

METALLKOMPLEXE UND SALZE HALOGENIERTER 8-OXYCHINOLINE MIT HETEROPOLYSÄUREN, ANALYTIK UND THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT DERIVATOGRAPH

I. HETEROPOLYSÄURE-SALZE UND Ni(II) KOMPLEXE

BÉLA LÓRÁNT

Institut für Lebensmittelkontrolle und Chemie der Hauptstadt, Budapest (Ungarn)*

(Eingegangen am 30. September 1975)

ABSTRACT

Nickel complexes and salts with heteropoly acids of substituted 8-oxyquinolines were prepared and investigated on their analytical and thermal properties by the derivatograph.

ZUSAMMENFASSUNG

(1) Die an der Stelle 5 und 7 halogenierten Abkömmlinge des 8-Oxychinolins, oder 8-Oxychinaldins ergeben — gleichfalls wie das 8-Oxychinolin — mit Ni(II) Ionen Komplexe, bzw. mit Heteropolysäuren Salze, welche in Wasser praktisch unlöslich sind, deswegen analytisch verwendbar.

(2) Die Verbindungen sind kristallwasserhaltig, während ihrer Trocknung stabil ist.

(3) Ihre Zersetzung wird mit der Abspaltung der Halogenatome eingeleitet, bzw. mit der Entfernung der Basen beendet, dieser Eigenschaften sind aber zur Analytik der Isomeren neben einander ungeeignet, besser der separat anwesenden Verbindungen.

EINLEITUNG

Die halogenierten Abkömmlinge des 8-Oxychinolins sind wichtige Arzneimittel, ihre Wirkung ist aber die Funktion der Substitutionstellungen. Da man — wie im allgemeinen — Isomere erhält, spielt die Bestimmungsmethode einer solchen, auch Isomeren enthaltenden Verbindung eine wesentliche Rolle. Wichtig sind die, an der Stelle 5, oder 5 und 7 substituierten Halogenide, nicht nur des 8-Oxychinolins,

*Direktor: Dr. Ödön Vajda.

sondern auch des Oxychinaldins. Über ihre Analytik wurden schon Methoden veröffentlicht, um die eventuellen Isomere nachzuweisen, bzw. zu bestimmen¹⁻².

Bekannt ist, dass das 8-Oxychinolin mit verschiedenen Metallionen Komplexe bildet³ welche in Wasser unlöslich, bzw. deswegen zur Bestimmung des Metallions, aber ebenso der Base geeignet sind. Es schien zweckmässig solche Komplexe auch mit den halogenierten Basen herzustellen, desto besser, da man darüber schon Beispiel findet⁴. Auch das wurde bekannt gemacht, dass das Oxychinolin mit den Heteropolysäuren Komplexsalze bildet, welche im Wasser ebenso unlöslich sind und analytisch verwendet werden können⁵. Möglichkeit liess uns auch die Thermogravimetrie, annehmend, dass die Abspaltung der Halogenatome der Basen, bzw. die Entfernung der Basemolekülen von der Heteropolysäure eventuell etwas näheres über dieses Problem bieten kann.

Von solchen Basen* standen uns die folgenden zur Verfügung: 5-Chlor-8-Oxychinolin, 5,7-Dichlor-8-Oxychinolin, 5-Chlor-7-Brom-8-Oxychinolin, 5-Chlor-7-Jod-8-Oxychinolin, 5,7-Dichlor-8-Oxychinaldin, 5,7-Dibrom-8-Oxychinaldin. Die letzte Oxychinolinbase stand uns von 60%, bzw. von 97% Reinheit zur Verfügung, der Rest über diese Werte bezeichnet die Menge der anderen Isomere. Von den Metallkomplexen wurden in dieser Teil die Ni(II) Verbindungen — nach der Literaturangabe hergestellt⁶ — publiziert, von den Komplexsalzen die Silicowolframate.

EXPERIMENTELLES

Die wässrige Lösung der Nickelionen wurde mit Natriumacetat und Essigsäure zwischen pH 2,8-4,6 eingestellt, mit der Lösung der Base in Eisessig-Methanol tropfenweise bei 60°C gemischt und auf Siedetemperatur aufgewärmt, bzw. in einem Wasserbad 15 min lang gehalten. Der Niederschlag war mit Glasfilter G 3 gut filtrierbar. Um das Salz der Silicowolframsäure zu erhalten wurde zu der wässrigen, heissen, mit Salzsäure auf pH 1 eingestellte Lösung der Basen tropfenweise die ebenso saure Lösung der Heteropolysäure gemischt, bis zum Sieden aufgewärmt und auf Glasfilter G 4 gebracht filtriert.

Die Farbe der erhaltenen Verbindungen war ähnlich, wie im Falle des Oxins. Die Nickelkomplexe waren aber im Falle, wenn ihre Aufwärmung bis einer längerer Zeit, oder höherer Temperatur dauerte, braun gefärbt und nach den Untersuchungen waren diese Komplexe kristallwasserfrei, bis die Verbindungen mit originaler Farbe kristallwasserhaltig. Die Menge der Wassermoleküle war von den Oxinverbindungen oft abweichend.

Um von den Eigenschaften der Oxinverbindungen eventuell etwas auf dieselbe der halogenierten Basen folgern zu können haben wir auch die Salze des 8-Oxychinolins mit den folgenden Säuren hergestellt: Silico-wolframsäure, -molybdensäure, Phosphor-wolframsäure, -molybdensäure. Die thermogravimetrischen Auf-

*Die Dichlor- und Dibrombasen stammen von der Firma Schering, A.G., Berlin, die anderen von der Firma Vereinigte Arzneimittelwerke, Budapest. Den Sendern sagen wir Dank.

nahmen benötigten die folgenden Untersuchungsumstände: die Empfindlichkeit der Waage war im allgemeinen 100 mg, bzw. die eingewogene Komplexmenge 100 im Falle der Nickelkomplexe, bzw. 50 mg und 150–200 mg eingewogen bei den Komplexsalzen. Die Empfindlichkeiten der DTG und DTA Galvanometer war 1/10, die Endtemperatur der Aufheizung 900°C.

ERGEBNISSE

(1) Die Nickelkomplexe und die Komplexsalze sind von verschiedenem Kristallwassergehalt, welchen diese bis zu 180–200°C verlieren. Die Wassermoleküle sind aber nicht so fest in das Kristallgitter eingebaut, wie bei den Oxychinolinverbindungen, deswegen werden anfangs eingebaute Wassermoleküle wegen der Aufwärmung bei höherer Temperatur wieder abgespalten, man erhält so Verbindungen, welche der originalen Farbe entsprechen, oder dazu nahe stehen, aber auch braun gefärbte, wasserfreie Komplexe. Die Trocknung erfolgt bis der oben erwähnten Temperatur ohne irgendwelchen Zerfall, dies analytisch verwendet werden kann.

(2) Der Basegehalt der Metallkomplexen entsprach der berechneten, im Falle der Komplexsalzen aber nicht genau, wie dies von unseren früheren Arbeiten voraussichtlich war, sondern war davon mehr, oder weniger in beiden Richtungen abweichend⁷⁻⁸. Davon folgt, dass man aus dem Gewicht eines Niederschlages im Falle der Salze den richtigen Basegehalt nicht berechnen kann, nur mit einem voraussichtlichen Fehler. Die Tabelle bezeichnet die Abweichungen, mit welchen die thermogravimetrisch erhaltenen Basewerte von den berechneten abweichen. Diese Fehler sind aber nicht von konstantem Wert, sondern in jedem Falle verschieden, weswegen die Gravimetrie keine genaue Resultate ergeben kann, solche sind nur durch die Thermogravimetrie erhaltbar, die Aufnahmen ermöglichen nämlich — der Methode entsprechend — fehlerlose Auswertung.

(3) Die Komplexe des Oxychinolins mit Metallionen dienen vielmehr zur Bestimmung der Ionen, als der Basen, obwohl dadurch auch die Basen bestimmbar sind. Betrachtend, dass das Molgewicht der halogenierten Basen wesentlich höher ist, als im Falle des Oxyns, im Falle der dihalogenierten Basen beinahe zweimal so gross, spielt dies in der Analytik der Metalle eine Rolle und macht die Verwendung solcher Basen wichtig, besonders, wenn man Ihre Fehler betrachtet, welche identisch sind, wie beim Oxyn. Deswegen sind aber die Resultate auch für die Basen richtig.

(4) Auch solche Salze der Silicowolframsäure wurden beobachtet, in welchen der Basegehalt von dem berechneten nicht mit dem erwähnten Fehler, sondern mit ganzen Molen abweichend war, wie beim 5-Chlor-8-Oxychinolinsalz: $(\text{Base})_6\text{SiW}$, oder im Falle des Oxyns dieser Säure: $(\text{Base})_5\text{SiW}$.

Ähnliche Ergebnisse konnten wir auch bei anderen Basen, z.B. beim Indol feststellen. Auch die Dichromat-, oder die Chromatkomplexe der Metallionen mit Basen enthielten in einzelnen Fällen solches Molzahlmehr im Kristallgitter⁹.

(5) Die Halogenatome der Basen wurden abgespalten ohne davon weitere Folgerungen ziehen zu können. Der Zerfall eines Basemoleküls begann mit der

TABELLE 1
 NICKELKOMPLEXE DER HALOGENIERTEN 8-OXYCHINOLINE, ZERSETZUNGSDATEN

Formel der Base, Kristall- wassergehalt	Gewichtsverlust		Abgespalten, Reststoff	DTA-Spitzen bei °C	Aktivations- energie (cal mol ⁻¹)	Temp. gebiet (°C)	Reaktion- ordnung bei DTA Spitzen
	Von °C	Bis °C					
5-Chlor-8- Oxychinolin, 1 H ₂ O	80	250	5,41	6,3	3487,5/Cl	405-412	
	250	435	21,1	19,9	44,4	425-480	
	435	475	2,7	2,9	53,1	515-610	1,64
	475	810	52,3	51,5			11/53,5 0,75
			82,4	80,6			
			-4,7				
			77,7				
5,7-Dichlor- 3 H ₂ O	90	200	10,0	10,9	176,9/Cl	380-390	11/510 0,70
	200	420	13,1	12,1	20,8	420-510	11/570 0,50
	420	710	66,2	62,7	81,0	560-620	
			89,3	85,7			
			-2,8				
			86,5				
5-Chlor-7-Brom- 8-Oxychinolin, 2 H ₂ O	50	100	2,95	3,2	28,1/Br	350-362	11/390 1,63
	100	220	2,95	3,8	124,2/Br-Cl	440-470	11/500 0,97
	220	390	13,06	12,2	76,0	540-645	
	390	500	18,86	19,4			
			37,82	38,6			
			52,6	47,7			
			90,42	86,3			
			-2,60				
			87,82				
5,7-Dichlor-8- Oxychinolin, 1 H ₂ O	60	160	3,38	2,69	208,6/Cl	345-355	11/460 1,54
	160	390	27,50	31,61	27,9	390-410	
			3,38	34,30	73,8	505-550	
			34,26	48,50			
			51,68				
			85,94	82,8			
			-3,01				
			82,93				

TABELLE I (Fortsetzung)

Formel der Base, Kristall- wassergehalt	Gewichtsverlust		% berechnet	% gefunden	Abgespalten, Reststoff	DTA Spitzen bei °C	Aktivierungs- energie (cal mol ⁻¹)	Temp. Gebiet (°C)	Renktion- ordnung bei DTA Spitzen
	Von °C	Bis °C							
5,7-Dibrom- 6 H ₂ O	90	180	13,40	13,15	6 Wasser Brom Wasseraustritt L. Methylgruppe	endo 265, 485	181,2/Br + H ₂ O 22,5/Br 164,1	290-275	n/485 2,16
	215	240	9,92 2,93 1,74	14,95		exo 415, 560		420-470	n/415 2,18
	310	470	27,29 19,85	28,10 17,50		Brom		570-630	
470	470	700	47,14 45,1	45,60 43,9	Ausbrennen und Nj NiO+1 O				
			92,2 -2,0 90,2	89,5					
5-Chlor-7-Jod- 8-Oxychinolin, 60% 2 H ₂ O	80	180	5,1	5,8	2 Wasser Chlor Jod	endo 485	188,2/Cl 20,0 57,9	375-390	n/485 1,26
	180	420	10,1 18,0	29,6		exo 375, 440, 550		420-445	n/375 0,9
	420	690	33,2 57,7	35,4 53,1		Ausbrennen und Nj NiO+1 O		570-650	n/440 1,78
			-2,3 89,6						
5-Chlor-7-Jod- 8-Oxychinolin, 97% 2 H ₂ O	255	460	36,0	36,1	Jod Ausbrennen und Nj NiO+1 O	endo 340, 490	105,8/J-Cl 65,3 57,3	385-405	n/490 1,62
	460	680	55,9	49,9		exo 400, 455, 530		430-438	n/400 0,47
			91,9 -2,3 89,6	86,0				525-570	n/455 2,10 n/550 0,96

TABELLE 2
SILICOWOLFRAMSÄURE-SALZE DER HALOGENIERTEN 8-OXYCHINOLINE, ZERSETZUNGSDATEN

Formel der Base, Kristall- wassergehalt	Gewichtsverlust		Abgespalten, Reststoff	DTA Spitzen bei °C	Aktivations- energie (kcal mol^{-1})	Temp. gebiet (°C)	Reaktion- ordnung bei DTA Spitzen	Abweichung des Basen- gehaltes %		
	Von °C	Bis °C							% berechnet	% gefunden
5-Chlor-8- Oxychinolin, 1 H ₂ O (Base) ₀ SiW	150	195	0,46	0,56	125,8/Cl	240-270	n/428	1,26	-2,9	
	195	270	2,04	2,15	149,1	390-480				
	270	320	3,61	2,53	23,3	480-535				
320	740	6,11	5,24							
		17,7	17,9							
		23,81	23,14							
(5,7)-Dichlor-8- Oxychinolin, (Base) ₂ SiW, 6 H ₂ O	60	110	1,40	1,33	44,4/Cl	325-345	n/465	0,88	+1,8	
	110	210	1,40	1,88	38,2	450-500				
	210	410	7,37	6,92	4,6	550-600	n/570	0,63		
	410	705	15,2	16,1						
			25,46	26,23						
5-Chlor-7-Brom- 8-Oxychinolin, (Base) ₂ SiW, 4 H ₂ O	80	210	1,81	2,06	218,5/Br ₂ Cl	295-310	n/435	0,77	+11,6	
	210	380	6,00	6,91	60,2/Br-Cl ₂	435-475	n/520	0,73		
	380	520	0,89	7,53	5,9	520-570				
	520	635	8,84	12,5						
			8,46							
			29,00	29,0						

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Formel der Base, Kristall- wassergehalt	Gelecksverlust		Abgespalten, Reststoff	DTA-Spitzen bei °C	Aktivations- energie (cal mol ⁻¹)	Temp. gebiet (°C)	Reaktion- ordnung bei 0,1 M Spitzen	Abweichung des Bagej- gehaltes %	
	Von °C	Bis °C							% berechnet
5,7-Dichlor-8- Oxychinolin, (Base) ₂ SiW, 4 H ₂ O	50	90	0,93	endo 330, 450	152,1/Cl	330-350	n/330	0,71	
	90	180	0,93	' 525	1,6	380-455	n/450	1,05	
	180	330	3,69	exo	97,4	560-600	n/525	1,10	
	330	380	3,69						
	380	455	3,87						
	455	510	1,4						
510	696	9,5							
			24,4					+3,8	
5,7-Dibrom- chinolin-8- Oxy (Base) ₂ SiW, 4 H ₂ O	50	180	1,71	endo 285, 520	91,6/Br	285-300	n/285	1,12	
	180	430	15,20	exo 580	14,7	440-480	n/320	0,91	
	430	510	2,30		124,7	570-595			
	510	680	10,8						
			30,01						
				32,07					0
5-Chlor-7-Jod-8- Oxychinolin (60%) (Base) ₂ SiW, 3 H ₂ O	55	155	1,3	endo 300, 470	17,0	245-300	n/270	1,07	
	155	300	9,5	exo 210, 515	17,9	520-550			
	300	410	6,7						
	410	410	6,1						
	410	735	13,4						
			30,7						+1,7
5-Chlor-7-Jod-8- Oxychinolin (97%) 5 H ₂ O	50	185	2,15	endo 350, 545	137,4/J	280-340	n/350	0,88	
	185	280	3,39	exo	18,3	530-570			
	280	410	9,08						
	410	520	8,11						
	520	620	4,55						
			11,30						+3,8

TABELLE 3
HETEROPLYSÄURE-SALZE DES 8-OXYCHINOLINS, ZERSETZUNGS-DATEN

Formel der Base, Kristall- wassergehalt	Gewichtsverlust		Abgespalten, Reststoff	DTA Spitzen bei °C	Aktivations- energie (cal mol ⁻¹)	Temp. gebiet (°C)	Reaktion- ordnung bei DTA Spitzen	Abweichung des Basen- gehaltes %
	Von °C	Bis °C						
(8-Oxychinolin) ₄ SiW, 5 H ₂ O	60	190	2,54	endo 410	9,4	240-270		+ 2,5,3
	190	335	4,10	exo 270, 500	8,1	480-510	$\eta/270$ 1,00	
	335	690	9,76		77,9	540-590	$\eta/500$ 0,94	
			16,40					
(8-Oxychinolin) ₄ PW 8 H ₂ O	110	135	1,04	endo 450	31,6	230-275	$\eta/450$ 0,79	- 9,5
	135	230	3,13	exo 280, 540	64,4	485-550	$\eta/280$ 0,97	
	230	335	1,04		26,8	550-610	$\eta/540$ 1,40	
	335	680	11,57					
			16,78					
(8-Oxychinolin) ₄ SiMo 3 H ₂ O	50	170	2,91	exo 370	32,4	290-320	$\eta/370$ 0,87	+ 6,4
	170	415	11,76		4,6	320-415		
	415	610	11,76		132,3	465-500		
			26,43					
(8-Oxychinolin) ₄ PMo 3 H ₂ O	55-200		3,09	exo 360	40,2	290-310	$\eta/360$ 0,62	+ 5,6
	200-565		18,65		14,9	310-510		
			21,74					

Abspaltung der Halogenatome, im Falle des Nickelkomplexes 1-1 Atom in einer phase, bei den Salzen der Heteropolysäure waren aber diese Phasen verschieden. Von den die beiden Halogenatome enthaltenden Basen wurden erst die schwereren Halogenatome abgespalten, oder von den Halogenatomen mehr schwere Atome, als Chloratome. In diesen zweiten Phasen konnte man auch schon Baseabspaltung beobachten. Da man über die Halogenabspaltung keinen allgemeinen Regel feststellen konnte, ist es klar, dass dies für die Bestimmung der Isomere wertlos ist.

(6) In einzelnen Fällen konnten wir Intermediäre der Basezerspaltung beobachten, welche unsere frühere Feststellung bestätigten, dass die Mehr ringsysteme erst die nichtbasischen Ringe verlieren, der basische Ring bleibt an seinem Stickstoffatom durch die Säure gebunden, bzw. nur endlich abgespalten.

(7) Die Geschwindigkeit der Zersetzung entsprach der Bildung der TG Kurven: anfangs laufen die Kurven beinahe vertikal ab, dann folgte — nach der Halogenabspaltung — eine beinahe horizontale Übergangsphase, bzw. endlich wieder eine vertikale. Die nach dem Freeman-Carroll Methode¹⁰ berechnete Werte der Aktivationsenergie bildeten sich nach den folgenden: Im allgemeinen waren die Werte höher in der vertikalen Phasen, bzw. niedriger in der horizontalen, dies war für alle Metallkomplexe gültig. Die Werte stehen nahe zu einander, wo die Halogenatome separat abgespalten wurden, z.B. 5,7-Dichloroxychinolin, 5,7-Dichloroxychinaldin, 5-Chlor-7-Jod-oxychinolin: 176,9; 208,6 und 188,2 cal(Cl), oder 5-Chlor-7-Bromoxychinolin, 5,7-Dibromoxychinaldin: 28,1 und 22,5 cal(Br). Wenn aber in einer Phase die Abspaltung separat festgestellt wurde, enthielt man Durchschnittswerte, (97%-iges 5-Chlor-7-Jodoxychinolin, 5,7-Dibromoxychinaldin). Die Halogenabspaltung in dem 5-Chlor-8-Oxychinolinkomplex war plötzlich, explosionsartig, weswegen hier der grösste Wert erhalten wurde.

Die Salze der Silicowolframsäure schienen von den Komplexen abweichend zu sein, annehmbar darum, da hier von den vier Basemolekülen für die Halogenabspaltung sich mehrere Möglichkeiten ergaben, als bei den, nur zwei Basen enthaltenden Nickelkomplexen, bei welchen auch die Kristallstruktur einfacher ist.

Neben den Aktivationsenergiedaten stehen die nach der Kissinger Methode¹¹ berechneten Ordnungszahlen der Reaktionen, welche von 0,5 bis zu 2,4 schwankten.

(8) Die Basen wurden im allgemeinen zweiphasig entfernt, wegen den eventuellen Überdeckungen konnte man aber nicht alle Phasen separat feststellen.

(9) Die Zersetzungsvergleichung der Salze von 8-Oxychinolin und seinen Abkömmlingen ergab die folgenden: die Kristallwassermoleküle verlassen die Salze nur über 170–230°C, bisher sind die Salze unverändert. Die beiden Molybdänabkömmlingen charakterisierten brechungsfreie TG Kurven, die Zersetzung dem SiW-Salz war aber an der TG Kurve durch die die Abspaltung eines Basemoleküls bezeichnende Phase beobachtbar, bei der PW-Salz zerteilte wieder die von den Hydroxylgruppen stammende Wasserabspaltung die TG Kurve in zwei Teile, die Abspaltung war in der ersten Stufe festgestellt. Die Entfernung der Basen — obwohl ähnlich, wie bei den halogenierten — begann an der Temperatur, wo die Abspaltung der Halogenatome ihrer Abkömmlinge. Wie bei den letzteren, wurden auch bei den

