18), 173 (100).

$C_{22}H_{33}NO$ ber.: C 80,68 H 10,16 N 4,28
(327,5) gef.: C 80,94 H 10,20 N 4,43.

H4d · HCl: *Fp.* 160–180 °C.

$C_{18}H_{26}ClNO$ ber.: C 70,22 H 8,51 N 4,55
(307,8) gef.: C 70,04 H 7,82 N 4,53.

H4f: *Fp.* 65–66 °C, *Fp.* [29] 74,5–75 °C.

$C_{21}H_{31}NO$ ber.: C 80,46 H 9,97 N 4,47
(313,5) gef.: C 80,79 H 9,90 N 4,29.

H4f · HCl: – 1H -NMR ($CDCl_3/DMSO-d_6$): $\delta/ppm=11,3$ (br.), 9,1(br.), 8,92(d), 7,85(m), 7,53(d), 3,01(t), 1,66(m), 136–124(m), 0,84(t).

H5d: – ^{13}C -NMR (aliphatischer Teil): $\delta/ppm=31,9$, 31,8, 31,2, 29,6, 29,5, 29,3, 22,6, 14,1.

H5d · HCl: *Fp.* 140–152 °C, *Fp.* [9a] 130–145 °C. – 1H -NMR: $\delta/ppm=8,87$ (s), 8,78(d), 7,78(s), 7,70(d), 7,57(d), 2,94(t), 1,68(m), 1,36–1,24(m), 0,85(t).

H5f: *Fp.* 43–46 °C. – UV-VIS: λ/nm (ϵ_{max}) 250 (49423), 312 (3005).

$C_{21}H_{31}NO$ ber.: C 80,46 H 9,97 N 4,47
(313,5) gef.: C 80,51 H 10,03 N 4,49.

Darstellung der Metallkomplexe ML₂

Aus 5 mmol Metallsalz [Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Cd(CH₃COO)₂·2H₂O oder ZnCl₂] wird eine 0,1M wäßrige Lösung bereitet und diese mit 5% Natriumacetat und 5% Essigsäure versetzt. Unter Rühren tropft man eine Lösung aus 10 mmol des Chelatbildners HL in 50 ml Ethanol bei Raumtemperatur zu und hält noch 1 h bei 50 – 60 °C. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der Feststoff zunächst mit Wasser/Ethanol (1:1), dann mit Ethanol gewaschen und getrocknet (analytische Daten vgl. auch Tab. 1).

Cu(1a)₂: Fp. 159–162 °C,

C₃₀H₃₆N₂O₂Cu ber.: C 69,27 H 6,98 N 5,39
(520,2) gef.: C 69,31 H 6,85 N 5,40.

Zn(2e)₂·H₂O: Fp. 104–110 °C. – ¹³C-NMR: δ/ppm=158,7; 155,1; 140,1; 136,0; 128,8; 122,7; 121,5; 114,1; 31,9; 31,6; 31,4; 29,7; 29,3; 23,9; 22,7; 14,1.

C₄₀H₅₈N₂O₃Zn ber.: C 70,62 H 8,59 N 4,12
(680,3) gef.: C 70,65 H 8,49 N 4,17.

Zn(2f)₂·1/2H₂O: Fp. 101–115 °C.

C₄₄H₆₅N₂O_{2,5}Zn ber.: C 72,65 H 9,01 N 3,85
(727,4) gef.: C 72,66 H 8,83 N 3,85.

Cd(2f)₂: Fp. 280 °C.

C₄₄H₆₄N₂O₂Cd ber.: C 69,04 H 8,43 N 3,66
(765,4) gef.: C 68,94 H 8,28 N 3,63.

Literatur

- [1] Liquid Membranes, R. D. Noble, J. D. Way (Eds.), ACS Symposium Series **347**, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 1987
- [2] F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 396
- [3] E. Weber, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2415
- [4] F. Vögtle, A. Siebert, *Chem. Ber.* **19851**, *118*, 1556
- [5] Y. Marcus, A. S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley, New York 1969
- [6] R. R. Swanson, USP 3 224 873, 1965; *Chem. Abstr.* **1966**, *64*, 6178
- [7] W. M. Budde, J. A. Hartlage, USP 3 637 711, 1972; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 99531
- [8] B. Cote, G. P. Demopoulos, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1993**, *11*, 349
- [9] a) E. Uhlemann, W. Mickler, C. Fischer, *Anal. Chim. Acta* **1981**, *130*, 177; b) E. Uhlemann, W. Weber, C. Fischer, M. Raab, *Anal. Chim. Acta* **1984**, *156*, 201; c) E. Uhlemann, W. Weber, F. Dietze, W. Kalies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 74; d) E. Uhlemann, B. Opitz, U. Schilde, M. Raab, W. Kalies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *520*, 167; e) E. Uhlemann, U. Schilde, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *524*, 193; f) A. Friedrich, U. Schilde, E. Uhlemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 199; g) A. Friedrich, H. Bukowsky, E. Uhlemann, K. Gloe, P. Mühl, *Anal. Chim. Acta* **1987**, *193*, 373
- [10] N. Woller, *Berichte des Forschungszentrums Jülich* 1994, 2921
- [11] a) H. Stephan, K. Gloe, T. Krüger, C. Chartroux, R. Neumann, E. Weber, A. Möckel, N. Woller, G. Subklew, M. J. Schwuger, *Solv. Extr. Res. Devel. (Japan)* **1996**, *3*, 43; b) K. Gloe, H. Stephan, T. Krüger, A. Möckel, N. Woller, G. Subklew, M. J. Schwuger, R. Neumann, E. Weber, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1996**, *101*, 145 (*Erratum: 2-Nonylquinolin-8-ol*, $\gamma_{CMC} = 38,7 \text{ mN/m}$).
- [12] H. Kaneko, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1910
- [13] E. Uhlemann, W. Mickler, E. Ludwig, G. Klose, *J. Prakt. Chem.* **1981**, 323, 521
- [14] E. Uhlemann, W. Weber, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 334
- [15] K. Matsumara, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 4433
- [16] K. Rosenmund, G. Karst, *Arch. Pharm., Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1941**, *279*, 157
- [17] W. H. Edgerton, J. H. Burkhalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5209
- [18] G. Manecke, H. P. Aurich, *Makromol. Chem.* **1970**, *133*, 83
- [19] R. Baltzey, W. S. Ide, A. P. Kilipps, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2522
- [20] H. Irving, H. S. Rossotti, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2910
- [21] A. Friedrich, E. Uhlemann, E. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 47
- [22] M. J. Citores, R. M. Alonso, L. A. Fernandez, *Separation Science and Technology* **1994**, *29*, 1441
- [23] H. Budzikiewicz, E. Plöger, *Org. Mass. Spectrometry* **1970**, *3*, 709
- [24] R. J. Magee, L. Gordon, *Talanta* **1963**, 851
- [25] L. W. Reeves, K. O. Stroemme, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2318
- [26] B. C. Baker, D. T. Sawyer, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1945
- [27] R. M. Silverstein, C. G. Bassler, T. C. Morill, „Spectrometric Identification of Organic Compounds“ John Wiley & Sons, Inc. 1991
- [28] L. Lemande, L. A. Munoz, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 75
- [29] D. Woodcock, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4391

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. E. Weber

Technische Universität Bergakademie Freiberg

Institut für Organische Chemie

Leipziger Str. 29

D-09596 Freiberg/Sa.

Fax: int. Code +3731 39 3170

E-Mail: weber@tu-freiberg.de