

4-(Dimethylamino)-8-hydroxychinolin als neuer Chelatligand und als donorverstärkte Endgruppe in Podanden

Fritz Vögtle * und Axel Siebert

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 10. April 1984

Elektronenschiebende und -ziehende Substituenten werden in 4-Stellung des 8-Hydroxychinolins (Oxins) (1) ausgehend von 4-Chlor-8-methoxychinolin (2) eingeführt. Die UV/Vis-Spektren der Oxine 4, 5 und ihrer Nickel-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe werden mit denen des Oxins selbst verglichen, wobei für 4 Intensitätserhöhungen der langwelligen Banden beobachtet werden. Die substituierten Oxine werden auch als donorverstärkte Endgruppen in Podanden 8 – 12 eingesetzt. Die Ammonium-Komplexe der neuen Podanden werden untersucht.

4-(Dimethylamino)-8-hydroxyquinoline as a new Chelating Ligand and as a Donor-enforced Terminal Group in Podands

Electron releasing and -withdrawing substituents are introduced into the 4-position of 8-hydroxy-quinoline (oxine) (1), starting with 4-chloro-8-methoxyquinoline (2). The UV/Vis spectra of the oxines 4, 5 and their Ni-, Cu-, and Co-complexes are compared with those of oxine. Intensity increases of the long wave length absorptions are observed with the new ligand 4 compared to oxine itself and with the metal complexes. The substituted oxines are also used as new donor end groups in podands 8 – 12. The ammonium complexes of the new podands are investigated.

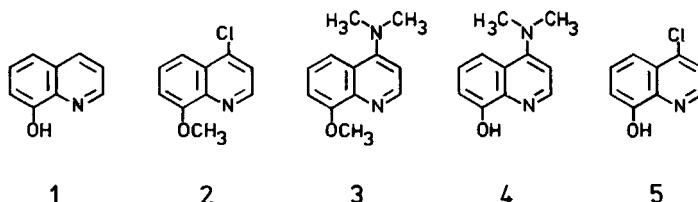
Wie weitgehend beeinflußt eine Variation der Elektronendichte am Pyridinstickstoff des 8-Hydroxychinolin-Systems (1) dessen Komplexbildungs-Stabilität und Kation-Selektivität? 8-Hydroxychinolin („Oxin“) (1), einer der ältesten und vielseitigsten Chelatliganden, bildet mit einer großen Anzahl von Metall-Ionen schwerlösliche Komplexe und findet nach dem Endgruppen-Konzept¹⁾ als starrer Baustein in nichtcyclischen Neutralliganden (Podanden) Anwendung²⁾. Substituenten, insbesondere in 4-Stellung, dürften je nach ihrer elektronenziehenden oder -schiebenden Wirkung die Donoreigenschaften des Chinolin-Stickstoffs beeinflussen.

Dabei schien nicht nur eine Verstärkung der Komplexbildungs-Eigenschaften von Interesse, sondern auch eine Verminderung der Donorkapazität, die zu einer erwünschten höheren Kationselektivität führen kann. Darüber hinaus wurde geprüft, ob die Farbreaktionen der bekannten Oxin-Komplexe bei substituierten Liganden deutlicher und empfindlicher, z. B. im Hinblick auf eine analytische Anwendung, ausgeführt werden können.

1. Synthesen

Das noch nicht beschriebene 4-(Dimethylamino)-8-hydroxychinolin (4) und dessen Methylether 3 wurden auf folgendem Wege erhalten: Zur Einführung der Substituen-

ten in 4-Stellung des Chinolinsystems diente 4-Chlor-8-methoxychinolin (**2**), das aus dem entsprechenden 4-Hydroxychinolin gut zugänglich ist. Der Aufbau des Chinolingerüstes erfolgte nach der (Ethoxymethylen)malonester-Methode³⁾. Aus **2** konnte mit wässriger Dimethylamin-Lösung im Autoklaven mit 37% Ausbeute der Ether **3** dargestellt werden, der mit Bortribromid zu **4** entmethyliert wurde.



2. Kationkomplexe von **4**

Zunächst wurde festgestellt, daß der „elektronisch modifizierte“ Ligand **4** analoge Komplexe wie Oxin selbst bildet: Die beschriebenen Fällungsmethoden für Schwermetalloxinate⁴⁾ waren auch für 4-(Dimethylamino)oxinate anwendbar, wenn man bei höheren pH-Werten arbeitete.

Tab. 1. UV/Vis-Spektren und Analysen der Oxine und einiger Schwermetallkomplexe

| Nr. | Kurzbezeichnung | λ_{\max} [nm] ^{a)} (log ε) | Summenformel (Molmasse) | Analyse |
|-----------|-----------------|--|---------------------------------------|--|
| | | | | C H N |
| 1 | Ox | 310 (3.45) | | |
| 4 | DMA-Ox | 322 (4.00) | $C_{11}H_{12}N_2O$ (188.2) | Ber. 70.19 6.43 14.88 Gef. 70.11 6.43 14.83 |
| 5 | Cl-Ox | 320 (3.42) | C_9H_8ClNO (179.6) | Ber. 60.19 3.37 7.80 Gef. 60.02 3.48 7.52 |
| 13 | $Cu(Ox)_2$ | 387 (3.76) | $C_{18}H_{12}CuN_2O_2$ (351.9) | Ber. 61.45 3.44 7.96 Gef. 61.59 3.21 8.10 |
| 14 | $Cu(DMA-Ox)_2$ | 368 (4.39) | $C_{22}H_{22}CuN_4O_2$ (438.0) | Ber. 60.33 5.06 12.78 Gef. 60.55 4.82 12.98 |
| 15 | $Co(Ox)_2$ | 384 (3.79) | $C_{18}H_{12}CoN_2O_2$ (347.2) | Ber. 62.26 3.48 8.07 Gef. 62.01 3.49 8.24 |
| 16 | $Co(DMA-Ox)_2$ | 374 (4.40) | $C_{22}H_{22}CoN_4O_2$ (433.4) | Ber. 60.97 5.12 12.93 Gef. 60.88 4.89 13.02 |
| 17 | $Co(Cl-Ox)_2$ | 418 ^{b)} (3.82) | $C_{18}H_{10}Cl_2CoN_2O_2$ (416.1) | Ber. 51.95 2.42 6.73 Gef. 51.73 2.61 6.82 |
| 18 | $Ni(Ox)_2$ | 382 (3.76) | $C_{18}H_{12}N_2NiO_2$ (347.0) | Ber. 62.30 3.49 8.07 Gef. 62.44 3.59 7.99 |
| 19 | $Ni(DMA-Ox)_2$ | 359 (4.20) | $C_{22}H_{22}N_4NiO_2$ (433.2) | Ber. 61.00 5.12 12.93 Gef. 61.49 4.84 13.24 |

^{a)} In Methanol. – ^{b)} In Chloroform.

In Abb. 1 sind außer den UV/Vis-Spektren der freien Oxine (Abb. 1a) die durch Kationen bewirkten UV/Vis-Änderungen des neuen Liganden **4** für Cu^{2+} -, Co^{2+} - und

Ni^{2+} -Ionen mit denen des unsubstituierten 8-Hydroxychinolins⁵⁾ verglichen. Bei den langwelligen Banden tritt in allen Fällen der hyperchrome Effekt der Dimethylamino-gruppe, verbunden mit leichten hypsochromen Verschiebungen, deutlich hervor (Tab. 1). Dies bedeutet, daß auf Farbreaktionen basierende Kation-Nachweisreaktionen mit dem neuen Liganden **4** mit höherer Empfindlichkeit durchführbar sind.

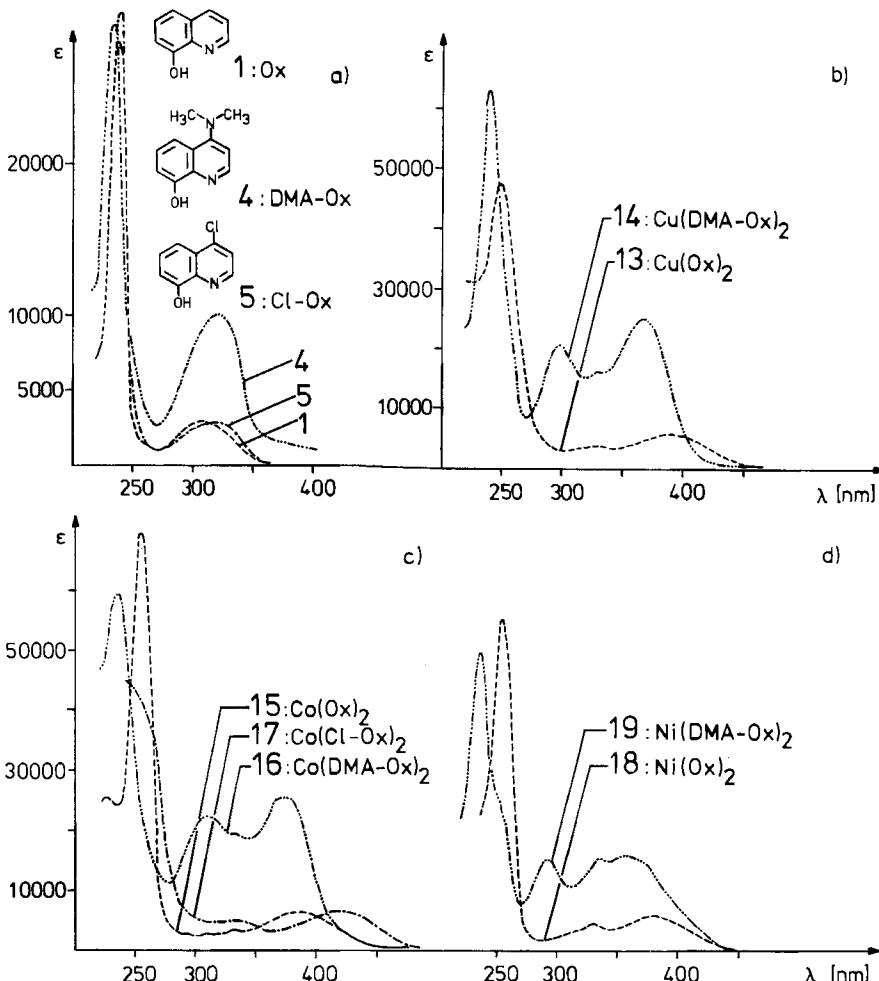


Abb. 1. UV/Vis-Spektren (in Methanol) von a) Oxin (Ox) (1), 4-(Dimethylamino)oxin (DMA-Ox) (4) und 4-Chloroxin (Cl-Ox) (5); b) $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ (13) und $\text{Cu}(\text{DMA-Ox})_2$ (14); c) $\text{Co}(\text{Ox})_2$ (15) und $\text{Co}(\text{DMA-Ox})_2$ (16) sowie $\text{Co}(\text{Cl-Ox})_2$ (17) (letzteres in CHCl_3); d) $\text{Ni}(\text{Ox})_2$ (18) und $\text{Ni}(\text{DMA-Ox})_2$ (19)

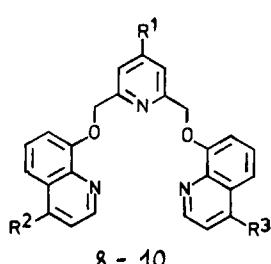
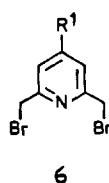
3. Donorverstärkte Podanden

Durch potentiometrische Titration ermittelten wir eine deutliche Zunahme der Basizität des Chinolin-Stickstoffs des donorverstärkten 4-(Dimethylamino)-8-hydroxy-

chinolins (**4**): $pK_a = 7.05$ (25 °C, Wasser) gegenüber $pK_a = 5.13$ des unsubstituierten Oxins⁶. Dies konnte in Analogie zu der bei „DMAP“⁷⁾ beobachteten Basitäts- und Nucleophilie-Zunahme erwartet werden.

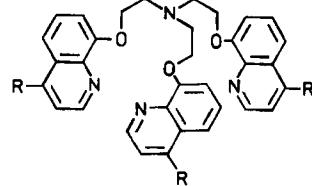
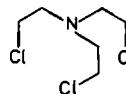
Es lag daher nahe, diesen Effekt für eine stärkere Komplexierung auszunutzen. Besonders sensibel auf donorverstärkten Chinolin-Stickstoff könnten Ammonium-Ionen sein, die in Komplexen vom Typ **A** bzw. **B** anders als Metall-Ionen durch Wasserstoffbrücken an den Donorzentren binden. Zusätzlich erschien uns eine Geometrie wie im Tripodandengerüst **B**, in dem die Stickstoffatome eine tetraedrische Anordnung einnehmen können, vorteilhaft für eine selektive und – wegen des nichtcyclischen Ligandcharakters – rasche Komplexierung von Ammonium-Ionen.

Ligandtyp A :



| | R¹ | R² | R³ |
|------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| 6a | H | | |
| b | Cl | | |
| 8a | Cl | H | H |
| b | H | Cl | Cl |
| c | Cl | Cl | Cl |
| 9a | OCH ₃ | H | H |
| b | H | OCH ₃ | OCH ₃ |
| c | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 10a | N(CH ₃) ₂ | H | H |

Ligandtyp B :



| | R |
|----------|------------------|
| a | H |
| b | Cl |
| | OCH ₃ |

Versuche, 4-(Dimethylamino)oxin (**4**) mit entsprechend substituierten 2,6-Bis(brommethyl)pyridinen **6a, b**^{8,9)} zu Podanden des Typs **A** zu verknüpfen, stießen auf überraschende Schwierigkeiten: Weder KOH in Ethanol als Base noch NaH in THF ermöglichten eine Umsetzung; auch der Einsatz des Lithiumsalzes von **4** brachte keinen Erfolg. Dagegen ließ sich das leichter zugängliche 4-Chlor-8-hydroxychinolin (**5**)¹⁰⁾ nach der von uns vielfach erprobten Methode²⁾ problemlos umsetzen. An den so erhaltenen chlorsubstituierten Gerüsten des Typs **A** (**8a - c**) und **B** (**11b**) konnten durch nucleophile Substitutionen Methoxy- und Dimethylamino-Gruppen eingeführt werden (vgl. Tab. 2).

Die mit einigen der neuen Liganden dargestellten Komplexe mit Ammoniumrhodanid sind in Tab. 3 aufgeführt und charakterisiert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: 90 MHz (WH 90, Fa. Bruker Physik AG); CDCl₃, TMS intern.

8-Methoxy-N,N-dimethyl-4-chinolinamin = 4-(Dimethylamino)-8-methoxychinolin (3): 7.75 g (40.0 mmol) 4-Chlor-8-methoxychinolin (**2**)³ werden mit 40.9 g (400.0 mmol) 40proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung 16 h im Autoklaven auf 130 °C erhitzt. Nach Alkalisieren des Reaktionsgemisches mit 80 ml 15proz. Natronlauge extrahiert man mit insgesamt 200 ml Dichlormethan und trocknet über Na₂SO₄. Der nach Einengen i. Vak. erhaltene Feststoff liefert nach Umkristallisieren aus Wasser 3.05 g (37%) **3** in Form glänzender Blättchen mit Schmp. 85–86 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.06 (s, 6H, NCH₃), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 6.81 (d, J = 6 Hz, 1H, 3-H), 6.92–7.75 (m, 3 Aryl-H), 8.73 (d, J = 6 Hz, 1H, 2-H).

C₁₂H₁₄N₂O (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85 Gef. C 71.15 H 7.03 N 14.52

4-(Dimethylamino)-8-chinolinol = 4-(Dimethylamino)-8-hydroxychinolin („DMA-Ox“) (4): Zu 3.92 g (14.4 mmol) **3** in 100 ml absol. Benzol werden unter Rühren bei Raumtemp. 18.8 g (7.1 ml, 75.0 mmol) Bortribromid getropft. Anschließend wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse unter Kühlung mit 50 ml Wasser versetzt man mit 10proz. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion. Die wäßrige Phase, die beträchtliche Mengen an gelöstem Produkt enthalten kann, wird 6 h in einem Flüssig-Flüssig-Extrator mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Benzol- und Chloroformphasen werden nach Trocknen über Na₂SO₄ i. Vak. zur Trockne eingedampft. Man kocht den Rückstand mit 200 ml Petrolether (50–70 °C) auf, filtriert heiß und erhält beim Abkühlen auf –20 °C 1.8 g (66%) hellgelbe Nadeln mit Schmp. 71–72 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.04 (s, 6H, NCH₃), 6.74 (d, J = 5.3 Hz, 1H, 3-H), 7.02–7.59 (m, 3 Aryl-H), 7.72 (s_{verbr.}, 1H, OH), 8.51 (d, J = 5.3 Hz, 1H, 2-H).

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.11 H 6.43 N 14.83

4-Chlor-8-chinolinol = 4-Chlor-8-hydroxychinolin (5): 19.4 g (100.0 mmol) **2** werden in 125 ml konz. Schwefelsäure und 75 ml Wasser 6 h unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten versetzt man mit 250 ml Eis und neutralisiert vorsichtig unter Kühlung mit konz. Ammoniak. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, gründlich 1 h mit 800 ml 2proz. Na₂CO₃-Lösung verrührt und wieder abfiltriert. Nach Behandeln mit Aktivkohle kristallisiert **5** aus Ethanol in einer Ausb. von 14.0 g (78%) als farbloses, flockiges Produkt mit Schmp. 145–146 °C. – ¹H-NMR: δ = 7.16–7.78 (m, 4 Aryl-H), 8.17 (s_{verbr.}, 1H, OH), 8.64 (d, J = 6 Hz, 1H, 2-H).

C₉H₆ClNO (179.6) Ber. C 60.19 H 3.37 N 7.80 Gef. C 60.02 H 3.48 N 7.52

Darstellung der Schwermetallkomplexe von **1⁴ und **5**:** Folgende Schwermetallsalze wurden verwendet: NiSO₄ · 7 H₂O, CoCl₂ · 6 H₂O und CuCl₂ · 2 H₂O. 150 mg des Metallsalzes werden in 150 ml 5proz. Essigsäure mit 5 g Natriumacetat gelöst. Bei 50 °C wird soviel einer 2proz. Lösung von **1** bzw. **5** in Ethanol zugetropft, bis an der gelben Farbe der überstehenden Lösung ein Überschuß zu erkennen ist. Nach kurzem Erhitzen auf 80–90 °C wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Im Falle der Nickel- und Cobaltkomplexe von **5**, die im sauren und alkalischen Bereich löslich sind, muß mit 5proz. Natronlauge neutralisiert werden, um eine quantitative Fällung zu erreichen. Die hydratisierten Komplexe gehen bei mehrständigem Erhitzen auf 130 °C in die wasserfreien Formen über, die noch bei 300 °C unzersetzt vorliegen.

Die Aufnahme der *UV-Vis-Spektren* erfolgte bei Konzentrationen von 1 · 10^{–4} M (Ligand) bzw. 4 · 10^{–5} M (Komplex) in Methanol mit einem 550-UV-Vis-Spektralphotometer der Fa. Perkin-Elmer, Bodenseewerk, Überlingen.

Synthese der Liganden **8a – **c**:** Die Lösung von 10.0 mmol der 8-Hydroxychinoline **1** bzw. **5** und 0.56 g (10.0 mmol) KOH in 50 ml Ethanol wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 5.0 mmol der Bis(brommethyl)pyridine **6a**⁸ bzw. **6b**⁹ in 50 ml Benzol zugetropft. Nach 4 h Rückflußsieden

Tab. 2. Bezeichnungen, Ausbeuten und Daten der synthetisierten Liganden (Typ A und B)

| Nr. | Bezeichnung | Ausb. [%] | Schmp. [°C] | $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, ppm, 90 MHz) | Summenformel (Molmasse) | Analyse | |
|-------------------|--|--------------|----------------|---|--|--|---|
| | | | | | | C | H |
| 8a | 2,6-Bis(8-chinolinyl oxy-methyl)-4-chlorpyridin | 72 | 148 – 149 | 5.56 (s, 4 Benzyl-H), 7.00 – 7.69 (m, 10 Aryl-H), 8.18 (dd, 2 H, Chinolyl-4-H), 9.02 (dd, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (427.9) | Ber. 70.18 4.24 9.82 Gef. 70.20 4.12 10.20 | |
| 8b | 2,6-Bis(4-chlor-8-chinolinyl oxy-methyl)pyridin | 65 | 213 – 214 | 5.60 (s, 4 Benzyl-H), 7.07 – 7.94 (m, 11 Aryl-H), 8.64 (d, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ (462.3) | Ber. 64.95 3.71 9.09 Gef. 64.81 3.88 9.40 | |
| 8c | 4-Chlor-2,6-bis(4-chlor-8-chinolinyl oxy-methyl)pyridin | 61 | 208 – 209 | 5.56 (s, 4 Benzyl-H), 7.07 – 7.98 (m, 10 Aryl-H), 8.90 (d, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$ (496.8) | Ber. 60.44 3.25 8.46 Gef. 60.56 3.10 8.80 | |
| 9a | 2,6-Bis(8-chinolinyl oxy-methyl)-4-methoxy-pyridin | 78 | 152 – 154 | 3.67 (s, 3 H, OCH_3), 5.55 (s, 4 Benzyl-H), 7.02 – 7.56 (m, 10 Aryl-H), 8.16 (dd, 2 H, Chinolyl-4-H), 9.00 (dd, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (423.5) | Ber. 73.74 5.00 9.92 Gef. 73.63 5.08 9.79 | |
| 9b | 2,6-Bis(4-methoxy-8-chinolinyl oxy-methyl)pyridin | 69 | 183 – 185 | 4.02 (s, 6 H, OCH_3), 5.58 (s, 4 Benzyl-H), 6.75 – 7.89 (m, 11 Aryl-H), 8.88 (d, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (453.5) | Ber. 71.51 5.11 9.27 Gef. 71.32 5.30 9.01 | |
| 9c | 4-Methoxy-2,6-bis-(4-methoxy-8-chinolinyl oxy-methyl)pyridin | 68 | 167 – 168 | 3.69 (s, 3 H, OCH_3), 4.06 (s, 6 H, OCH_3), 5.53 (s, 4 Benzyl-H), 6.82 (d, 2 H, Chinolyl-3-H), 7.11 (s, 2 H, Pyridyl-3-H), 7.00 – 7.88 (m, 6 Aryl-H), 8.85 (d, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$ (483.5) | Ber. 69.55 5.21 8.69 Gef. 69.19 5.12 8.14 | |
| 10a ^{a)} | 2,6-Bis(8-chinolinyl oxy-methyl)-4-(dimethylamino)pyridin | 43 | Glas | 2.80 (s, 6 H, NCH_3), 5.51 (s, 4 Benzyl-H), 6.81 (s, 2 H, Pyridyl-3-H), 7.04 – 7.56 (m, 8 Aryl-H), 8.11 (dd, 2 H, Chinolyl-4-H), 8.98 (dd, 2 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ (436.5) | Ber. 436.1899 Gef. b) 436.1885 | |
| 11a | Tris[2-(8-chinolinyl oxy)ethyl]amin | 61 | fl. | 3.46 (t, 6 H, NCH_2), 4.47 (t, 6 H, OCH_2), 6.95 – 7.50 (m, 12 Aryl-H), 8.08 (dd, 3 H, Chinolyl-4-H), 8.86 (dd, 3 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ (530.6) | Ber. 74.70 5.70 10.56 Gef. 74.38 5.60 10.30 | |
| 11b | Tris[2-(4-chlor-8-chinolinyl oxy)ethyl]amin | 60 | fl. | 3.42 (t, 6 H, NCH_2), 4.40 (t, 6 H, OCH_2), 6.95 – 7.78 (m, 12 Aryl-H), 8.65 (d, 3 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_3$ (634.0) | Ber. 62.52 4.29 8.84 Gef. 62.29 4.11 8.38 | |
| 12 | Tris[2-(4-methoxy-8-chinolinyl oxy)ethyl]amin | 55 | fl. | 3.40 (t, 6 H, NCH_2), 3.98 (s, 9 H, OCH_3), 4.40 (t, 6 H, OCH_2), 6.78 (d, 3 H, Chinolyl-3-H), 6.92 – 7.80 (m, 9 Aryl-H), 8.70 (d, 3 H, Chinolyl-2-H) | $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$ (620.7) | Ber. 69.66 5.85 9.03 Gef. 70.01 5.67 9.25 | |

a) R_f -Wert ($\text{CHCl}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$, bas., Woelm) = 0.67. – b) Hochauflösendes MS.

filtriert man vom ausgefallenen KBr ab, nimmt das i. Vak. eingeengte Filtrat in 50 ml Dichlormethan auf und extrahiert unumgesetztes Hydroxychinolin mehrmals mit 5proz. Natronlauge. Nach Trocknen der Chloroformphase über Na_2SO_4 wird an Kieselgel schnell filtriert und der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand, der nach einigen h bei 0 °C fest wird, aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 2.

Synthese der Liganden 9a – c: Zu einer Natriummethylat-Lösung aus 20.0 mmol Natrium und 40 ml absol. Methanol werden bei 40 °C 2.0 mmol der chlorsubstituierten Podanden 8 gegeben. Nach 5 min Rückflußsieden entsteht eine klare Lösung, die weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt wird. Man dampft i. Vak. zur Trockne ein, nimmt in 20 ml Wasser auf und extrahiert den Feststoff mit Dichlormethan. Die nach Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Woelm) mit Petrolether (50 – 70 °C)/Aceton (1 : 1) als Eluent erhaltenen Produkte können zur weiteren Reinigung aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 2.

Synthese des Liganden 10a: 0.80 g (2.00 mmol) 9a in 50 ml Toluol werden mit 10 ml Dimethylamin im Autoklaven 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird das Gemisch an basischem Al_2O_3 (Woelm) mit Chloroform als Eluent chromatographiert. Das dabei anfallende gläserne Produkt wird aus Ethanol/Wasser (2 : 1) umkristallisiert. Ausb. und Daten siehe Tab. 2.

Synthese der Tripodanden 11a, b und 12: 11a, b werden wie oben beschrieben durch Umsetzung mit einer Lösung von 5.00 mmol Tris(2-chlorethyl)amin-hydrochlorid (7) in 70 ml Ethanol hergestellt, wobei zur Freisetzung ein zusätzliches Äquivalent KOH erforderlich ist. Der nach Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Woelm) mit Chloroform erhaltene chlorsubstituierte Podand 11b wird analog mit Natriummethylat umgesetzt und das Rohprodukt 12 durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Chloroform gereinigt. In allen Versuchen werden gelbliche, viskose Öle isoliert. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 2.

Darstellung der Komplexe: Die Lösung von 0.20 mmol des Liganden in 10 ml Essigester¹¹⁾ wird zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 0.20 mmol Ammoniumrhodanid in 1 ml Methanol versetzt. Falls nach 10 min Rückflußsieden kein Niederschlag ausfällt, wird mit Petrolether angetrübt. Die bei 0 °C praktisch quantitativ auskristallisierenden Komplexe können aus Essigester/Petrolether umkristallisiert werden. Charakterisierung und Daten siehe Tab. 3.

Tab. 3. Daten der synthetisierten Ammoniumkomplexe

| Ligand | Schmp. [°C] | Stöchiometrie Ligand: Salz | Summenformel (Molmasse) | Analyse |
|--------|----------------|-------------------------------|--|--|
| | | | | C H N |
| 9a | 172 – 174 | 1 : 1 | $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ (499.6) | Ber. 64.91 5.04 14.02 Gef. 64.70 4.99 13.69 |
| 9c | 157 – 161 | 1 : 1 | $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$ (559.6) | Ber. 62.24 5.22 12.51 Gef. 61.95 5.32 12.09 |
| 11a | 128 – 130 | 1 : 1 | $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$ (606.7) | Ber. 67.31 5.65 13.85 Gef. 67.65 5.48 14.10 |
| 11b | 224 – 229 | 1 : 1 | $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$ (710.1) | Ber. 57.51 4.40 11.84 Gef. 57.78 4.22 11.61 |
| 12 | 193 – 195 | 1 : 1 | $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$ (696.8) | Ber. 63.78 5.79 12.06 Gef. 63.51 5.91 12.41 |

- 1) *F. Vögtle und H. Sieger*, Angew. Chem. **89**, 410 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 396 (1977).
- 2) *E. Weber und F. Vögtle*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2415.
- 3) *W. M. Lauer, R. T. Arnold, B. Tiffany und J. Tinker*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1269 (1946).
- 4) *R. Berg*, Z. Anal. Chem. **70**, 341 (1927).
- 5) *H.-H. Perkampus und H. Kortüm*, Z. Anal. Chem. **190**, 111 (1962).
- 6) *A. Albert und A. Hampton*, J. Chem. Soc. **1954**, 505.
- 7) *W. Steglich und G. Höfle*, Angew. Chem. **81**, 1001 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 981 (1969).
- 8) *S. Akiyama, K. Nakasaki und M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2231 (1971).
- 9) *I. Panagiotidis*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1980.
- 10) *H. H. Burckhalter und W. H. Edgerton*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4838 (1951).
- 11) Falls notwendig, wird zum Auflösen etwas Methanol zugefügt.

[127/84]