

Hierarchische Selbstorganisation von Helicaten mit substituierten 8-Hydroxychinolinliganden

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Marcel Fiege

aus Mechnich

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Markus Albrecht
Universitätsprofessor Dr. phil. Albrecht Salzer

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

AACHENER BEITRÄGE ZUR CHEMIE

(Aachener Beiträge zur Chemie ; Bd. 90)
Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2009

Marcel Fiege
Hierarchische Selbstorganisation von Helicaten mit substituierten 8-Hydroxychinolinliganden

ISBN: 3-86130-613-1
1. Auflage 2009

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Das Werk einschließlich seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung ist ohne die Zustimmung des Herausgebers außerhalb der engen Grenzen des Urhebergesetzes unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Vertrieb:

1. Auflage 2009
© Verlagsgruppe Mainz GmbH Aachen
Süsterfeldstr. 83, 52072 Aachen
Tel. 0241/87 34 34
Fax 0241/875577
www.Verlag-Mainz.de

Herstellung:

Druck und Verlagshaus Mainz GmbH Aachen
Süsterfeldstraße 83
52072 Aachen
Tel. 0241/873434
Fax 0241/875577
www.DruckereiMainz.de
www.Druckservice-Aachen.de

Satz: nach Druckvorlage des Autors
Umschlaggestaltung: Druckerei Mainz

printed in Germany
D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2009)

*Auch eine Enttäuschung,
wenn sie nur gründlich
und endgültig ist,
bedeutet
einen Schritt vorwärts*

(Max Planck)

Für meine Frau Susanne

Eva, Ernst und Willi

Die präparativen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden im Zeitraum vom Juni 2006 bis November 2008 am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Albrecht angefertigt.

Teile der beschriebenen Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

M. Albrecht, M. Fiege, M. Baumert, M. de Groot, R. Fröhlich, L. Russo, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 609

M. Albrecht, M. Fiege, O. Osetska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 812

Herrn Prof. Dr. Markus Albrecht danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, sein stetes Interesse am Vorgang dieser Arbeit und für die überlassenen Freiheiten.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Salzer danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

1. Einleitung	10
1.1 Supramolekulare Chemie	10
1.2 Konzepte	10
1.3 Chinolin und Derivate	12
1.4 Stickstoff- und Sauerstoff-Donor-Systeme	14
1.5 Helicate und helicat-artige Verbindungen	15
2. Aufgabenstellung	17
3. Ergebnisse und Diskussion	20
3.1 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurederivate	20
3.1.1 Synthese der Liganden	20
3.1.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureestern	27
3.1.3 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivaten	54
3.2 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivate	56
3.2.1 Synthese der Liganden	56
3.2.2 Komplexierung von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten	59
3.3 8-Hydroxychinolin-7-aminoderivate	63
3.3.1 Synthese der Liganden	63
3.3.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivaten	67
4. Zusammenfassung und Ausblick	77
5. Experimenteller Teil	81
5.1 Chemikalien, Messtechniken und allgemeine Arbeitsmethoden	81
5.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel	81
5.1.2 Messtechnik	81
5.1.3 Chromatographie	83
5.1.4 Allgemeine Arbeitsmethoden	83
5.2 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurederivate	84
5.2.1 Synthese der Liganden	84
5.2.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester	98
5.2.3 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivaten	115
5.3 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivate	118

5.3.1	Synthese von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten	118
5.3.2	Komplexierung von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten	123
5.4	8-Hydroxychinolin-7-aminoderivate	125
5.4.1	Synthese der Liganden	125
5.4.2	Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-nitro-, 8-Hydroxychinolin-7-harnstoff- und 8-Hydroxychinolin-7-amidderivaten	132
6.	Literaturverzeichnis	137
7.	Anhang	144
7.1	Danksagung	144
7.2	Lebenslauf	146

Abkürzungsverzeichnis

4-DMAP: 4-Dimethylaminopyridin

acac: acetylacetonat

Äquiv.: Äquivalent(e)

ber.: berechnet

CD: Circulardichroismus

COSY: 2-dimensionales ^1H -NMR-Spektrum (*engl.*: correlated spectroscopy)

DCC: Dynamisch-kombinatorische Chemie (*engl.*: dynamic combinatorial chemistry)

dest.: destilliert

DIP: Probendirekteinbringung (*engl.*: direct insertion probe)

DMF: Dimethylformamid

DMSO: Dimethylsulfoxid

EI: Elektronenstoß-Ionisierung

Engl.: Englisch/ Angelsächsisch

ESI: Elektrosprüh-Ionisierung (*engl.*: Electro spray ionisation)

Et: Ethyl-

EtOH: Ethanol

exp.: experimentell

FT-ICR: Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz

gef.: gefunden

h: Stunde (*engl.*: hour)

iPr: *Isopropyl-*

IR: Infrarot

konz.: konzentriert

L: Ligand

LM: Lösungsmittel

m/z: Masse pro Ladung

M: Metall

max: Maximum

Me: Methyl-

MeOH: Methanol

MS: Massenspektrometrie/ Massenspektrometer

n: Stoffmenge

NMR: Kernmagnetresonanz (*engl.*: nuclear magnetic resonance)
OAc: Acetat
ppm: Teile je Million (*engl.*: part per million)
Pr: Propyl
S_EAr: Elektrophile aromatische Substitution
sek.: sekundär
T: Temperatur
t: Zeit (*engl.* time)
UV: Ultraviolett
V: Volumen

1. Einleitung

Im Jahre 1828 entdeckte *Wöhler*, dass die Herstellung von Harnstoff (organisch) aus Ammoniumcyanat (anorganisch) möglich ist.^[1] Seit dieser Zeit kam es immer häufiger zu einer Überlappung der Teilgebiete und neue Forschungsbereiche entstanden (z. B. Metallorganik, Biochemie und Supramolekulare Chemie). Die Supramolekulare Chemie verbindet nicht nur die Organische, Physikalische und Anorganische Chemie, sondern beachtet auch viele Aspekte und Erkenntnisse aus den Bereichen Biologie, Physik und Medizin. Durch herausragende Leistungen, die u. a. mit dem Nobelpreis honoriert wurden, konnten *Lehn*, *Cram* und *Pedersen* die Supramolekulare Chemie hervorheben und stärker etablieren.^[2]

1.1 Supramolekulare Chemie

Lehn definiert die Supramolekulare Chemie als „Chemistry beyond the molecules - Chemie über das Molekül hinaus“. Sie befasst sich überwiegend mit den reversiblen nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die genutzt werden, um durch Aggregation von einzelnen Molekülen Suprastrukturen aufzubauen.^[3]

Das Ziel der Supramolekularen Chemie ist es, ein grundlegendes Verständnis des Aufbaus von Suprastrukturen zu erhalten, und die von der Natur verwendeten Konzepte (z. B. Enzym-Substrat-Beziehung) besser zu verstehen. Durch dieses Verständnis können Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften durch Selbstorganisation^a synthetisiert werden.^[4]

1.2 Konzepte

Bereits 1894 entwickelte *Fischer* die Theorie des Schlüssel-Schloss-Prinzips, die *Ehrlich* auf Rezeptoren und Substrate ausweitete.^[5] Dabei werden Moleküle von anderen, meist größeren Molekülen spezifisch erkannt und können weitere Prozesse auslösen, wie z. B. Medikamente, die sich an bestimmte Rezeptoren anlagern. Diese Erkennung kann bereits mit kleinen Molekülen erfolgen und wird als molekulare

^a In der angelsächsischen Sprache wird zwischen self-organisation (Selbstorganisation) und self-assembly (supramolekulare Selbstorganisation) unterschieden.

Erkennung (*engl.*: Molecular recognition) bezeichnet. Dies wurde u. a. von *Pedersen* anhand der Kronenether gezeigt.^[6] Dabei werden in Abhängigkeit des Kronendurchmessers aus einer Mischung von Metallionen selektiv Ionen einer bestimmten Größe durch die „Krone“ komplexiert. Aus den Erkenntnissen, dass Moleküle andere Moleküle oder Ionen spezifisch erkennen können, entfaltete sich durch *Cram* die Wirt-Gast-Chemie.^[2] Dabei dient ein Molekül als Wirt und kann andere Moleküle (Gast) komplexieren oder einschließen.

Bei allen genannten Supramolekülen sind nicht-kovalente Wechselwirkungen beteiligt, u. a. Wasserstoffbrückenbindung (z. B. *Watson-Crick*-Basenpaarung), *van der Waals*-Wechselwirkungen (z. B. Catenane und Rotaxane), elektrostatische Wechselwirkungen (z. B. zwischen Dipolen oder Ionenpaaren), π - π -Stapelwechselwirkungen (z. B. bei Polynucleotiden) sowie hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen (z. B. bei Cyclodextrinen).^[7] Darüber hinaus gibt es noch die Metallosupramolekulare Chemie, die als wichtigen strukturgebenden Baustein koordinative Bindungen von Donorliganden an Metalle nutzt.^[8]

Durch die nicht-kovalenten Wechselwirkungen können in supramolekularen Systemen Bindungen im Gegensatz zu den kovalenten Bindungen reversibel gebildet werden. Sie führen dadurch zu den thermodynamisch stabilsten Zuständen (*strict self-assembly*) (Abbildung 1).

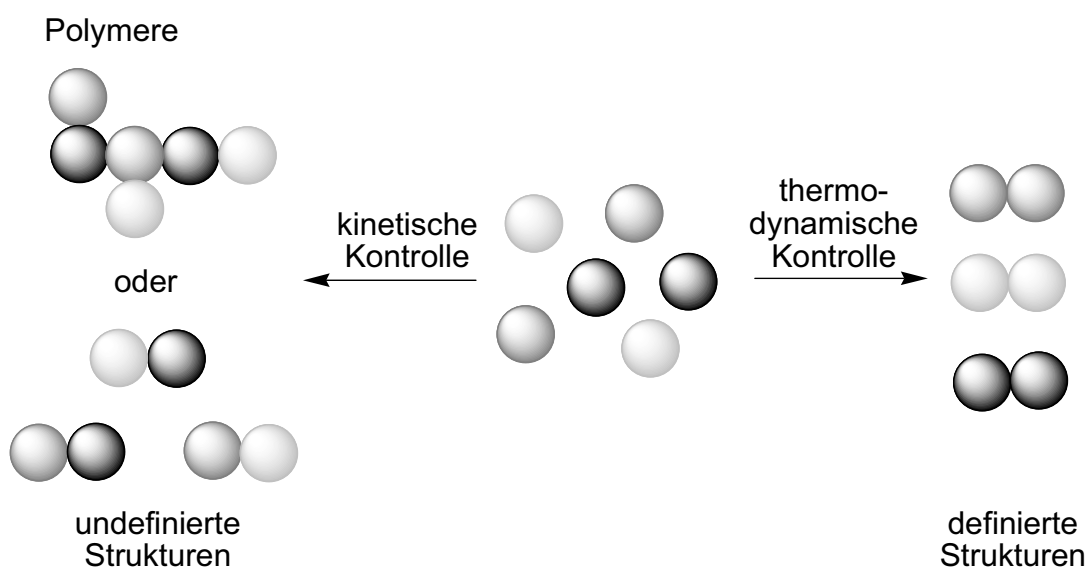


Abbildung 1: Unterschied zwischen kinetischer und thermodynamischer Kontrolle.

In der Metallosupramolekularen Chemie ist durch den kovalenten Bindungsanteil der kinetische Einfluss verstärkt. Durch Selbstorganisation kann sich somit der thermodynamisch stabilste Komplex nur bilden, wenn die gebildeten Komplexe kinetisch labil sind und eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen.^[9]

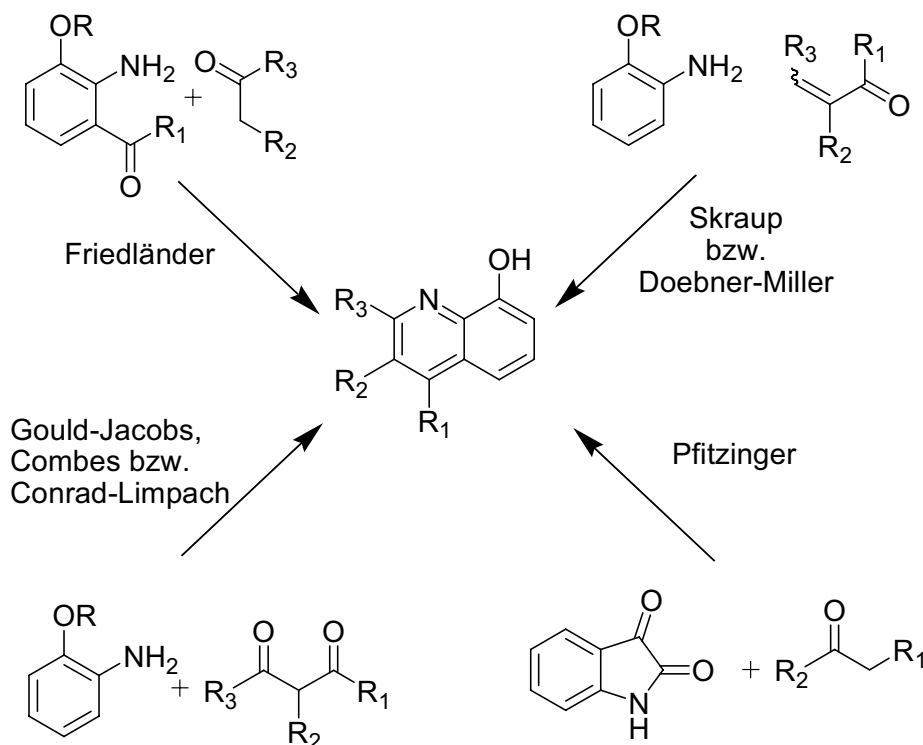
1.3 Chinolin und Derivate

Chinolin ist ein Alkaloid dessen Grundgerüst in vielen Naturstoffen enthalten ist. Es wurde 1834 erstmalig von *Runge* aus Steinkohlenteer isoliert.^[10] Zu den wichtigen Derivaten des Chinolin zählen Chinolingelb (Lebensmittelfarbstoff), Chinin (Bitterstoff in Lebensmitteln)^[11] – gewonnen aus der Rinde des Chinarindenbaums (*Cinchona pubescens*) und 8-Hydroxychinolin.^[12]

Die gängigsten Syntheserouten zur Herstellung von 8-Hydroxychinolin sind nach *Skraup* (aus Anilin und Glycerin)^[13], *Doebner-Miller* (aus Anilinen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen)^[14] und *Friedländer* (aus 2-Aminobenzaldehyd und einem enolisierbaren Carbonyl).^[15]

Darüber hinaus gibt es noch viele andere Methoden (Schema 1), die teilweise auch zu höher substituierten Derivaten des 8-Hydroxychinolins führen, dazu zählen:

- *Conrad-Limpach*-, *Gould-Jacobs*- und *Combs*-Synthese (aus Anilinen und β -Ketoestern),^[16]
- *Povarov*-Reaktion (aus Anilin, Benzaldehyd und aktivierten Alkenen),^[17]
- *Pfitzinger*-Reaktion (aus Indolderivaten und einem enolisierbaren Carbonyl),^[18]
- *Niemantowski*-Synthese aus 2-Aminobenzoessäure und einem enolisierbaren Carbonyl.^[19]



Schema 1: Synthesemöglichkeiten von 8-Hydroxychinolin-Derivaten.^[13 - 15, 18]

Funktionelle Einheiten oder die Alkylreste können bereits während der o. g. Synthesemethoden an dem Grundgerüst des 8-Hydroxychinolins (Schema 1) oder durch verschiedene Modifikationsmöglichkeiten (Abbildung 2) eingeführt werden.

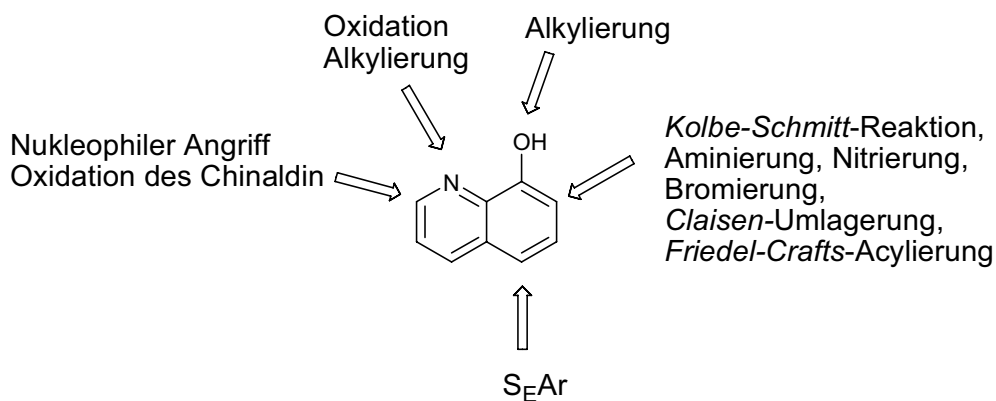


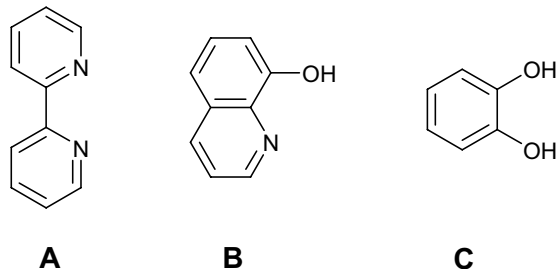
Abbildung 2: Funktionalisierungsmöglichkeiten des 8-Hydroxychinolin-Grundgerüsts.^[20]

Das Stickstoffatom kann alkyliert, protoniert und oxidiert werden und dadurch die Positionen 2 und 4 für einen nukleophilen Angriff aktivieren, wie *Witt* und *Albrecht* gezeigt haben.^[21] Die Funktionalisierung der 5- und 7-Positionen sind Gegenstand dieser Arbeit und werden im Kapitel 3 besprochen.

8-Hydroxychinolin (Oxin) und deren Ester wurden in der Medizin als Desinfektionsmittel und Antimykotikum verwendet.^[23] In neueren Untersuchungen wird die Aktivität von 8-Hydroxychinolin-Derivaten gegen HIV getestet, jedoch ist die hochdosierte Gabe von 8-Hydroxychinolinderivaten umstritten, da es in Japan im Jahr 1952 zu starken Nebenwirkungen kam, die als SMON-Krankheit (*subakute myelooptische Neuropathie* oder *Myelitis japonica*) bezeichnet wurde.^[25] In der Chemie wird Oxin als Komplexbildner zur Extraktion und Konzentrationsbestimmung von Metallionen genutzt, da sich wasserunlösliche Chelate bilden.^[26]

1.4 Stickstoff- und Sauerstoff-Donor-Systeme

Lehn, *Constable* und *Williams* untersuchten insbesondere Stickstoff-Donor-Systeme mit 2,2-Bipyridin (A) bzw. 1,10-Phenantrolinderivaten.^[27] *Albrecht* hat sich insbesondere mit Sauerstoff-Donor-Systemen (C) beschäftigt.^[28] Weitere Sauerstoff-Donor-Systeme wurden von *Saalfank*, *Raymond* und *Stack* erforscht. Diese Systeme dienen dem Aufbau von Supramolekularen Strukturen (Schema 2).^[29]



Schema 2: 2-2'-Bipyridin (A), 8-Hydroxychinolin (B), Brenzkatechin (C) als Beispiele für Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Donor-Systeme.

Stickstoff- und Sauerstoff-Donor-Systeme wurden zu erst von *Ward* und *Shanzer* untersucht und stellen eine Verbindungsklasse zwischen den neutralen Stickstoffhaltigen und den - deprotoniert - zweifach negativ geladenen Systemen dar.^[30] Verbindungen mit 8-Hydroxychinolin (B) wurden in der Supramolekularen Chemie in den letzten Jahren von einigen Gruppen intensiv untersucht.^[31] In Bezug auf die chemische Härte nach dem HSAB-Konzept steht das Anion des 8-Hydroxychinolins zwischen den weichen Bipyridin- und den harten Brenzkatechinliganden.^[32] Dadurch kann eine große Anzahl von Metallen für die Komplexierung verwendet werden.

1.5 Helicate und helicat-artige Verbindungen

Werner gilt als Begründer der Komplexchemie und hat Verbindungen, bei denen ein oder mehrere Liganden an ein Metall koordinieren, beschrieben.^[33] Bei Helicaten handelt es sich ebenfalls um Koordinationsverbindungen. Dabei sind die Koordinationsstellen durch Verbindungseinheiten, „Spacer“ genannt, verbrückt und werden durch Metallionen komplexiert.

Bevor *Lehn* im Jahr 1987 Helicate als Komplexe aus zwei oder mehr linearen Liganden, die sich um zwei oder mehr Metallzentren winden (Abbildung 3), definierte,^[34] hat *Raymond* bereits erste zweikernige, dreisträngige Helicate mit dreiwertigem Eisen als Metallion beschrieben.^[35]

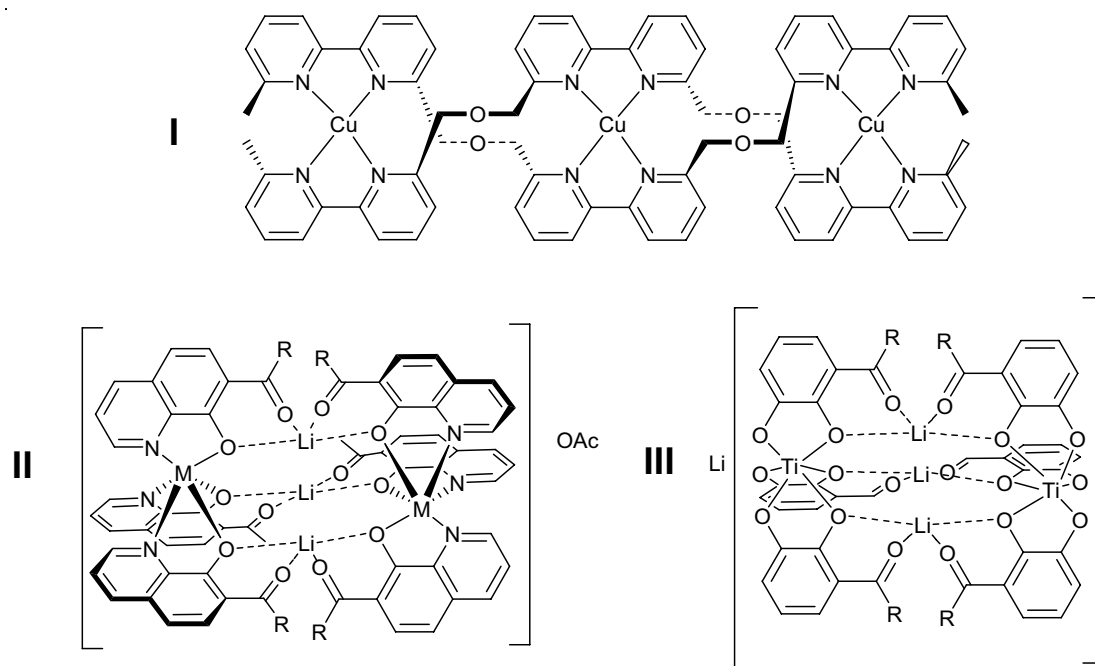
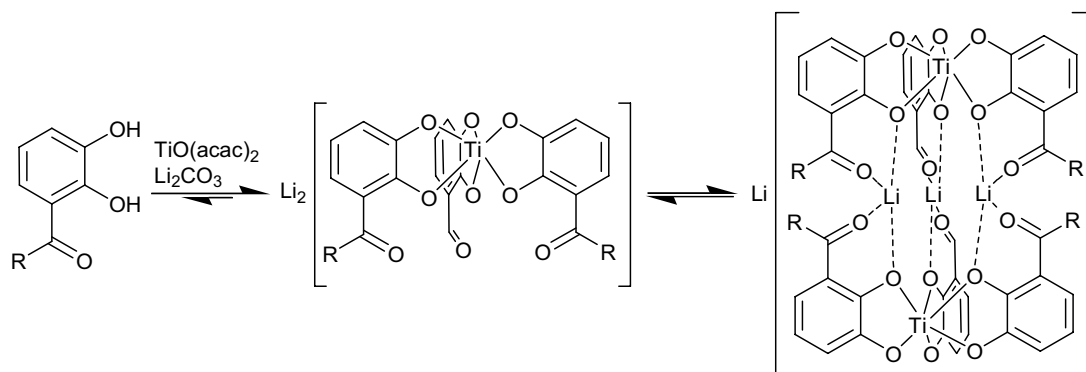


Abbildung 3: I: Dreikerniges zweisträngiges Helicat mit Bipyridinliganden II: Helicat-artiges dreifach lithiumverbrücktes Dimer aus 8-Hydroxychinolin-Derivaten III: Helicat-artiges lithiumverbrücktes Dimer aus Brenzkatechinderivaten.

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, sind Helicate meist einfach gebaut. Dadurch ist es möglich, grundlegende Aspekte der Supramolekularen Chemie, wie Stereo- und Regiochemie oder die Prinzipien der Selbstorganisation, zu untersuchen und größere Zusammenhänge, wie sie z. B. in der Natur vorkommen, zu verstehen und zu beschreiben.^[36] Wie *Albrecht* am Beispiel des dinuklearen, dreisträngigen

Titankomplex (vgl. Schema 3) zeigen konnte, kann der Aufbauprozess hierarchisch erfolgen.^[28a,37,38] Dabei bildet sich in einem ersten Erkennungsschritt aus den Liganden, Titan(IV)-Ionen und Lithiumcarbonat das Monomer. Dieses bildet in einem zweiten Erkennungsschritt das Dimer, welches mit dem Monomer im Gleichgewicht liegt. Durch Variation der Lösungsmittel kann das Gleichgewicht beeinflusst werden.^[38]

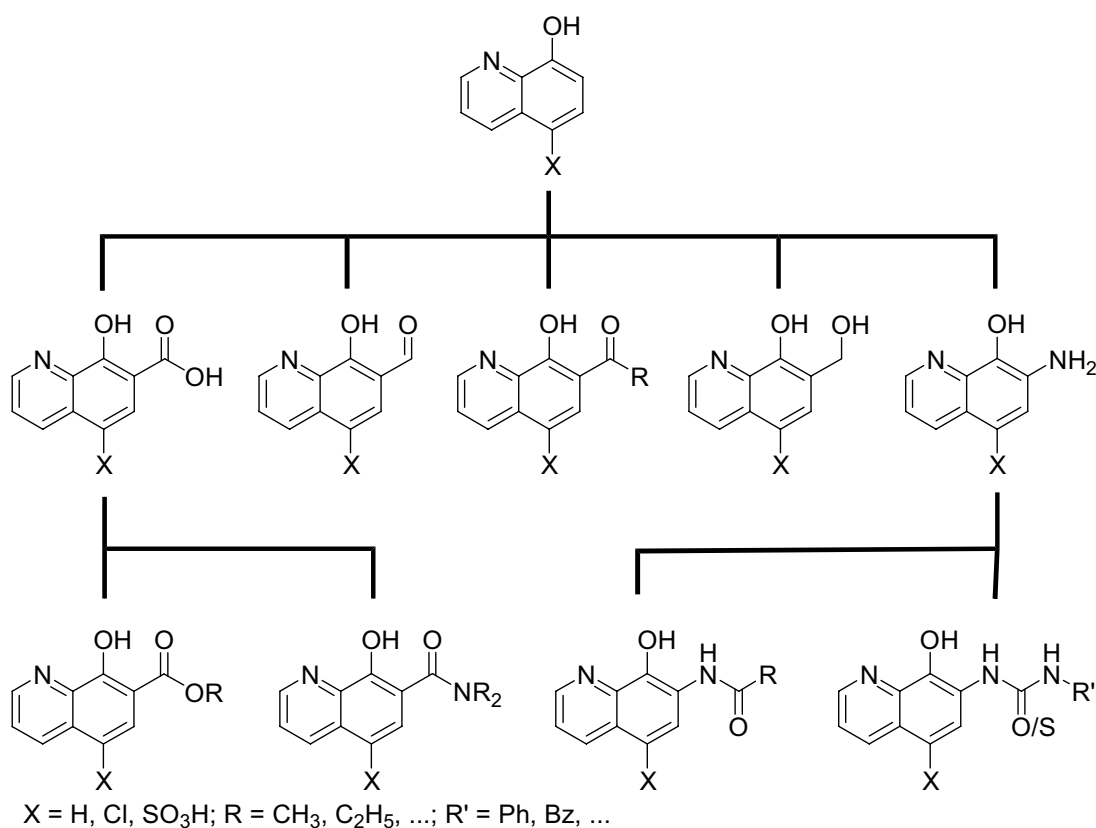


Schema 3: Hierarchischer Aufbau des dinuklearen, dreisträngigen Titankomplexes. Komplexierung des Liganden mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 , wobei ein Komplex gebildet wird, der mit seinem Dimer im Gleichgewicht liegt.

2. Aufgabenstellung

Wie u. a. *Serratrice*,^[39] *Baret*,^[39] *Bünzli*,^[40] *Bradshaw*^[41] und *Albrecht*,^[42] zeigen konnte, sind 8-Hydroxychinolinderivate auf Grund der Fähigkeit Metallkomplex auszubilden gute Liganden zum Aufbau von supramolekularen Strukturen.^[39] Ausgehend von den Arbeiten von *Albrecht et al.*, die sich mit den dinuklearen, dreisträngigen Titankomplexen beschäftigen, sollen diese Ergebnisse auf 8-Hydroxychinolinderivate, aufbauend auf der Diplomarbeit „8-Hydroxychinolinderivate als Bausteine für die hierarchische Bildung Helicat-artiger Komplexe“, übertragen werden.^[22]

Ausgehend von (5-substituiertem) 8-Hydroxychinolin werden in 7-Position funktionalisierte Liganden zur Komplexierung dargestellt (Schema 4).^[21,22]



Schema 4: Allgemeine Übersicht über die synthetisierten Liganden ausgehend von 8-Hydroxychinolin, 5-Chlor-8-hydroxychinolin bzw. 5-Sulfonsäure-8-hydroxychinolin.

Die carbonylsauerstoffhaltigen Liganden (Schema 4) bilden mit einem zweiwertigen Metallacetat und Lithiumcarbonat einen dreisträngigen, trinuklearen, helicat-artigen

Komplex (Dimer) bei dem zwei Monomerhälften durch drei Lithiumionen verbunden sind. Neutrale Verbindungen bilden sich aus den harnstoffhaltige Liganden, bei dem zwei Monomerhälften durch ein drittes Metallion verbrückt werden (Abbildung 4).

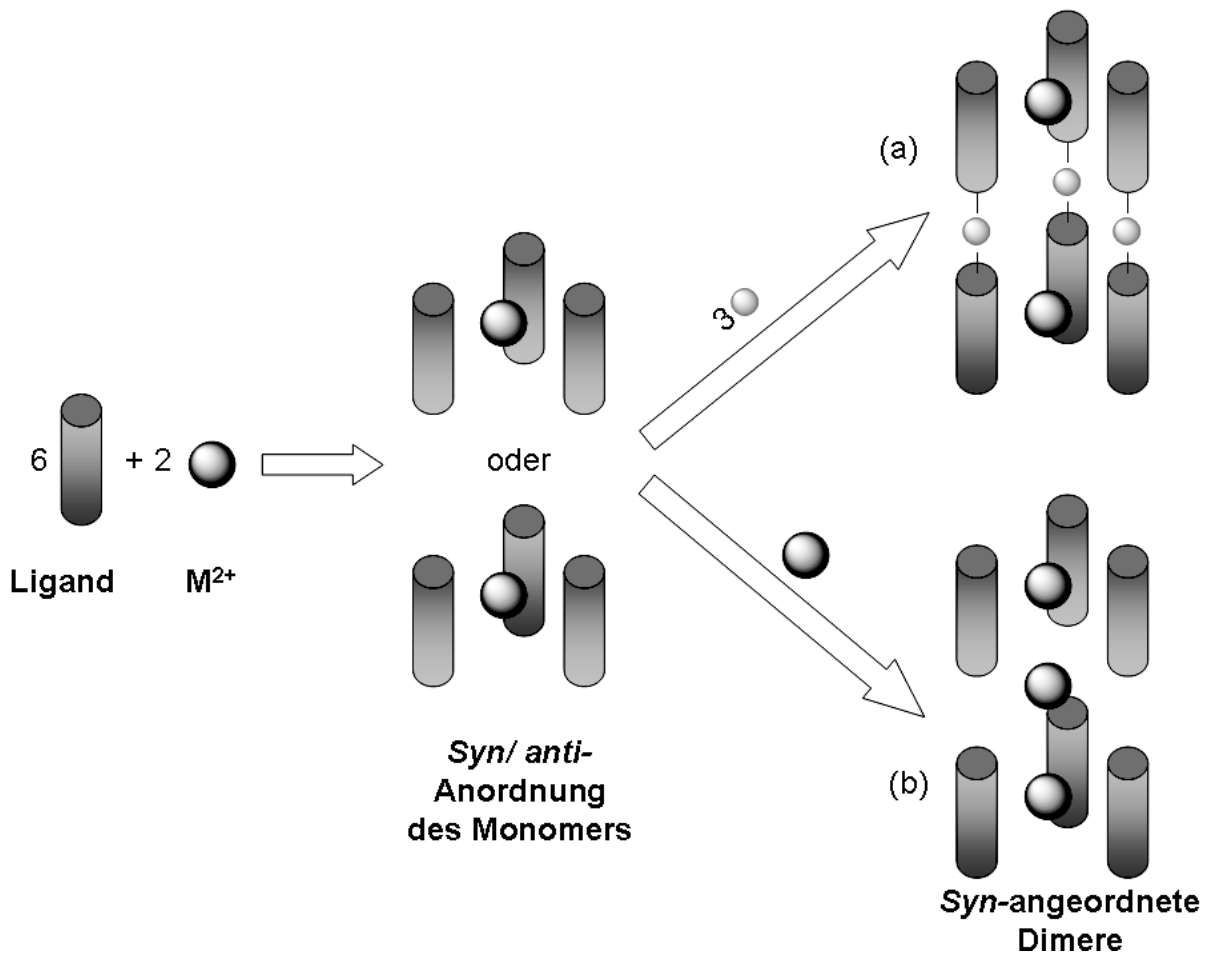


Abbildung 4: Schematische Darstellung des hierarchischen Selbstorganisationsprozesses zum Aufbau von helix-artigen Komplexen mittels Lithiumkationen (a) bzw. zweiwertigen Metallen (b).

Es wurde beobachtet, dass bei Zn(II)- und Ni(II) Komplexen mit 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureesterliganden, welche kurze Alkylketten haben, das Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Komplexe nahezu vollständig auf die Seite des Dimers verschoben ist. Dieses konnte durch Untersuchungen im Festkörper (siehe Abbildung 5), in Lösung und in der Gasphase gezeigt werden.^[43] Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte daher die Alkylkettenlänge verändert und zusätzlich weitere funktionelle Gruppen (Aldehyd, Keton, Amid) in 7-Position eingeführt und dann miteinander verglichen werden, um zu erkennen, welche Faktoren das Monomer-Dimer-Gleichgewicht beeinflussen.

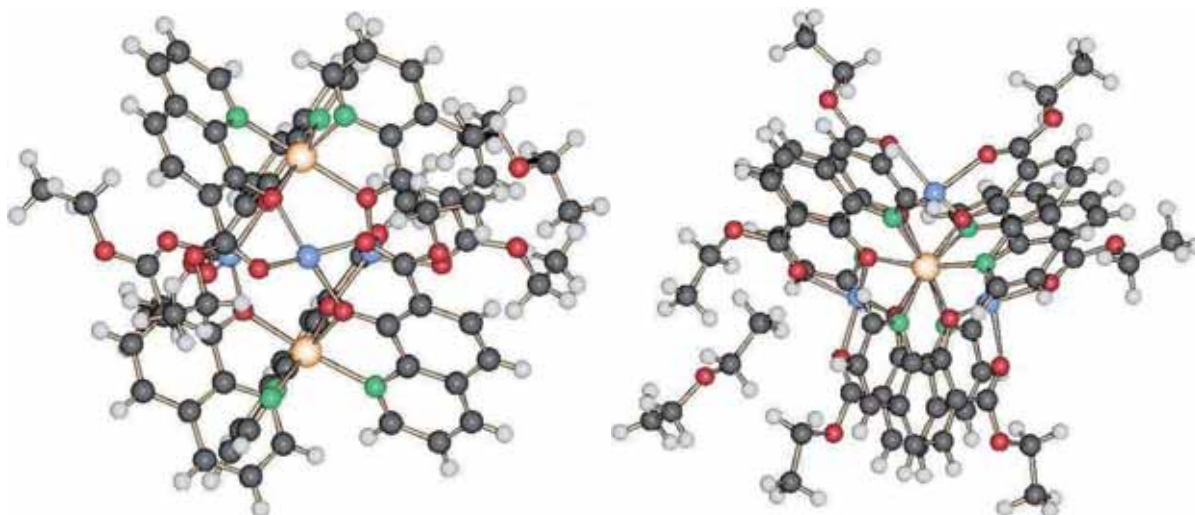


Abbildung 5: Molekülstruktur des literaturbekannten Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+$ mit einem Diethylether Molekül.^[21]

Die synthetisierten Liganden sollten durch Bildung von heteroleptischen Dimeren zum Aufbau einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek genutzt und zusätzlich für zeitabhängige ESI-MS-Untersuchungen verwendet werden. Weiterhin sollten die Erkenntnisse bei der Verwendung von Zink(II) und Nickel(II) zur Komplexbildung auf weitere zweiwertige Metalle der Haupt- und Nebengruppe übertragen werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt stellt die Synthese von Harnstoffen und Amiden dar, die ausgehend von 7-Amino-8-hydroxychinolin (**37-H**) hergestellt und mit verschiedenen zweiwertigen Metallsalzen komplexiert werden, so dass auch hier neuartige Liganden für die Bildung von neutralen, helicat-artigen, trinuklearen Komplexen zur Verfügung stehen und das Aufbauprinzip der dimeren Einheit untersucht werden kann. Des Weiteren sollten weitere zweiwertige Metalle verwendet werden, um zu zeigen, dass die Komplexbildung nicht nur auf Zink(II)-Ionen beschränkt ist.

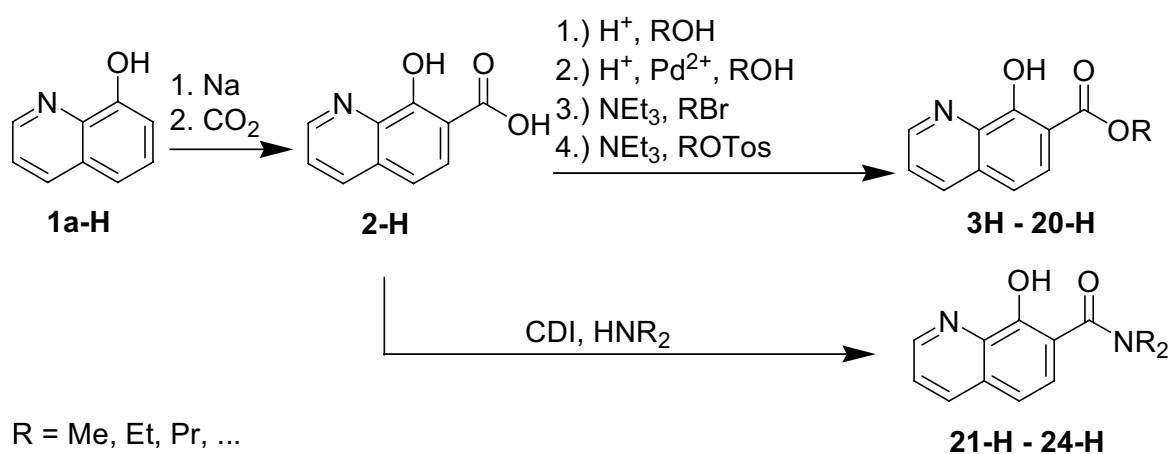
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurederivate

3.1.1 Synthese der Liganden

3.1.1.1 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) ist die Ausgangsverbindung zur Herstellung der Ester- und Amidliganden (Schema 5).



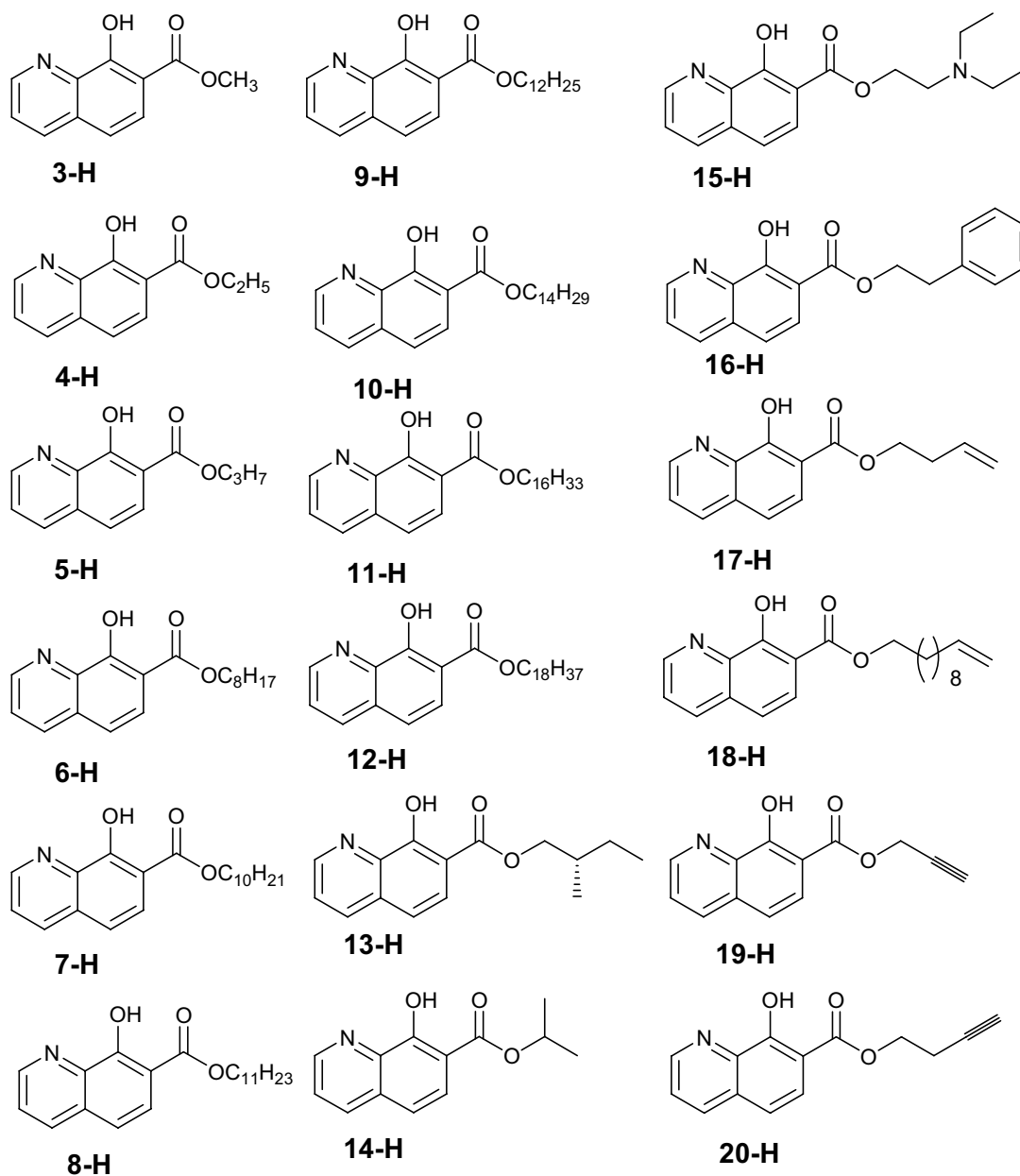
Schema 5: Allgemeines Reaktionsschema ausgehend von 8-Hydroxychinolin (**1a-H**) zur Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureestern (**3H - 20-H**) und 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivaten (**21-H - 24-H**).^b

Die Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) kann nach *Witt* im Autoklaven bei 40 bar und 180°C in vier Tagen erfolgen.^[21] Durch die Limitierung der Kapazität des Autoklaven und die lange Reaktionsdauer, wurde alternativ die Synthese nach *Meek* und *Fuchsman*^[44] angewendet, bei der die *Kolbe-Schmitt*-Reaktion in Dimethylformamid unter Rückfluss und Normaldruck in wenigen Stunden durchgeführt wird. Die Ausbeute konnte von 56%^[44] auf 72%, durch Verwendung von absolutem Dimethylformamid und Einleiten von Kohlenstoffdioxid für drei Stunden statt zwei Stunden, gesteigert werden.

^b Die Bezeichnung **X-H** bezieht sich auf den an der Hydroxidgruppe protonierten Liganden. Der deprotonierte Ligand wird mit **X** bezeichnet.

3.1.1.2 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester

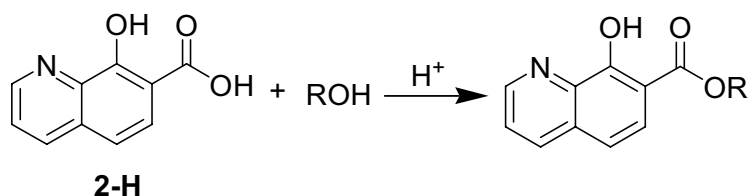
Für die Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester (Schema 6) wurden vier verschiedene Varianten angewendet – Variante A: säurekatalysiert, Variante B: säure- und Palladium-katalysiert, Variante C: basische Veresterung der Alkylbromide und Variante D: basische Veresterung der toluolsulfonsäurehaltigen Edukte.



Schema 6: Allgemeine Übersicht der synthetisierten 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureesterliganden.

Variante A:

Die Liganden (**3H** - **5H** und **13H**) wurden säurekatalysiert in dem jeweiligen Alkohol als Lösungsmittel und Edukt hergestellt (Schema 7).



Schema 7: Säurekatalysierte Veresterung nach Variante A.

Variante B:

Die Synthese des 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureisoproylesters (**14-H**) wurde säurekatalysiert in der Literatur beschrieben.^[22] Dazu wurde ursprünglich die 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) nach der Methode von *Witt* im Autoklaven hergestellt.^[21] Bei der Verwendung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**), welche nach der Methode von *Meek* und *Fuchsman*^[44] hergestellt wurde, war eine Synthese des 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureisoproylesters (**14-H**) nicht erfolgreich. Es wurde festgestellt, dass ein Metallkatalysator für die Synthese notwendig ist. Dieser stammt, für die nach *Witt* hergestellte 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**), aus dem Autoklaven. Durch die verwendete konz. Schwefelsäure wurden Eisenspäne aus dem Autoklaven zu Eisen(II)sulfat oxidiert und haben die Reaktion katalysiert.

Eine systematische Untersuchung wurde durchgeführt. Dazu wurden zum Einen zweiwertige Metalle (FeSO₄, NiSO₄, PdCl₂ und Pd(OAc)₂) auf ihre katalytische Wirkung untersucht und zum Anderen verschiedene Säuren (8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Laurinsäure) mit *Isopropanol* unter Standardbedingungen ($n_{\text{Säure}} = 0.53 \text{ mmol}$, $n_{\text{Kat}} = 0.016 \text{ mmol}$, $V_{\text{Ipr}} = 5.0 \text{ mL}$, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5 \text{ mL}$, $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ Stunden}$) katalysiert verestert und stets auf dieselbe Weise (Neutralisation mit 0.1 mol NaOH – pH-Wert = 6-7, siebenmalige Extraktion mit 10 mL Diethylether) aufgearbeitet. Jeder Versuch wurde parallel zweifach durchgeführt, um zu zeigen, dass die Ergebnisse vergleichbar sind.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die palladiumkatalysierte Veresterung mit einer Ausbeute von 56% bzw. 58% bezogen auf PdCl₂ am effizientesten.

Katalysator	Menge	Zeit	Ausbeute	
			1. Ansatz	2. Ansatz
FeSO ₄	3 mol%	24 Stunden	35 %	38 %
NiSO ₄	3 mol%	24 Stunden	37 %	39 %
Pd(OAc) ₂	3 mol%	24 Stunden	38 %	46 %
Pd(OAc) ₂	3 mol%	72 Stunden	48 %	52 %
PdCl ₂	3 mol%	24 Stunden	56 %	58 %
PdCl ₂	1.5 mol%	24 Stunden	47 %	52 %
PdCl ₂	0.3 mol%	24 Stunden	36 %	27 %
PdCl ₂	0.1 mol%	24 Stunden	26 %	26 %

Tabelle 1: Synthese des 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureisopropylesters (**14-H**) mit verschiedenen Katalysatoren und Stoffmengen.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Katalyse mit zweiwertigem Eisen möglich ist, was die Annahme, dass Spuren von Eisen zu Eisensulfat oxidiert werden und dann als weiterer Katalysator, neben der stets benötigten konz. Schwefelsäure, fungiert, unterstützt. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde Palladiumdraht, Eisen- bzw. Nickelpulver jeweils zu den Edukten gegeben und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Bei diesen Experimenten konnte ebenfalls 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureisopropylesters (**14-H**) extrahiert werden. Die Ausbeuten von rund 20% waren trotz einer größeren Menge an verwendetem Metall deutlich niedriger als beim direkten Einsatz von zweiwertigen Metallsalzen. Somit konnte gezeigt werden, dass zweiwertige Metallsalze, die aus den Metallen durch konz. Schwefelsäure *in situ* hergestellt werden, die Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureisopropylesters (**14-H**) ebenfalls katalysieren können, genauso wie bereits geringste Mengen des Palladium(II)katalysators (0.1 mol%). Ebenfalls konnte nach Variante B der Ligand 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurediethylaminoethylester (**15-H**) hergestellt werden. Ein Transfer der Ergebnisse auf weitere zweiwertige Alkohole (3-Pentanol, (S)-3-Hydroxybuttersäureethylester, Phenol, Menthol, Cholesterol und Cyclohexanol) war nicht erfolgreich.

Die Veresterung der Laurinsäure, Benzoesäure und Salicylsäure wird nicht durch Zugabe von Palladiumchlorid katalysiert (Abbildung 6).

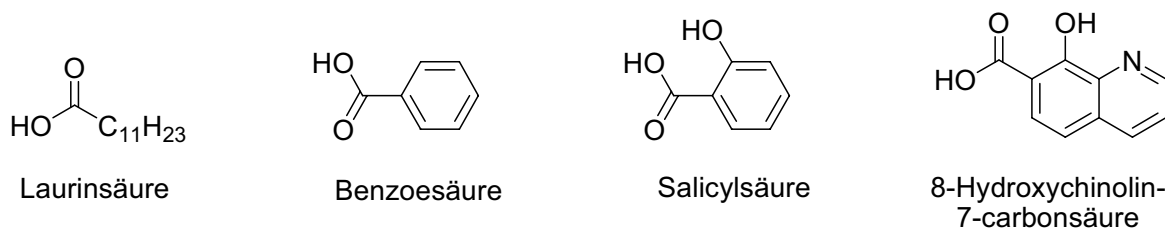


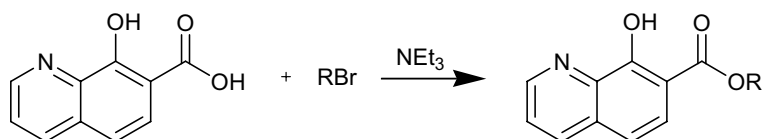
Abbildung 6: Bei der systematischen Untersuchung zur Veresterung verwendete Carbonsäuren.

Daher ist es wahrscheinlich, dass sich das zweiwertige Metall an die deprotonierte OH-Gruppe des Phenolrings und an den Stickstoff des Pyridinrings koordiniert und somit die Carboxylgruppe aktiviert. Metallkomplexe von 8-Hydroxychinolinderivaten und zweiwertigem Palladium konnten in der Literatur bereits beschrieben werden.^[45]

Ein alternativer Syntheseweg ist die Methode nach *Chandrasekaran* und *Turner*, bei dem 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin zum Säureanhydrid reagiert, welches mit dem Alkohol - 4-DMAP katalysiert - in situ umgesetzt wird.^[46] Der entstandene Ester ist im Gegensatz zu der metallkatalysierten Variante noch verunreinigt. Dieser bleibt auch nach aufwendigen Reinigungsversuchen noch verunreinigt und kann daher für nachfolgende Reaktionsschritte nicht verwendet werden. Eine Synthese der Carbonsäureester nach der von *Staab* beschriebenen Imidazolmethode ergab keine höheren Ausbeuten.^[47]

Variante C:

Die Variante C wurde für die Synthese der langkettigen 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester mit einer Kettenlänge des Alkylrestes von 8-18 Kohlenstoffatomen (Schema 8) verwendet, um die Produkte **6-H** - **12-H** sowie **16-H** - **18-H** herzustellen.



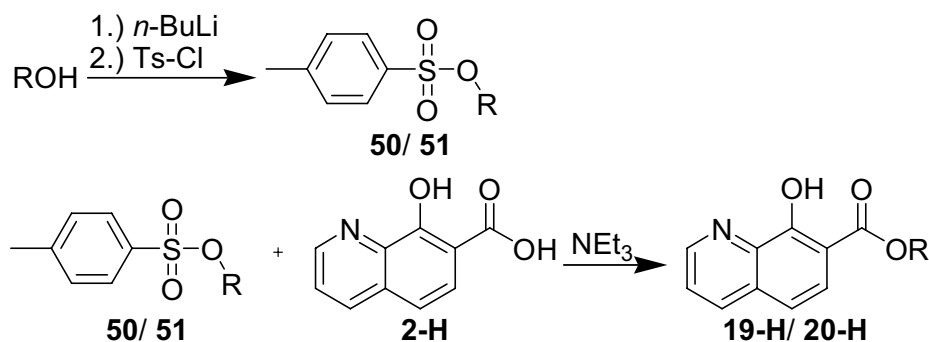
Schema 8: Basenkatalysierte Veresterung nach Variante C.

Ausgehend von den jeweiligen Alkylbromiden, Triethylamin und 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) konnten in mäßigen bis guten Ausbeuten (26-85%) in Abhängigkeit des Alkylrestes in einer S_N2 -Reaktion die Ester hergestellt werden.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die Ausbeute abhängig von der verwendeten Menge an Alkylbromid und Triethylamin ist. Durch einen Überschuss an Alkylbromid (1.1 bis 3 Äquivalente) konnte die Ausbeute erhöht werden, jedoch mussten anschließend die Produkte säulenchromatographisch gereinigt werden, was bei einer stöchiometrischen Verwendung des Alkylbromids nicht notwendig war. Durch die Verwendung von 3 bis 10 Äquivalente Triethylamin konnte die Ausbeute ebenfalls signifikant gesteigert werden. Eine säulenchromatographische Reinigung ist nicht notwendig, da überschüssiges Triethylamin unter reduziertem Druck entfernt werden kann und eine Extraktion mit Diethylether bereits die reinen Produkte liefert. Durch weitere Optimierung (Reaktionszeit, Temperatur, Lösungsmittel und Extraktion) konnte eine Gesamtausbeute von bis zu 85% für den 8-Hydroxychinolin-7-hexadecylester (**11-H**) erreicht werden.

Variante D:

Die Variante D wurde zur Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-propargylester (**19-H**) bzw. 8-Hydroxychinolin-7-butinylester (**20-H**) genutzt, da diese durch die Variante C nur unzureichend hergestellt werden konnten.^[48] Dabei wird der Alkohol zunächst lithiiert und in einem zweiten Schritt mit Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt. Die Toluolsulfonsäuregruppe wird nachfolgend als gute Abgangsgruppe im basischen abgespalten und das 8-Hydroxychinolin-7-carboxylat wird addiert. Die Ausbeuten von 10% (**19-H**) bzw. 36% (**20-H**) konnten durch Variation der Bedingungen nicht weiter gesteigert werden.

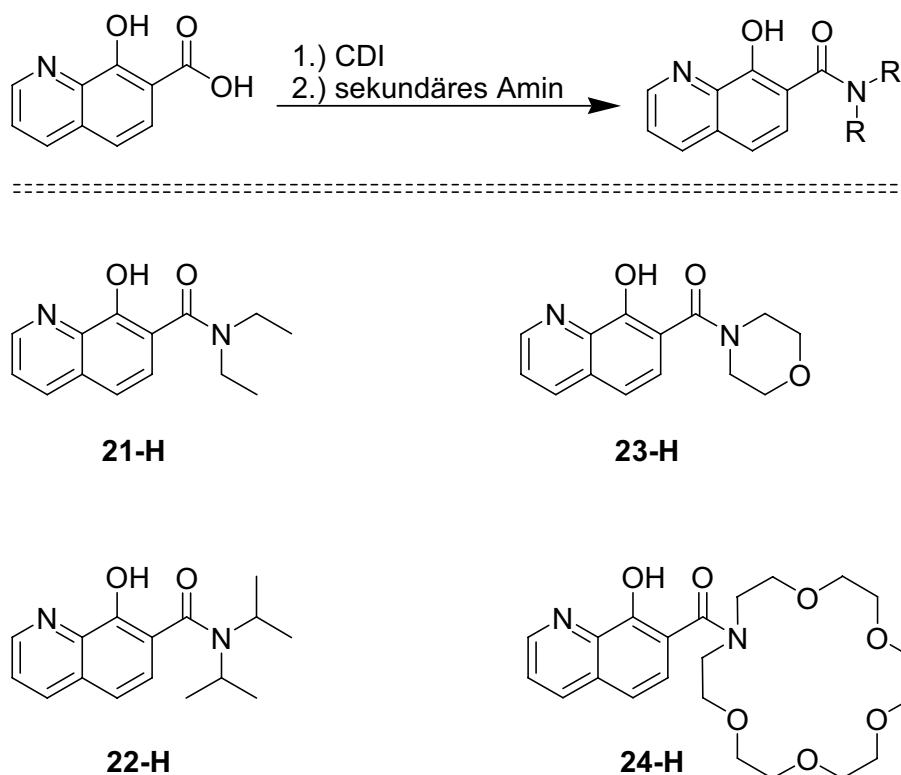


Schema 9: Basenkatalysierte Veresterung nach Variante D.

Eine Charakterisierung der Produkte erfolgt u. a. durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Der Hydroxidgruppe kann ein breites Signal bei 12 ppm zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen der 8-Hydroxychinolin-Ringe erscheinen stets im Bereich von 7.1 bis 9.0 ppm und werden durch die Wahl der Substituenten an der Carbonsäure nicht beeinflusst. Die Protonen der CH_2 -Gruppe, welche benachbart zur Carbonsäureeinheit ist, kann im Bereich von 4.0 bis 5.5 ppm zugeordnet werden. Diese dienen bei der nachfolgend diskutierten Komplexierung als Sonden zur Identifizierung, da diese Protonen im Komplex Hochfeld verschoben sind. Die weiteren CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen können im Bereich von 3.0 bis 0.7 ppm erkannt werden.

3.1.1.3 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureamide

Die 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureamide **21-H** – **24-H** können aus der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure, sekundären Aminen und Carbonyldiimidazol nach der Methode von *Staab* hergestellt werden (siehe Schema 10).^[49]



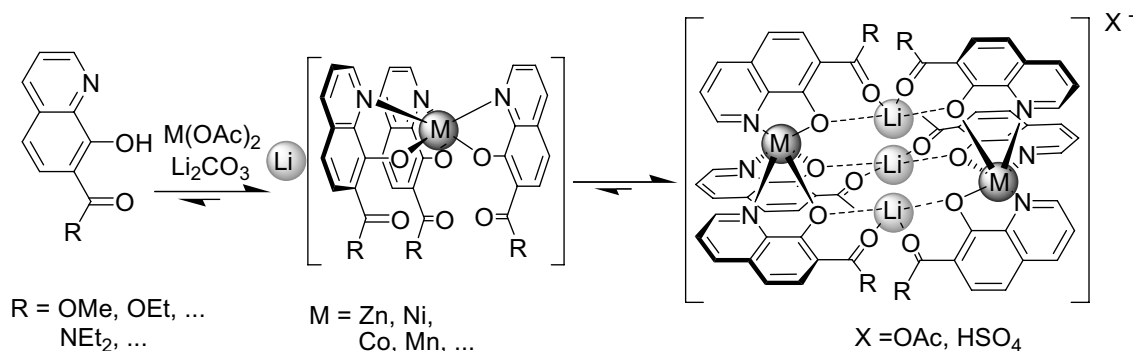
Schema 10: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureamide (oben) und Übersicht über die synthetisierten 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureamidliganden (unten).

Dabei bildet sich aus der Carbonsäure (**2-H**) und dem Carbonyldiimidazol (CDI) unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid das Imidazolid, welches mit den sekundären Aminen zu den Carbonsäureamiden reagiert. Die Amine haben sehr unterschiedliche Siedepunkte und Reaktivitäten und daher können durch die Wahl des Lösungsmittels (Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid) die unterschiedlichen Amide in guten Ausbeuten und recht kurzen Reaktionszeiten hergestellt werden.

Mit dem Wechsel von Estern zu Amidien wurden sterisch anspruchsvollere Liganden hergestellt. Durch die Verwendung von weiteren Heteroatomen ergeben sich zusätzliche Koordinationsstellen und es können im Falle des Aza-18-Krone-6-haltigen Liganden einwertige Kationen unter Bildung einer Wirt-Gast-Verbindung eingelagert werden.

3.1.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureestern

Bereits 2005 konnte *Albrecht* zeigen, dass Brenzkatechinderivate mit Titan(IV)-Salzen in Gegenwart von Lithiumcarbonat in einem ersten Schritt eine Monomerspezies bildet, die in einem zweiten Schritt zu einem Dimer koordiniert (siehe Schema 3, Seite 16). 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester und -amide formen ebenfalls supramolekulare Verbindungen. In einem hierarchischen Aufbauprozess werden zunächst die Monomereinheiten gebildet, die darauf aufbauend durch drei Lithiumatome zum Dimer verbrückt werden. Das Gleichgewicht, bei den in der Diplomarbeit beschriebenen Komplexen, ist nahezu vollständig auf Seite des Dimers verschoben (vgl. Schema 11).



Schema 11: Hierarchischer Aufbau des dreifach lithiumverbrückten, dinuklearen, dreisträngigen Metallkomplexes. Komplexierung von M(OAc)_2 mit dem Liganden und Li_2CO_3 , welches in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegt.

Alkylsubstituierte 8-Hydroxychinolinderivate hingegen bilden, wie *Czugler* u. a. zeigen konnte, ausschließlich die Bindungsmotive $[(L)_2M]_n$.^{c [50]}

Die deprotonierten 8-Hydroxychinolinderivate sind, im Unterschied zu den zweifach negativ geladenen Brenzkatechinliganden, einfach negativ geladen. Dadurch und auf Grund der Oxineinheit werden zwei- und dreiwertige Metalle bevorzugt komplexiert. Bei der Komplexierung mit dreiwertigen Metallen bilden sich ausschließlich die Monomere der allgemeinen Formel $[(L)_3M]$. Dreifach lithiumverbrückte Dimere konnten nicht nachgewiesen werden. Zur Komplexierung des 8-Hydroxychinolins wurden zweiwertige d-Block-Metalle und Metalle der zweiten und vierzehnten Gruppe verwendet. Für die Komplexierung werden, neben zwei Äquivalenten des Metallsalzes, sechs Äquivalente des Liganden und ein Äquivalent Lithiumcarbonat verwendet. Durch die Base wird der Ligand deprotoniert und das Metallsalz an den Heteroatomen des 8-Hydroxychinolins komplexiert. Dabei bildet sich ein durch ein Lithiumkation stabilisiertes anionisches Monomer, welches zum Dimer führt.

Bei der Herstellung der hierarchisch aufgebauten Komplexe können zum Einen die Liganden (Kapitel 3.1.2.1 und 3.1.2.2) und zum Anderen die Metalle (Kapitel 3.1.2.4) variiert werden.

3.1.2.1 Homoleptische Komplexe

Die Verwendung der Liganden **5-H - 20-H** eröffnet die Möglichkeit, die Länge der Alkylkette der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester systematisch zu ändern und funktionelle Gruppen einzuführen. Dazu wurde die Kettenlänge von kurz (**3-H - 5-H**) über mittel (**6-H - 9-H**) zu lang (**10-H - 12-H**) variiert. Weiterhin wurde ein Alkohol mit einem Chiralitätszentrum (**13-H**) verwendet und der sterischer Anspruch mit der Verwendung eines *Isopropyl-* bzw. *Ethylphenylrest* (**14-H** und **16-H**) erhöht, Heteroatom-haltige Gruppen (**15-H**) und endständige Doppel- und Dreifachbindungen (**17-H - 20-H**), die weiter funktionalisiert werden können, eingeführt. Dadurch ist erstmals eine systematische Untersuchung des Einflusses der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester-liganden auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht möglich.

^c Die Bezeichnungen **L** bzw. **M** werden für beliebige Liganden bzw. Metalle verwendet.

Alle beschriebenen Liganden bilden mit Zink(II)-, Nickel(II)-, Cobalt(II) und Mangan(II)acetat stets das dreifach lithiumverbrückte Dimer. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels positiv-ESI-MS-Messungen (siehe Abbildung 7) und bei den Zinkkomplexen zusätzlich durch $^1\text{H-NMR}$ -Messung, wie in Abbildung 8 exemplarisch dargestellt. Bei den ESI-MS-Spektren konnte bei einer Alkylkettenlänge mit 10-18 Kohlenstoffatomen (**7-H** - **12-H**) eine Anlagerung von HCl in der Gasphase nachgewiesen werden. Durch Verwendung von Methanol bzw. Tetrahydrofuran war diese Adduktbildung nicht mehr zu beobachten und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass es sich durch das verwendete Chloroform bildet.

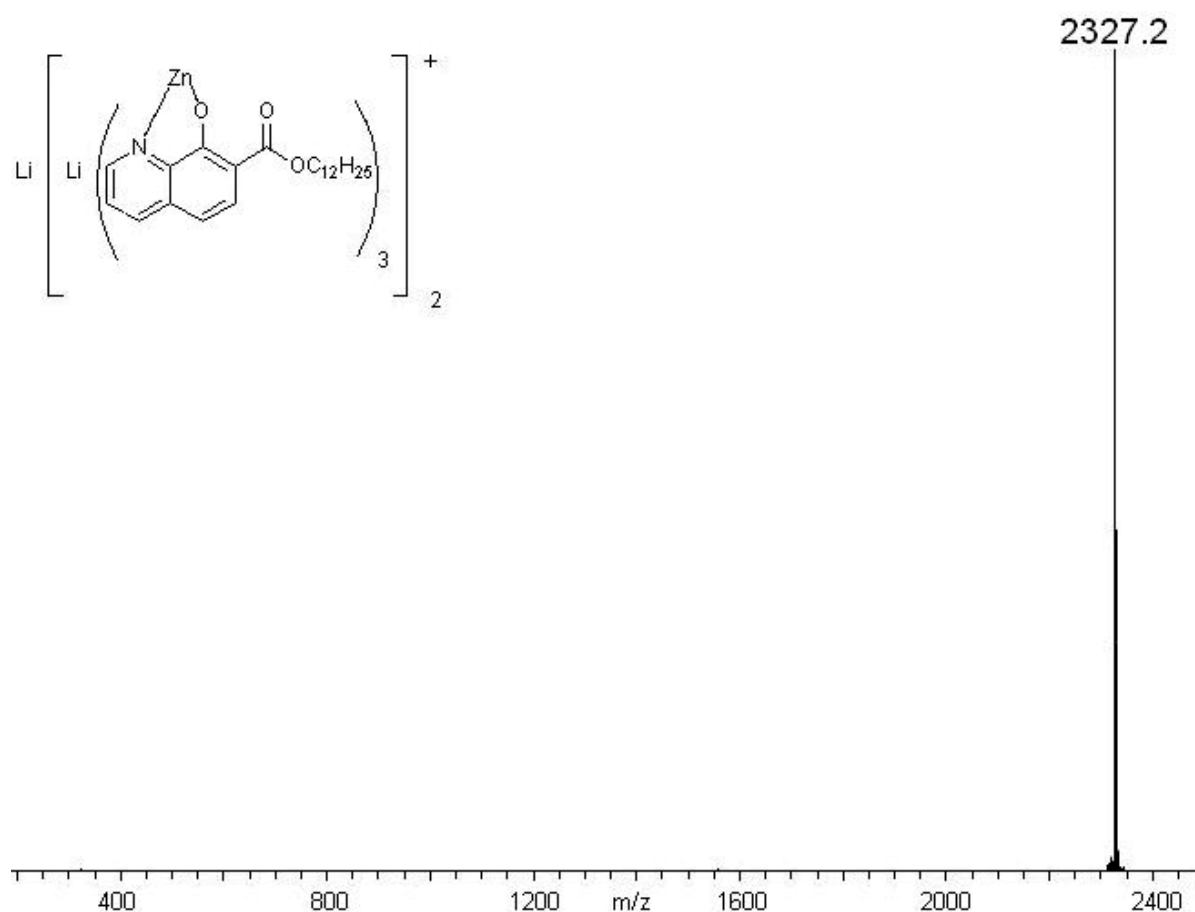


Abbildung 7: Positiv-ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{9})_6\text{Zn}_2]^+$ in CHCl_3 .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen im Komplex stets eine Hochfeldverschiebung für die Protonen am Ring der Aromaten, welche durch die Koordination an das Metall verursacht wird (Abbildung 8). Im Dimer wird die Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen neben dem Carbonylsauerstoff durch einen Anisotropieeffekt verursacht, der durch die Annäherung der CH_2O -Gruppe einer Monomerhälfte an das

aromatische System der anderen Monomerhälfte herbeigeführt wird.^[38] Des Weiteren wurde beobachtet, dass diese Protonen diastereotop werden und in zwei Signalsätze aufspalten, was in Abbildung 8 hervorgehoben ist. Dies kann durch eine Fixierung der Stereochemie erklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Länge oder Funktionalisierung des Esterrestes keinen Einfluss auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht hat, ebenso wenig, wie der Wechsel von Zink(II) zu Nickel(II).

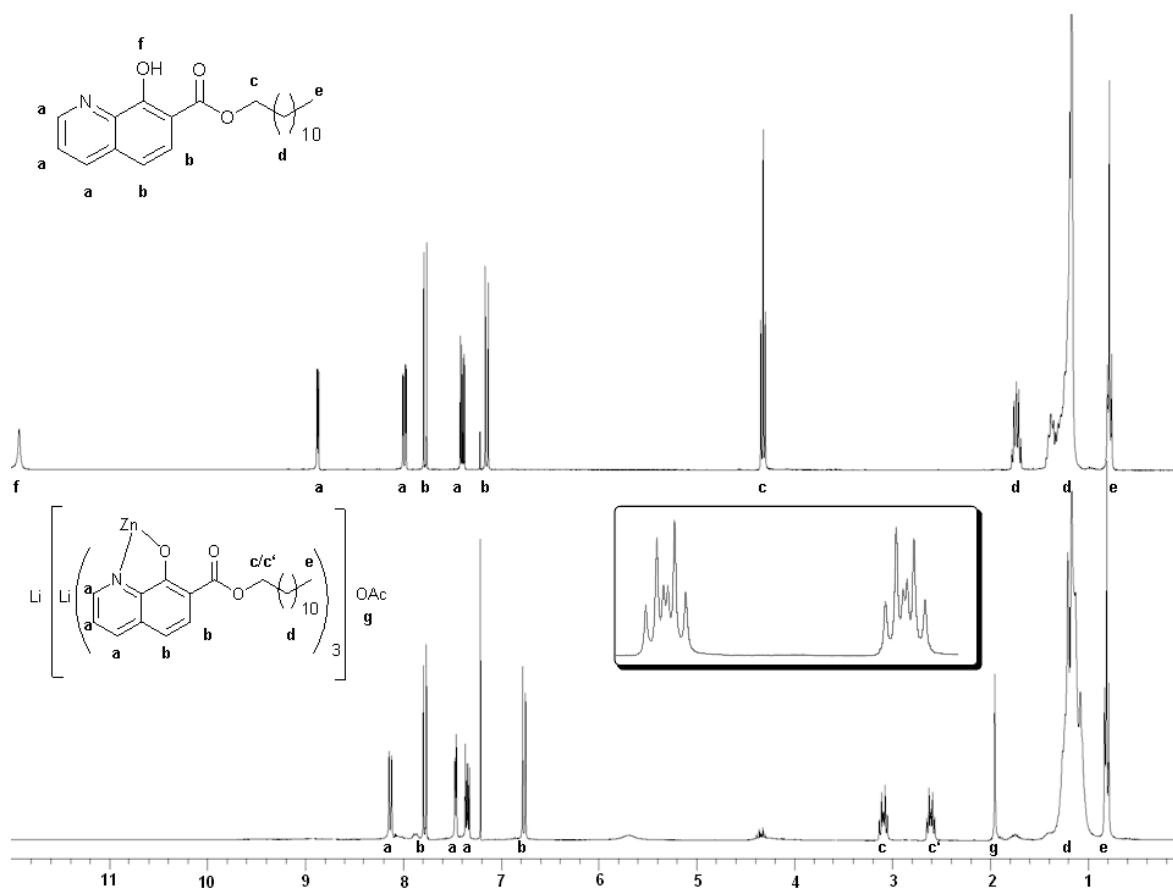


Abbildung 8: ¹H-NMR-Spektrum des 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäuredodecylesterliganden (**9-H**) und des entsprechenden Komplexes [Li₃(**9**)₆Zn₂][OAc] gemessen in CDCl₃. Die diastereotopen Protonen sind hervorgehoben.

Neben der Untersuchung in der Gasphase und in der Lösung, war es möglich röntgenographische Untersuchungen des Festkörpers in Zusammenarbeit mit *Fröhlich* in Münster durchzuführen.

Zur Bildung homoleptischer, homonuklearer Komplexe kann das Monomer als *syn*- und *anti*-Isomer vorliegen und das Dimer muss ausschließlich *syn* vorliegen, damit

eine dreifache Lithiumverbrückung möglich ist, was durch die in Abbildung 9 gezeigten Molekülstrukturen belegt wird.

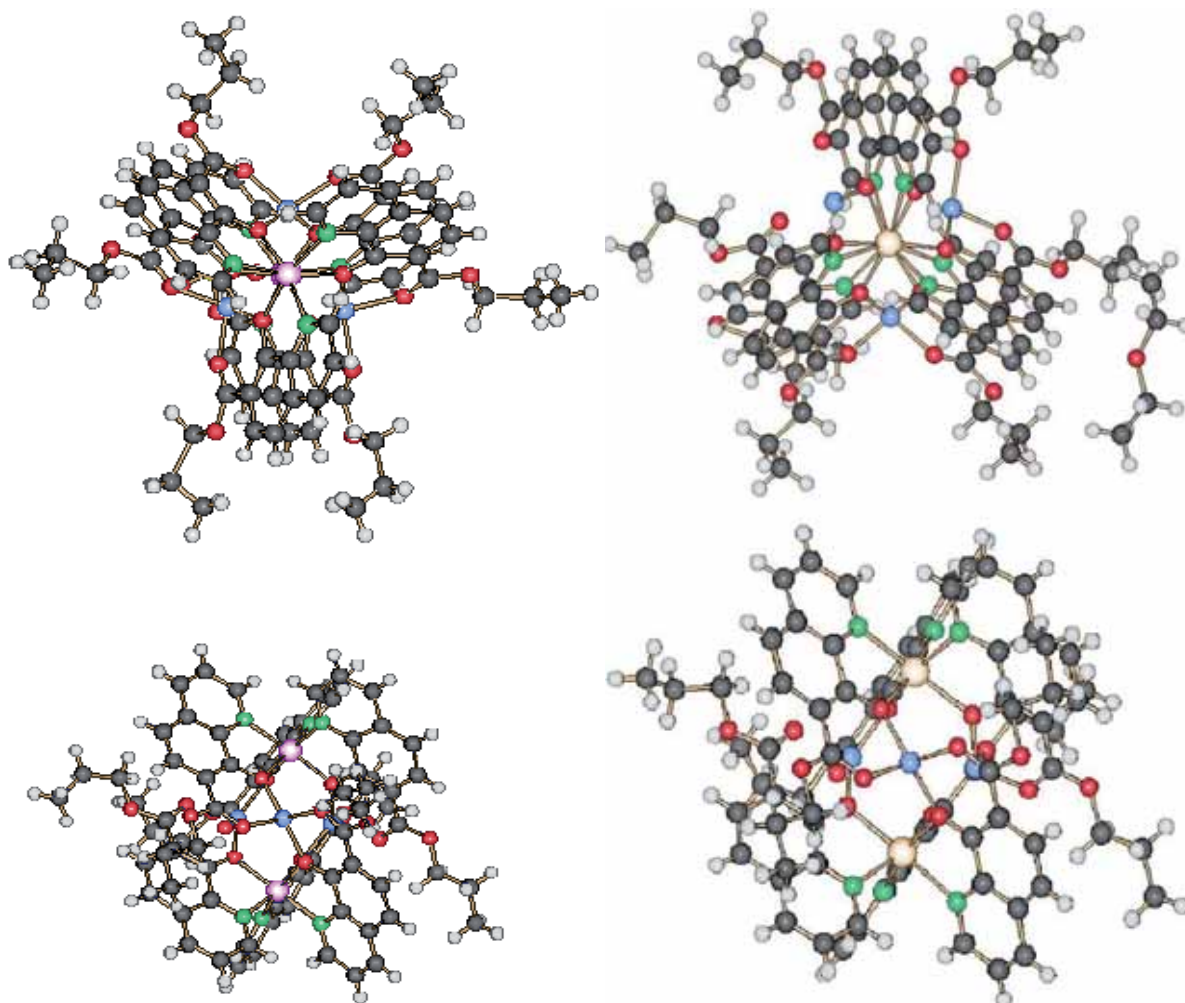


Abbildung 9: Molekülstrukturen der Komplexe $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Ni}_2]^+$ (links) und $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$ (rechts). Die oberen Abbildungen sind eine Aufsicht entlang der M-M-Achse und die unteren eine Seitenansicht. Die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Ni}_2]^+$ zeigt eines von zwei unabhängigen Molekülen.

Alle abgebildeten Molekülstrukturen sind vorläufig und noch nicht endgültig verfeinert. Ersichtlich ist, dass die Verwendung von verschiedenen Metallen keinen Einfluss auf die Struktur der Komplexe hat. In beiden Fällen verbrücken drei tetraedrisch koordinierte Lithiumionen zwei pseudo-oktaedrische metall(II)haltige Tris-Chinolinathälften, die *syn*-orientierte 8-Hydroxychinolinliganden enthalten, zum Dimer. Die Lithiumkationen werden jeweils durch das Phenolat und durch den Carbonylsauerstoff einer Monomerhälfte mit der anderen Hälfte verbunden. Die zweiwertigen Metalle koordinieren am Stickstoff des Pyridinrings und am Sauerstoff des Phenolatrings. Die Li-Li-Abstände sind für den nickelhaltigen Komplex 3.696,

3.618 sowie 3.725 Å und für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$ 3.840, 3.849 sowie 3.939 Å. Zwischen den beiden Mangan-Atomen besteht ein Abstand von 5.144 Å und 5.367 Å für den Ni-Ni-Abstand. Die Übergangsmetalle befinden sich in einem Abstand zu den Alkalimetallen von 3.380 bis zu 3.939 Å für den manganhaltigen Komplex und von 3.370 bis zu 3.469 Å für den nickelhaltigen Komplex. Somit ist ersichtlich, dass die Variation der Metall auf den Aufbau keine größeren Auswirkungen hat und sich die Abstände nur geringfügig (0.1 – 0.5 Å) durch die Variation der Metalle unterscheiden.

Gleiche Ergebnisse konnten für die Verwendung unterschiedlich langer Alkylreste beobachtet werden. Ein Vergleich der Molekülstrukturen des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$ mit dem des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+$ (Abbildung 10) zeigt, dass die Metallabstände nicht stark variieren, denn der Mn-Mn-Abstand für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+$ beträgt 5.280 Å, die Mn-Li-Abstände variieren von 3.430 bis zu 3.978 Å und die Li-Li-Atome können Distanzen von 3.700, 3.805 und 3.970 Å zugeordnet werden. Diese Molekülstruktur hat somit ähnliche Abstände, wie die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$.

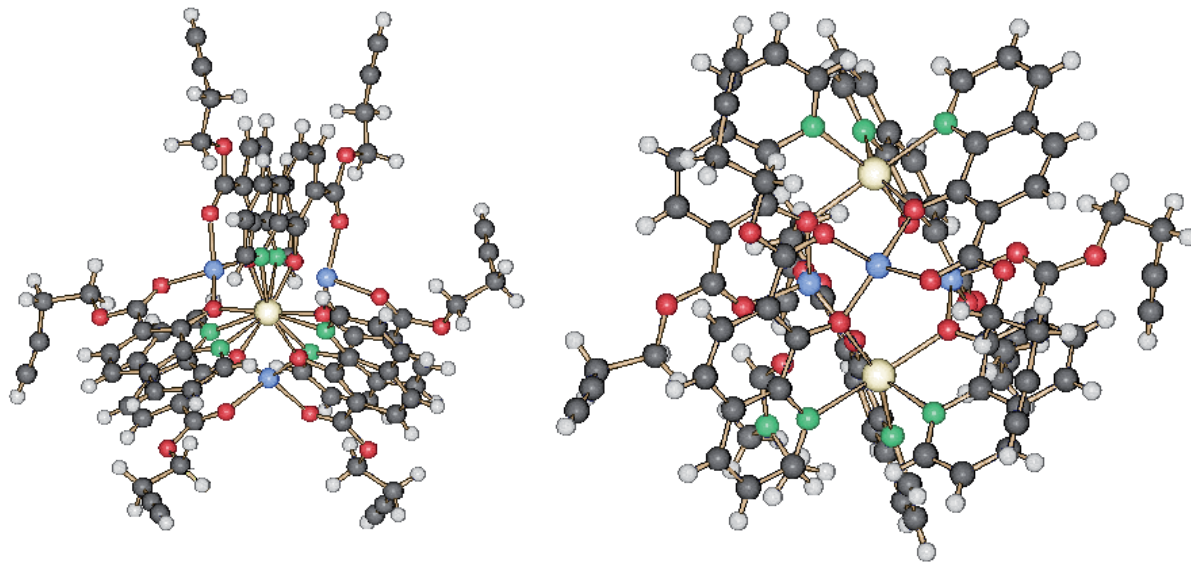


Abbildung 10: Molekülstrukturen des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+$. Die linke Abbildung zeigt eine Aufsicht entlang der Mn-Mn-Achse und die Rechte eine Seitenansicht. Lösungsmittelmoleküle und Anionen sind in dieser Darstellung nicht gezeigt.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Bildung der homoleptischen, dinuklearen, dreifach lithiumverbrückten, helix-artigen Komplexe mit allen hergestellten Liganden erfolgreich ist. Eine Untersuchung in der Gasphase, in der Lösung und im

Festkörper war möglich, jedoch konnte dabei durch Variation der Liganden kein Einfluss auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht festgestellt werden. Auf Grund der zahlreichen Liganden wurde in weiteren Untersuchungen die Bildung von heteroleptischen Komplexen untersucht, die zur Bildung einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek führen können.

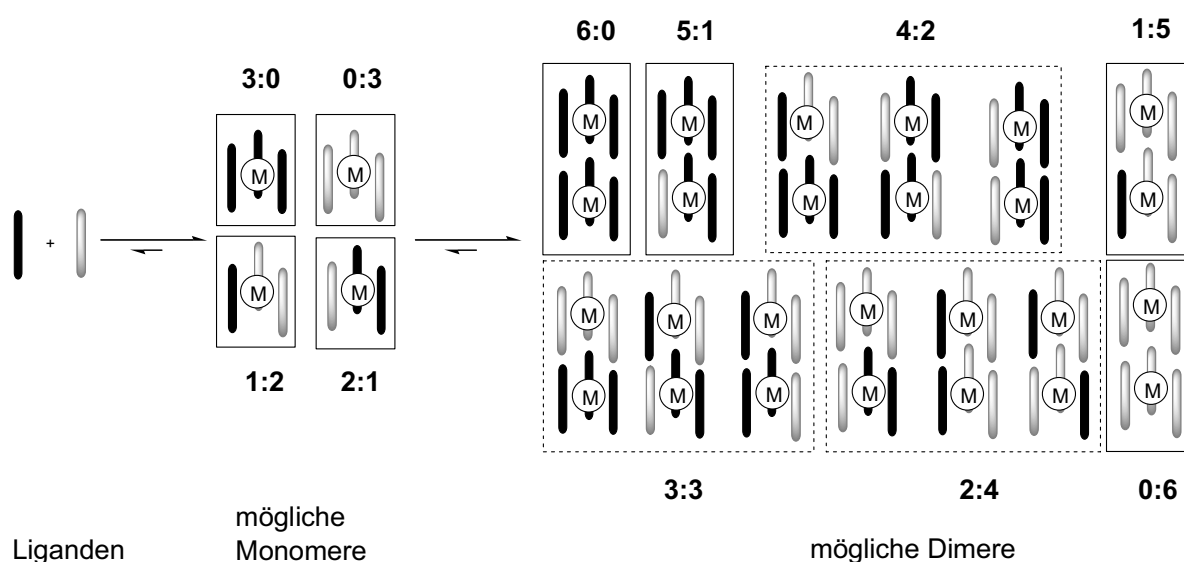
3.1.2.2 Heteroleptische Komplexe

Da die Bildung der Bindungen reversibel ist, ist die Supramolekulare Chemie sehr eng mit der dynamisch-kombinatorischen Chemie (DCC) verbunden, die als Ziel den Aufbau einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek hat, die für Systeme mit unterschiedlichen Komponenten, die in einem Gleichgewicht stehen, entstehen kann. Durch Einflüsse, wie unterschiedliche thermodynamische Stabilität, wird im Idealfall nur eins der möglichen Produkte gebildet.^[51] *Lehn* konnte bereits 1996 erste Erfolge im Bereich der dynamisch-kombinatorischen Chemie zeigen. Durch Verwendung des Bipyridinliganden (siehe Abbildung 3 I) und Komplexierung mit äquimolaren Mengen an FeCl_2 bildete sich aus mehreren Möglichen ausschließlich ein Produkt, ein zirkulares Doppelhelicat.^[52]

Die unterschiedlichen 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureesterliganden wurden gemischt, um ebenfalls dynamisch-kombinatorische Bibliotheken zu erhalten und deren Komplexbildung, Aufbauprinzip und Zerfallsprozesse zu untersuchen. Zur Charakterisierung der Komplexe wurden von den Zink-haltigen Komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden von allen Verbindungen in Zusammenarbeit mit *Zhu* aus dem Arbeitskreis *Schalley* (Berlin) ESI-MS-Untersuchungen durchgeführt.

Die Bildung von heteroleptischen, homonuklearen Komplexen erfolgt analog zu der Bildung der homoleptischen Komplexe, jedoch kann sich in diesem Fall nicht nur eine, sondern mehrere Spezies bilden, die gemäß dem Pascalschen Dreieck im Idealfall eine Verteilung von 1:6:15:20:15:6:1 - bezogen auf die relative Intensität der ESI-MS-Untersuchungen - aufweisen sollte. Dabei wird jedoch die Annahme gemacht, dass alle Liganden im ESI-FTICR-MS die gleichen Eigenschaften in Bezug auf das Ablenk- und Detektionsverhalten zeigen. Die Annahme wird gestützt durch die strukturelle Ähnlichkeit der Liganden und Komplexe (siehe Abbildung 9) und das

die durchgeführten ESI-MS-Experimente keine Auffälligkeiten für die verwendeten 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester zeigten. Schema 12 zeigt eine Darstellung der Bibliothek der möglichen dreisträngig helicatal-artigen Komplexe, die aus einer Mischung aus zwei verschiedenen 8-Hydroxychinolin-liganden erhalten werden kann.



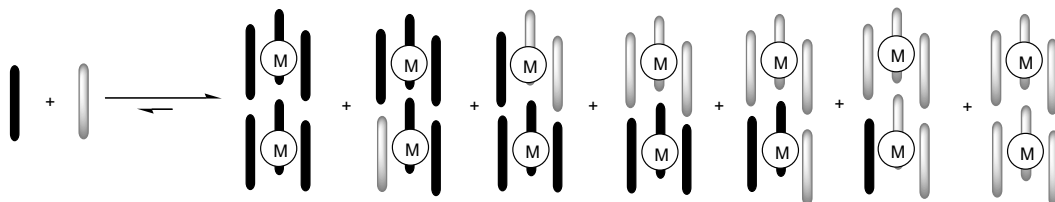
Schema 12: Bildung einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek durch Mischen von zwei unterschiedlichen 8-Hydroxychinolinliganden. Isomere in einer gestrichelten Umrandung können im ESI-MS auf Grund der gleichen Masse nicht unterschieden werden. Die Zahlen über- und unterhalb der Umrandungen geben das Verhältnis der beiden Liganden im Komplex an.

Dabei werden in einem ersten Schritt vier Monomere gebildet, die in einem zweiten Schritt durch Kombination aus zwei verschiedenen oder gleichen Monomereinheiten das Dimer bilden, welches in insgesamt 13 unterschiedlichen Isomeren vorliegen kann. Die Monomereinheiten können zusätzlich als *syn*- und *anti*-Isomere vorkommen. Im Dimer liegen die Komplexe ausschließlich *syn* vor. Somit müssen für den hierarchischen Aufbau des Dimers zwei Monomerhälften *syn* angeordnet sein, damit die dreifache Lithiumverbrückung stattfinden kann.

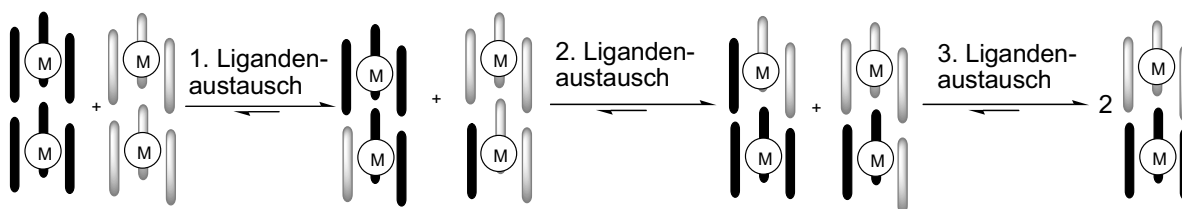
Es wurden Untersuchungen zur Synthese der dynamisch-kombinatorischen Bibliothek durchgeführt. Dazu stehen zwei unterschiedliche Vorgehensweisen zur Verfügung. Bei der Methode A wird von den Liganden ausgegangen und diese mit dem zweiwertigen Metallsalz und Lithiumcarbonat komplexiert. Die Methode B geht von zwei homoleptischen Komplexen aus, die im Lösungsmittel aufgelöst werden

und sich dann neu organisieren und die ebenfalls die thermodynamisch stabilste Spezies bilden sollten. Damit sich bei Methode B ein neues Dimer bilden kann, gibt es zwei verschiedene Wege, wie in Schema 13 gezeigt.

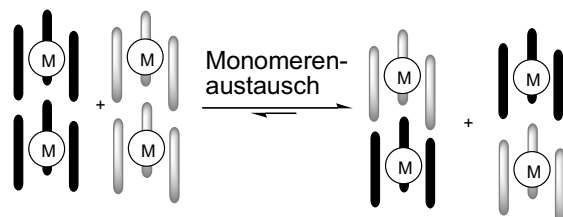
Methode A



Methode B - Ligandenaustausch



Methode B - Monomeraustausch



Schema 13: Bildung der Dimere aus den Liganden durch Zugabe von Metall(II)-Salzen und Lithiumcarbonat (Methode A) und durch Liganden im Dimer und Monomer bzw. Monomeraustausch (Methode B) ausgehend von den homoleptischen dreisträngigen helicat-artigen Komplexen.

Zum Einen kann es zur Substitution einzelner Liganden kommen und zum Anderen zum Zerfall des Dimers in zwei Monomerhälften, die rekombiniert werden können. Beide Methoden wurden im Folgenden untersucht:

Zur Darstellung von heteroleptischen Komplexen nach Methode A wurden Koordinationsstudien mit verschiedenen Liganden (**3-H** - **14-H**) durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass bei der Verteilung der Liganden im Komplex stets alle Möglichkeiten (6:0, 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 und 0:6) vorhanden sind und diese, wie erwartet, einer angenäherten statischen Verteilung, gemäß dem Pascalschen Dreieck, entsprechen. Diese ist exemplarisch für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_{6-x}(\mathbf{14})_x\text{Zn}_2]^+$, der

nach der Methode A hergestellt wurde, ausgehend von einem 1:1 Verhältnis der Liganden, in der Abbildung 11 dargestellt. Wie zu erwarten war, ist in allen Untersuchungen, das Maximum der Verteilung der sieben im ESI-MS-Spektrum unterscheidbaren Isomere zu einer Ligandenverteilung von 3:3 verschoben.

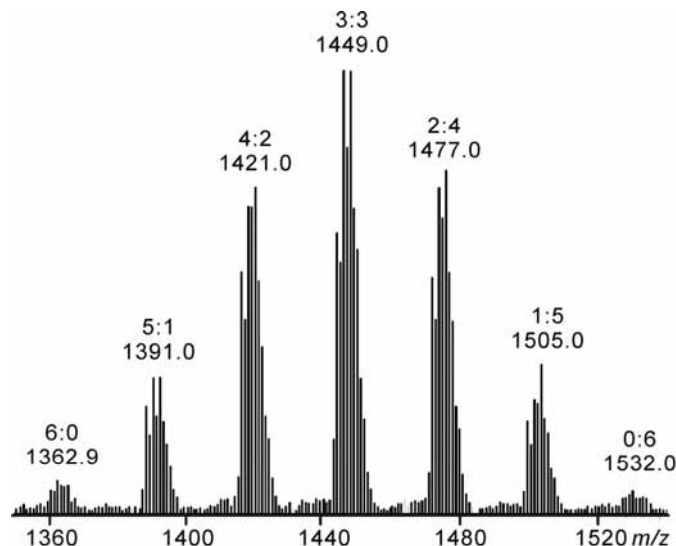


Abbildung 11: Positiv-ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_{6-x}(\mathbf{14})_x\text{Zn}_2]^+$ in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ausgehend von einem 1:1 Verhältnis der Liganden.

Somit konnte dargelegt werden, dass die Verteilung nicht zu einem Hauptprodukt führt, sondern dass alle möglichen Isomere gleichwertig gebildet werden. Weiterhin zeigt dieses Ergebnis, dass die Verwendung eines Methylesterrestes und eines sterisch anspruchsvollen Isopropylesterrestes keine Diskriminierung einzelner Isomeren zur Folge hat und somit die sterischen Effekte zumindest in diesem Fall keine signifikante Rolle für die Einstellung des Gleichgewicht durch Selbstorganisation haben. Dieses bestätigt wiederum die Annahme, dass der Einfluss der Seitenkette im Komplex keinen nennenswerten Einfluss auf den ESI-MS „response factor“ hat und alle Komplexe gleichwertig ionisiert und in die Gasphase überführt werden.

Die Abbildung 12 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_3(\mathbf{5})_3\text{Zn}_2]^+$ der bei der Erstellung der dynamisch-kombinatorischen Bibliothek aus einer Mischung der Komplexe mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_{6-x}(\mathbf{5})_x\text{Zn}_2]^+$ in Dimethylformamid/ Diethylether auskristallisiert ist. Die Koordinationen entsprechen den bereits beschriebenen und die Abstände der Atome zueinander sind ebenfalls ähnlich, jedoch ist es das erste bekannte Beispiel für eine 8-Hydroxychinolin-

7-carbonsäurealkylester-haltige helicatenartige Struktur mit Zink als pseudo-oktaedrisch koordiniertes Metall und zusätzlich auch noch das erste Beispiel für eine Molekülstruktur mit heteroleptischen Liganden, die aus einer Mischung von $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_{6-x}(\mathbf{5})_x\text{Zn}_2]^+$ erhalten wurde. Der Zn-Zn-Abstand beträgt 5.214 Å und die Zn-Li-Entfernungen variieren von 3.322 bis 3.752 Å. Die Lithiumatome sind 3.559, 3.632 und 3.752 Å von einander entfernt. Eine Monomerhälfte enthält zwei der drei 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureethylesterliganden und einen der drei 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure-*n*-propylesterliganden. Bei der andere Monomerhälfte ist die Verteilung im umgekehrten Verhältnis. Wie aus Schema 12 ersichtlich stellt diese Molekülstruktur somit eine von drei möglichen Isomeren bei einer Ligandenverteilung von 3:3 dar.

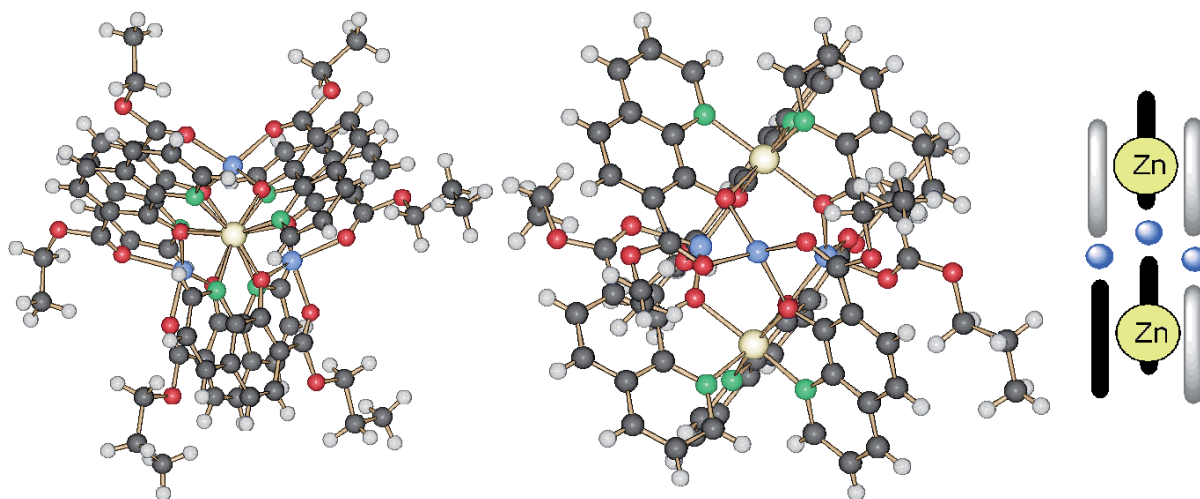


Abbildung 12: Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_3(\mathbf{5})_3\text{Zn}_2]^+$, der aus einer Mischung von $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_{6-x}(\mathbf{5})_x\text{Zn}_2]^+$ auskristallisiert ist. Die linke Abbildung zeigt eine Aufsicht entlang der Zn-Zn-Achse, bei der die unterschiedlichen Alkylreste zu erkennen sind, und die Rechte eine Seitenansicht entlang der Li-Li-Achse. Das Anion ist in dieser Darstellung nicht gezeigt.

Die Bildung heteroleptischer Komplexe ist somit möglich. In weiterführenden Untersuchungen wurde die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes untersucht, da bei den Experimenten aufgefallen war, dass, wenn auch der sterische Effekt kaum eine Rolle für die thermodynamische Einstellung des Gleichgewichtes spielt, die benötigte Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes von den verwendeten Metallen abhängig ist. Dazu wurden die Systeme mit Zink(II) und Nickel(II) mittels ESI-MS-Messungen systematisch untersucht.

Die Liganden wurden in unterschiedlichem Ligandenverhältnis (11:1 – 1:5) mit den Metallsalzen und Lithiumcarbonat für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel entfernt und anschließend ESI-MS-Messungen durchgeführt. Ein zweiter Ansatz wurde statt bei Raumtemperatur für zwölf Stunden auf 50°C erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und ebenfalls mit dem ESI-MS gemessen. Die Verteilung der Liganden bei den unterschiedlichen Ligandenverhältnissen wurde in den beiden Diagrammen der Abbildung 13 graphisch dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass sich nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur bereits Dimere gebildet haben, jedoch hat sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Nach dem Erwärmen auf 50°C (Abbildung 13) ist das Maximum für ein 1:1 Ligandenverhältnis bei einer Ligandenverteilung von 3:3, jedoch sind die weiteren Verteilungen nicht symmetrisch, wie es gemäß der Abbildung 11 zu erwarten gewesen wäre.

Ebenfalls ist aus der Abbildung 13 zu entnehmen, dass durch unterschiedliche Ligandenverhältnisse (11:1, 5:1, 3:1, 1:1 und 1:5) das Maximum, welches für die 1:1 Verhältnisse bei einer 3:3 Verteilung zu finden ist, verschoben wird. Somit kann zwar durch die Wahl der Seitenkette kein Einfluss auf die Ligandenverteilung erreicht werden, jedoch durch die Verhältnisse der Liganden wird das Maximum verschoben.

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden zunächst die Bildung der homoleptischen, homonuklearen Dimere in zeitabhängigen ESI-MS-Messungen untersucht und anschließend die Bildung der heteroleptischen, heteronuklearen Komplexe.

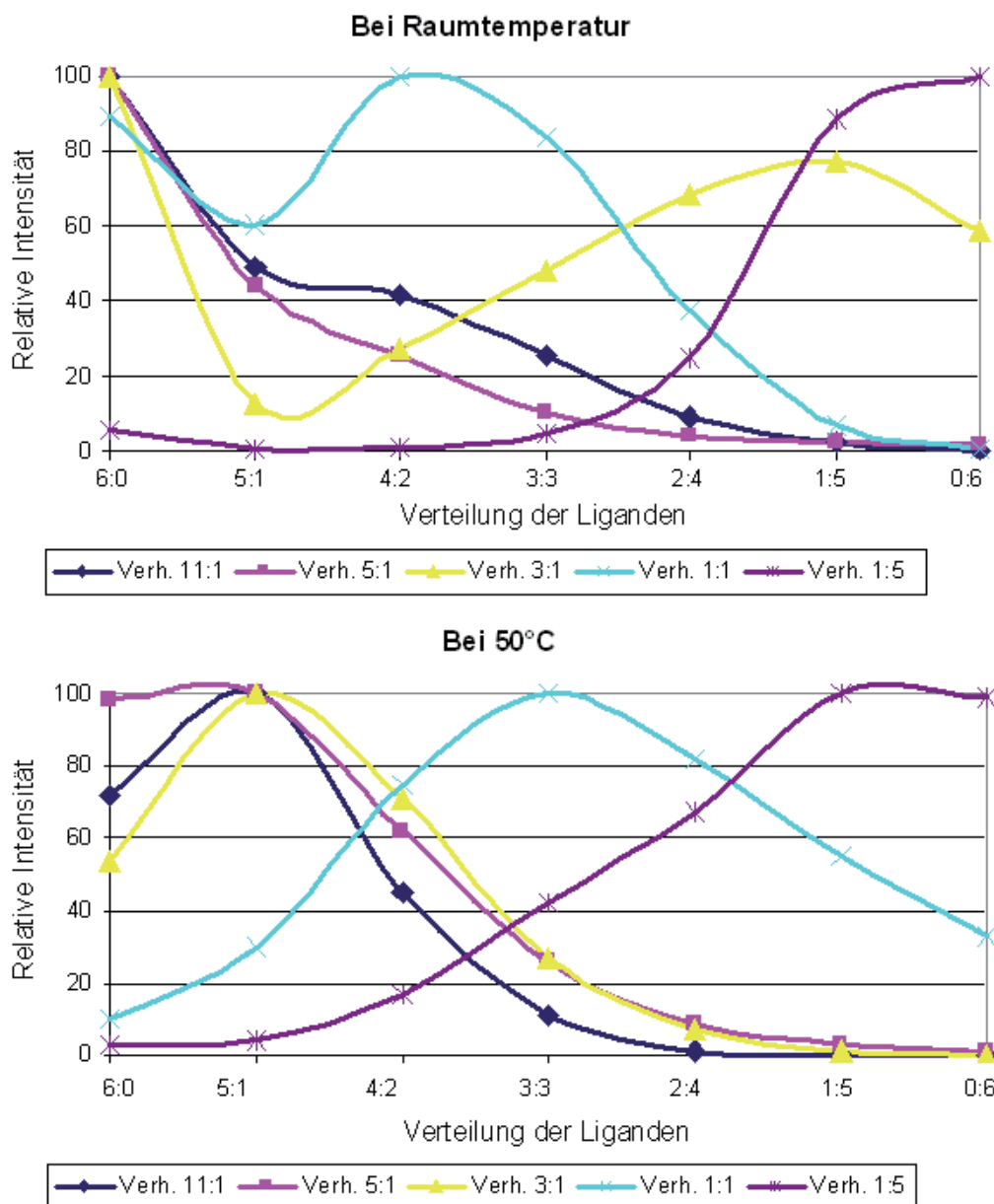


Abbildung 13: Graphische Abbildung der Verteilung der Liganden in den ESI-MS Spektren für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_{6-x}(\mathbf{14})_x\text{Ni}_2]^+$ bei verschiedenen eingesetzten Ligandenverhältnissen und Komplexbildung bei unterschiedlichen Temperaturen (oben: zwölf Stunden bei Raumtemperatur, unten: zwölf Stunden bei 50°C), gemessen in MeOH.

3.1.2.3 Zeitabhängige ESI-MS-Messungen

Ein repräsentatives Beispiel ist der Nickel(II)-Komplex mit dem Liganden **3-H**. Wie aus Abbildung 14 ersichtlich ist, bildet sich unmittelbar nach dem Mischen eine Vielfalt an Produkten, wobei die Bildung der folgenden Komplexe bevorzugt ist: $[\text{Li}(\mathbf{3})_2\text{Ni}]^+$, $[(\mathbf{3})_3\text{Ni}_2]^+$, $[\text{Li}(\mathbf{3})_4\text{Ni}_2]^+$ und $[\text{Li}(\mathbf{3})_6\text{Ni}_3]^+$. Darüber hinaus kann ein Austausch von Lithiumionen durch Natrium, welches aus der ESI-MS-Quelle stammt,

nachgewiesen werden. Im zeitlichen Verlauf ist zu erkennen, dass der Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+$ die einzige Spezies ist, die kontinuierlich wächst, während die anderen abnehmen oder ganz verschwinden, wie z. B. $[\text{Li}(\mathbf{3})_6\text{Ni}_3]^+$. Der Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+$ ist gemäß dem Isotopenmuster bereits nach ca. 12 Tagen die dominierende Verbindung. Es ist bemerkenswert, dass diese Spezies die einzige ist, bei der nicht das Natrium-Addukt nachgewiesen werden kann, obwohl drei Lithiumkationen für den Austausch zur Verfügung stehen. Daher ist davon auszugehen, dass die Lithiumionen nicht durch Natrium oder andere Kationen ersetzt werden können.

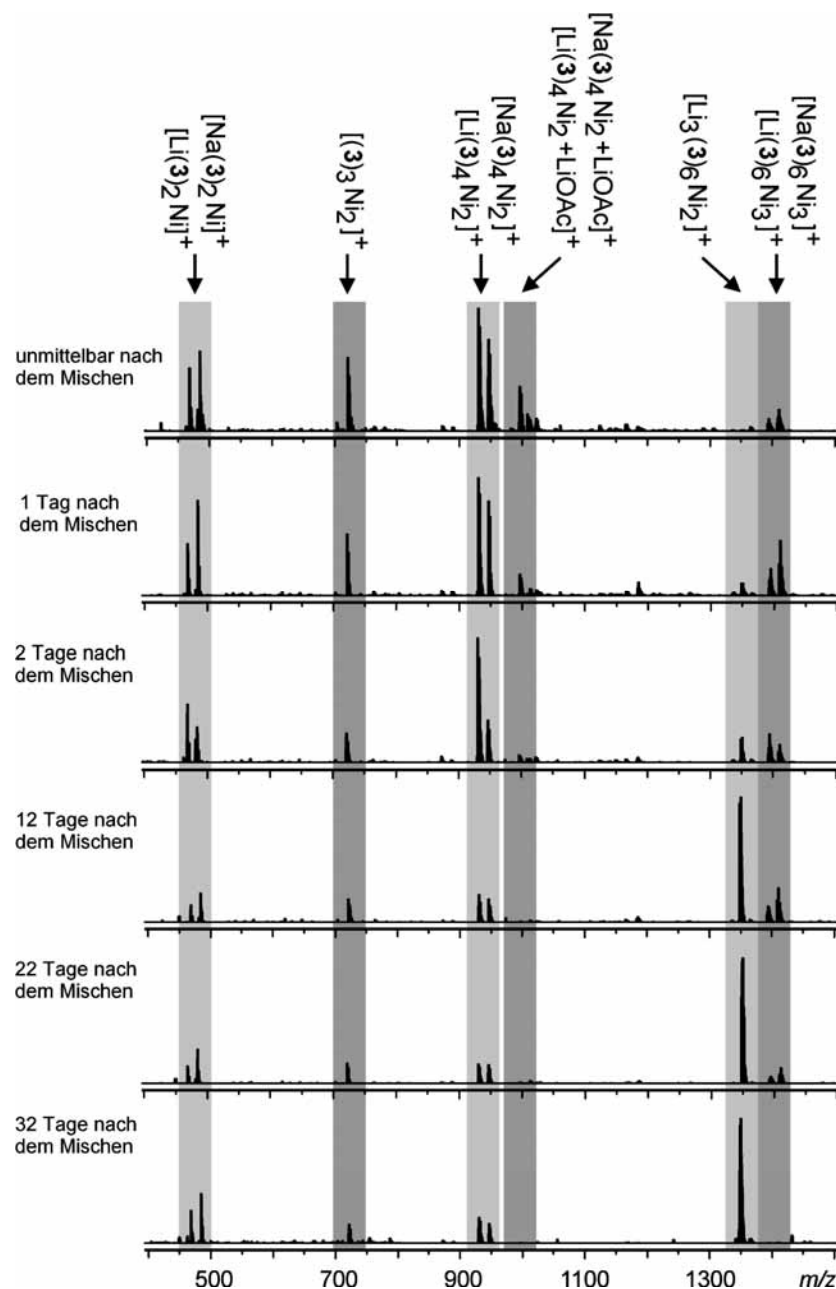


Abbildung 14: Zeitabhängige ESI-MS-Messungen in MeOH zeigen die Zwischenprodukte beim hierarchischen Aufbau des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+$.

Die Zinkkomplexe hingegen scheinen labiler zu sein, da das Gleichgewicht bereits nach wenigen Stunden erreicht wird, wie aus der Abbildung 15 ersichtlich ist. Bei den Zinkkomplexen ist ebenfalls das Dimer die einzige stetig zunehmende Spezies und dominiert bereits 15 Minuten nach der Mischung.

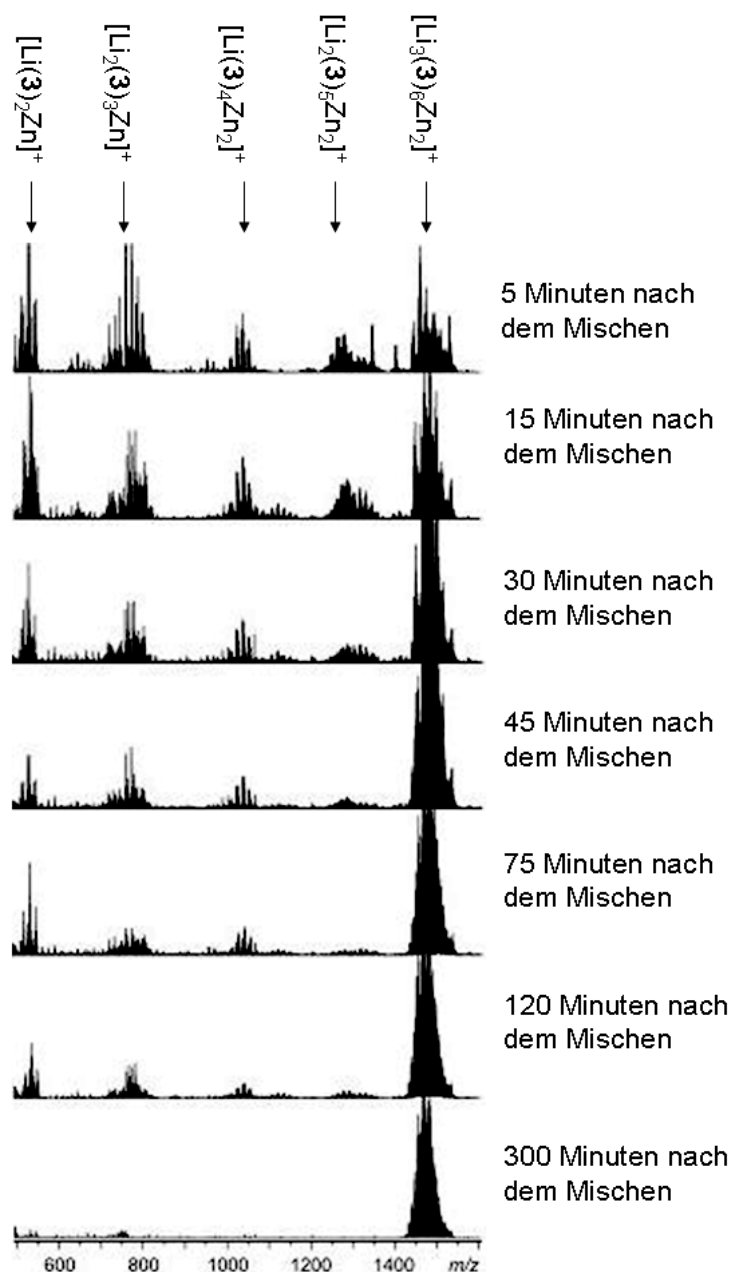


Abbildung 15: Zeitabhängige ESI-MS-Messungen in MeOH zeigen die Zwischenprodukte beim hierarchischen Aufbau des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$.

Zur Bestätigung, dass der Zinkkomplex labiler ist, wurde zum Einen der Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ mit Nickel(II)acetat und zum Anderen $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+$ mit Zink(II)acetat jeweils in einem äquimolaren Verhältnis umgesetzt. Dabei konnte für den Nickelkomplex keine Austauschreaktion selbst nach 40 Tagen nachgewiesen

werden. Wie aus Abbildung 16 ersichtlich ist, kommt es jedoch bei dem Zinkkomplex in Gegenwart von Nickelacetat zu einem nahezu vollständigen Metallaustausch. Dadurch kann die Annahme bestätigt werden, dass der Zinkkomplex instabiler ist.

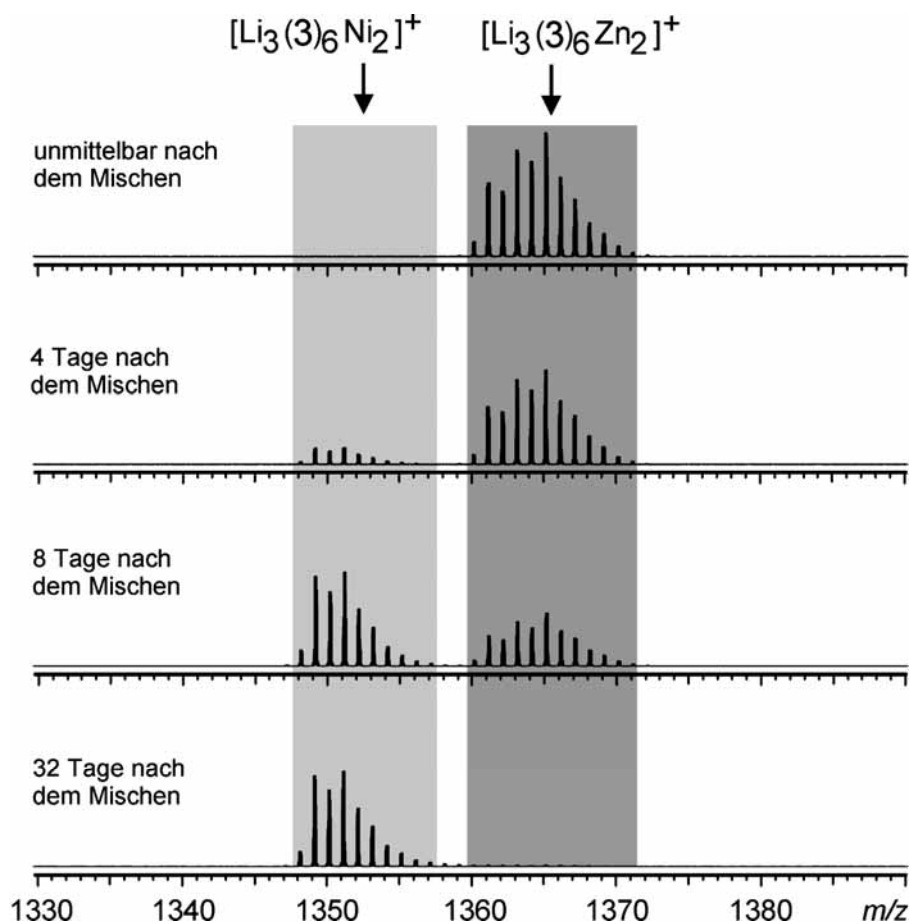
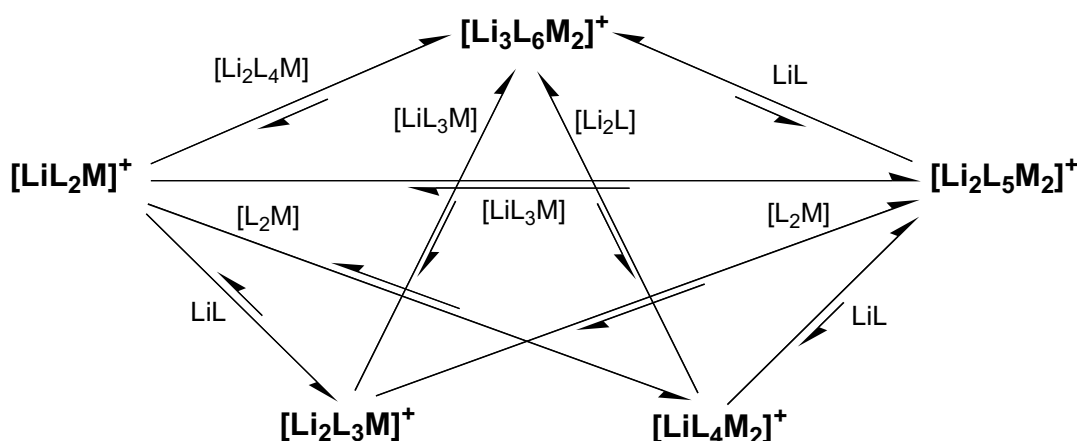


Abbildung 16: Positiv ESI-MS-Messungen in THF zeigen den Verlauf des Austauschprozesses in einer Mischung von $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ und Nickel(II)acetat.

Weiterhin kann aus den Ergebnissen der zeitlichen ESI-MS-Untersuchungen auf ein mögliches Aufbauprinzip der hierarchischen Bildungen der dreifach lithium-verbrückten Dimere schließen. Die Zwischenprodukte, die sich bilden, sind bei den Zink- und Nickelkomplexen strukturell ähnlich. Bei den Zinkkomplexen bildet sich lediglich die Verbindung $[\text{Li}_2(\mathbf{3})_5\text{Zn}_2]^+$. Es kann somit angenommen werden, dass das Dimer in allen Fällen, wenn der Komplex aus den Liganden hergestellt wird (Methode A), über folgende Zwischenprodukte (siehe Schema 14) aufgebaut wird: $[\text{Li}(\mathbf{L})_2\text{M}]^+$, $[\text{Li}_2(\mathbf{L})_3\text{M}]^+$, $[\text{Li}(\mathbf{L})_4\text{M}_2]^+$, $[\text{Li}_2(\mathbf{L})_5\text{M}_2]^+$ und $[\text{Li}_3(\mathbf{L})_6\text{M}_2]^+$. Diese Verbindungen stehen untereinander in einem Gleichgewicht, wobei dieses Gleichgewicht stets hin zum Dimer verschoben wird. Dieses Schema kann darüber hinaus auf den bereits

angesprochenen Aufbau aus zwei homoleptischen Dimeren durch Zerfall und Rekombination von zwei Monomereinheiten und durch Ligandenaustausch übertragen werden (Methode B).

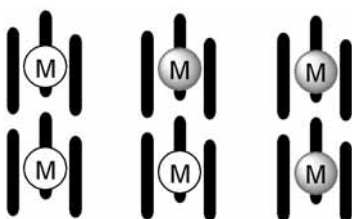


Schema 14: Mögliche Wege bei der Bildung des Komplexes $[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{M}_2]^+$.

3.1.2.4 Heteronukleare Komplexe

Wie bereits in der Einleitung angesprochen sind 8-Hydroxychinolin- und Brenzkatechinderivate sterisch sehr ähnliche Chelateinheiten für Metallionen. Frühere Untersuchungen von *Albrecht* und *Schalley* belegten die Bildung von dreisträngigen heterodinuklearen lithiumverbrückten Brenzkatechinkomplexen mit einem Gallium(III)- und einem Titan(IV)-Zentralatom.^[38]

Eine Übertragung der Ergebnisse auf 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester wurde durchgeführt. Dabei wurden äquivalente Mengen an Zink(II)- und Nickel(II)-Salzen mit einem Liganden in Gegenwart von Lithiumcarbonat umgesetzt. ESI-MS-Untersuchungen zeigten, dass sich, wie in Schema 15 dargestellt, neben den homonuklearen auch das heteronukleare Dimer gebildet hat.



Schema 15: Homoleptische Komplexe, die sich bei der Verwendung von zwei unterschiedlichen zweiwertigen Metallen bilden.

Eine quantitative Aussage über eine Präferenz kann an dieser Stelle nicht mehr gemacht werden. Auf Grund der Verwendung von unterschiedlichen Metallen kann der „responce factor“ nicht mehr als gleich angenommen werden. Die Signalintensität für den homonuklearen Zinkkomplex ist bei einem 1:1 Verhältnis von Zink(II)- und Nickel(II)-acetat, deutlich geringer, als beim homonuklearen Nickelkomplex.

3.1.2.5 Heteroleptische, heteronukleare Komplexe

Die Bildung eines heteronuklearen Dimers ausgehend von den homonuklearen, homoleptischen Dimeren $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ bzw. $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+$ und den neutralen Monomeren $[(\mathbf{3})_3\text{Ga}]$ bzw. $[(\mathbf{3})_3\text{Al}]$ wurde durchgeführt. Eine Bildung des Dimers konnte jedoch nicht beobachtet werden. Ebenso konnte ein Austausch von den homonuklearen, homoleptischen Dimeren $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ bzw. $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+$ mit den Titanbrenzkatechindimeren nicht nachgewiesen werden.

Anhand der Ti(IV)- und Ga(III)-haltigen Helicate mit Brenzkatechinderivate konnte *Albrecht* zeigen, dass der Austauschmechanismus abhängig vom Lösungsmittel ist. Durch protische Lösungsmittel wird der Ligandenaustausch schneller als die Dissoziation des Dimers in zwei Monomereinheiten. Hingegen wird durch die Verwendung von Tetrahydrofuran die Dissoziation begünstigt und der Ligandenaustausch an den Monomerhälften verlangsamt sich.^[38]

Zur Untersuchung des Austauschmechanismus wurden zur Herstellung von heteroleptischen, heteronuklearen Komplexen nach Methode B die Dimere $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ und $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+$ in äquimolaren Mengen gemischt. Somit konnten sowohl die Liganden- als auch die Metallaustauschreaktionen verfolgt werden. Dazu wurden in unterschiedlichen Zeitabständen ESI-MS-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 17 dargestellt sind.

Sicherlich sind beide Austauschreaktionen langsam und das Gleichgewicht wird nach 32 Tagen in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur noch nicht vollständig eingestellt sein. Jedoch können bereits zu diesem Zeitpunkt Aussagen über die homo- und heteronuklearen und heteroleptischen Komplexe getroffen werden. Auf Grund der angesprochenen unterschiedlichen „responce factors“ für die Zink(II)- und Nickel(II)-Komplexe erscheinen die Signale für den homoleptischen Zink(II)-Komplex nur

schwach oberhalb der Rauschgrenze. Homonukleare Zinkkomplexe können zusätzlich durch homonukleare Nickelkomplexe überlagert werden. Dieses Problem ist bei den heteronuklearen Komplexen nicht gegeben, da sie zwischen den homonuklearen Komplexen erscheinen.

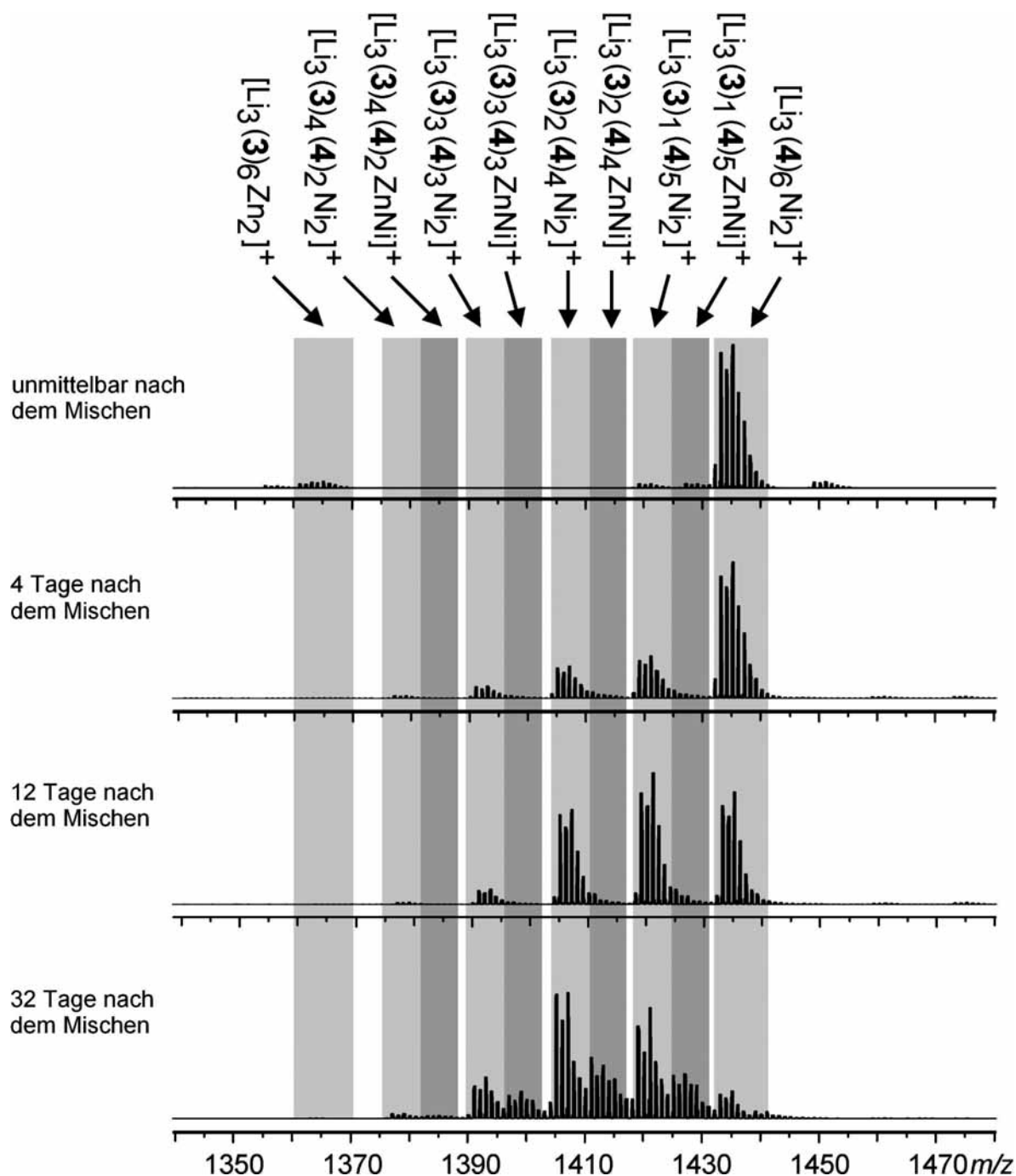


Abbildung 17: ESI-MS-Messungen in THF zeigen den Verlauf der Austauschprozesse in einer Mischung der Dimere $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ und $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+$.

Bemerkenswert ist hierbei, dass der Ligandenaustausch innerhalb weniger Tage stattfindet. Bereits nach zwölf Tagen ist eine Reihe von homonuklearen, heteroleptischen Nickelkomplexen sichtbar. Nach 32 Tagen kann auch die Bildung von heteroleptischen, heteronuklearen Dimeren beobachtet werden. Diese entstehen sehr wahrscheinlich durch den Austausch von intakten Monomereinheiten. Dass bei der Austauschreaktion des Zinkkomplexes mit Nickelacetat kein heteronuklearer Komplex entsteht, zeigt, dass die Bildung des Nickelkomplexes durch Ligandenaustausch erfolgt, bei dem keine Dissoziation in die Monomereinheiten stattfindet, sondern das Dimer vollständig in die Liganden und das Metall dissoziiert und anschließend durch Koordination an Nickel(II)- und Lithiumionen das Dimer bildet. Dadurch, dass es bei dieser Versuchsanordnung einen Metallüberschuss gibt, kommt es nicht zur Bildung von heteronuklearen Komplexen, die sich bei äquimolaren Verhältnissen bilden könnten. Dieses kann jedoch nur vorkommen, wenn der direkte Ligandenaustausch gegenüber der Dissoziation des Dimers in zwei Monomereinheiten energetisch bevorzugt ist. Die gefundenen Ergebnisse für die Titan(IV)-Komplexe (kein direkter Ligandenaustausch) können somit nicht auf die 8-Hydroxychinolinhaltigen Systeme übertragen werden. Die Unterschiede können durch die beiden verschiedenen Arten von Dimeren und deren Liganden erklärt werden, da ein direkter Ligandenaustausch am Brenzkatechinkomplex einen Austausch eines zweifach negativen Liganden notwendig macht. Bei den 8-Hydroxychinolinliganden ist die Ladung lediglich einfach negativ, da die Koordinationsstelle am Stickstoff neutral ist, und somit der Ligandenaustausch begünstigt wird.

3.1.2.6 Komplexierung mit weiteren zweiwertigen Metallen

Nach den Untersuchungen der homo- und heteroleptischen Komplexe, soll im nächsten Abschnitt der Wechsel des Zentralmetalls von Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} bzw. Mn^{2+} zu weiteren zweiwertigen Metallionen besprochen werden.

Dazu wurden die Liganden **3-H** und **4-H** als repräsentative Beispiele ausgewählt, da bereits bei den Zink(II) und Nickel(II)-Komplexen gezeigt werden konnte, dass der Einfluss des Restes an der Carbonsäurefunktionen nicht wesentlich ist.

Die Verwendung von Cadmium(II)acetat, als größeres Gruppenanalogon zu Zink, soll zeigen, dass der Ionenradius von Cd(II) mit 103pm – die Radien von Ni(II), Co(II), Zn(II) und Mn(II) sind stets im Bereich von rund 80pm (vgl. Abbildung 18) – keinen limitierenden Faktor für die Bildung von dreifach lithiumverbrückten helicat-artigen Komplexen darstellen muss.

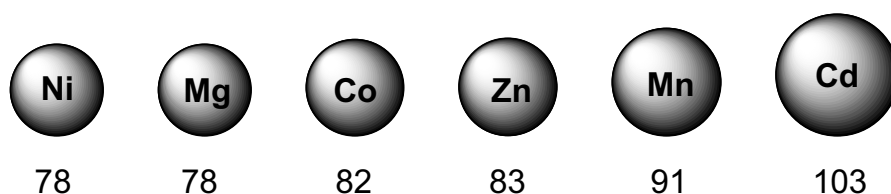


Abbildung 18: Ionenradius der verwendeten zweiwertigen Metalle in pm.^[53]

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren zeigt, dass die Signale sowohl für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Zn}_2]^+$ als auch für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Cd}_2]^+$ nur minimale Verschiebungen aufweisen. Im ESI-MS-Spektrum (Abbildung 19) kann für den Cadmium-haltigen Komplex neben der erwarteten Spezies $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Cd}_2]^+$ ($m/z = 1543.1$) auch noch die Spezies $[\text{Na}(\mathbf{4})_6\text{Cd}_3]^+$ ($m/z = 1656.9$) sowie $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_4\text{Cd}]^+$ ($m/z = 998.4$), $[\text{Li}/\text{Na}(\mathbf{4})_4\text{Cd}_2]^+$ ($m/z = 1097.2/1113.0$) und $[(\mathbf{4})_3\text{Cd}_2]^+$ ($m/z = 874.4$) nachgewiesen werden.

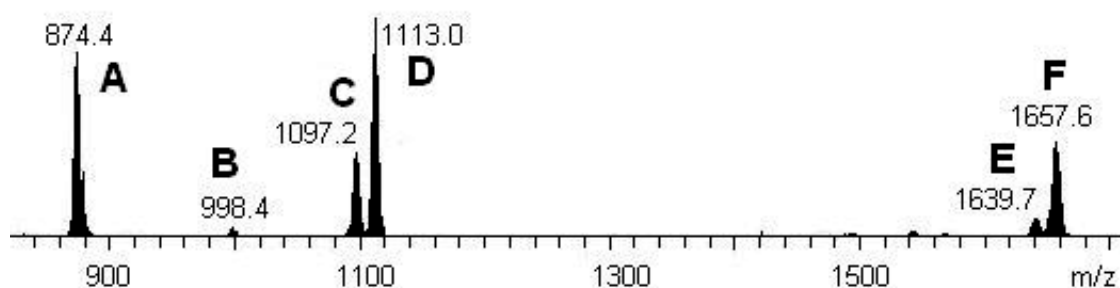


Abbildung 19: Positiv ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Cd}_2]^+$ mit den Spezies $[(\mathbf{4})_3\text{Cd}_2]^+$ (A), $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_4\text{Cd}]^+$ (B), $[\text{Li}(\mathbf{4})_4\text{Cd}_2]^+$ (C), $[\text{Na}(\mathbf{4})_4\text{Cd}_2]^+$ (D), $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Cd}_2]^+$ (E) und $[\text{Na}(\mathbf{4})_6\text{Cd}_3]^+$ (F).

Diese Spezies wurden bereits bei den zeitabhängigen ESI-MS-Messungen (vgl. Abbildung 14) diskutiert und werden bei dieser Verbindung vermutlich ebenfalls Zwischenstufen sein, die auf ein noch nicht erreichtes thermodynamisches Gleichgewicht zurückzuführen sind. Die Komplexierung der Verbindung $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Cd}_2]^+$ wurde daher erneut durchgeführt. Dazu wurden die Edukte für zwölf Stunden bei

50°C gerührt. Die relativen Intensitäten im ESI-MS-Spektrum veränderten sich, jedoch konnte dadurch das thermodynamische Gleichgewicht noch nicht erreicht werden.

Neben der Gasphase und der Lösung konnte der dreifach lithiumverbrückte, Cadmium-haltige Komplex im Festkörper nachgewiesen werden (Abbildung 20).

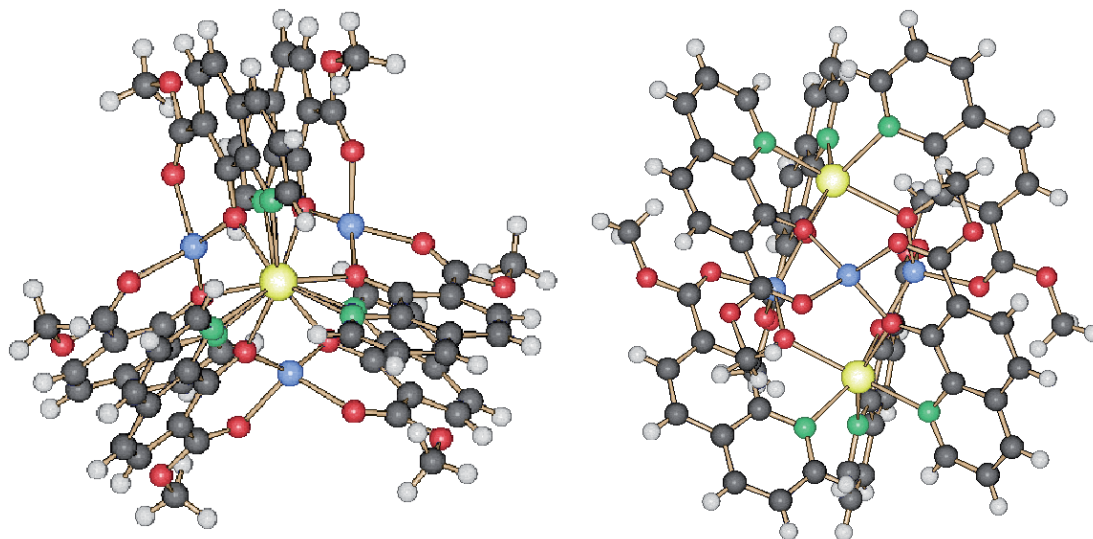


Abbildung 20: Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Cd}_2]^+$. Die linke Abbildung zeigt eine Aufsicht entlang der Cd-Cd-Achse und die rechte eine Seitenansicht. Anionen sind bei dieser Darstellung nicht gezeigt.

Die Kristalle von $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Cd}_2]^+$ konnten durch Kristallisation aus Dimethylformamid/Diethylether erhalten werden. Wie bereits bei den anderen Molekülstrukturen beschrieben, sind auch in diesem Fall die drei Lithiumionen tetraedrisch koordiniert, was in der rechten Abbildung der Molekülstruktur ersichtlich ist. Die Liganden sind pseudo-oktaedrisch an das Cadmiumion gebunden (siehe linke Abbildung). Die Li-Li-Abstände betragen 3.875 Å und zweimal 3.876 Å und die Entfernung zwischen den Cd-Cd-Ionen 5.432 Å. Die Übergangsmetalle sind zu den Alkalimetallen in einem Abstand von 3.517 bis zu 3.876 Å lokalisiert. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass somit der Cd-Cd-Abstand rund 0.3 Å in Bezug auf die Molekülstruktur $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$, 0.15 Å in Bezug auf die Molekülstruktur $[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+$ und 0.05 Å in Bezug auf die Molekülstruktur $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Ni}_2]^+$ größer ist und somit für die gemessenen Molekülstrukturen am größten, jedoch hat Mangan(II) den nächst größten Ionenradius, zeigt aber für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$ den kürzesten Metall-Metall-

Abstand. Die Vergrößerung des Ionenradius von 78 pm für Nickel(II) auf 103 pm für Cadmium(II) hat keinen gravierenden Einfluss auf die Größe des Moleküls und die Abstände und stellt somit keinen limitierenden Faktor für den hierarchischen Aufbau der dinuklearen, dreifach lithiumverbrückten helicat-artigen Komplexe dar.

Molekülstruktur	M-M-Abstand	M-Li-Abstände	Li-Li-Abstände
$[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+$	5.274 Å	3.400 – 3.825 Å	3.607 – 3.825 Å
$[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Ni}_2]^+$	5.367 Å	3.370 – 3.469 Å	3.618 – 3.725 Å
$[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$	5.144 Å	3.380 – 3.939 Å	3.840 – 3.939 Å
$[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+$	5.280 Å	3.430 – 3.978 Å	3.700 – 3.970 Å
$[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Cd}_2]^+$	5.432 Å	3.517 – 3.876 Å	3.875 – 3.876 Å
$[\text{Li}_3(\mathbf{4})_3(\mathbf{5})_3\text{Zn}_2]^+$	5.214 Å	3.322 – 3.752 Å	3.559 – 3.752 Å

Tabelle 2: Übersicht über die Abstände in den diskutierten Molekülstrukturen.

Somit kann abschließend gesagt werden, dass die Bildung des lithiumverbrückten, dreisträngigen, Cadmium-haltigen, helicat-artigen Komplexes möglich ist, jedoch muss angemerkt werden, dass das gewünschte Produkt $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Cd}_2]^+$ nicht in der gleichen Geschwindigkeit wie bei dem Zinkkomplex gebildet wird.

Eine Erweiterung des Ionenspektrums wurde durch die Verwendung von zweiwertigen Hauptgruppenmetallen erreicht, da *Barrau* zeigen konnte, dass die Oxineinheit Germanium und Zinn koordinieren kann.^[54] Dieses soll weitere Faktoren die das Monomer-Dimer-Gleichgewicht beeinflussen finden.

Die Komplexierungsstudien wurden mit Magnesium(II)-, Calcium(II)-, Strontium(II), Zinn(II)- und Blei(II)-Salzen durchgeführt. Die Komplexe mit Magnesium(II)-Ionen werden nachfolgend diskutiert. Die Ergebnisse für die Verbindungen mit den anderen zweiwertigen Metallen konnten nicht eindeutig, trotz Variation der Analysemethoden und Synthesebedingungen, interpretiert werden und werden daher an dieser Stelle nicht weiter besprochen.

Magnesiumacetat bildet mit den Liganden **3-H** und **4-H** hingegen den erwarteten lithiumverbrückten dreisträngigen dinuklearen helicat-artigen Komplex, wie aus dem positiv ESI-MS-Spektrum in Abbildung 21 ersichtlich ist.

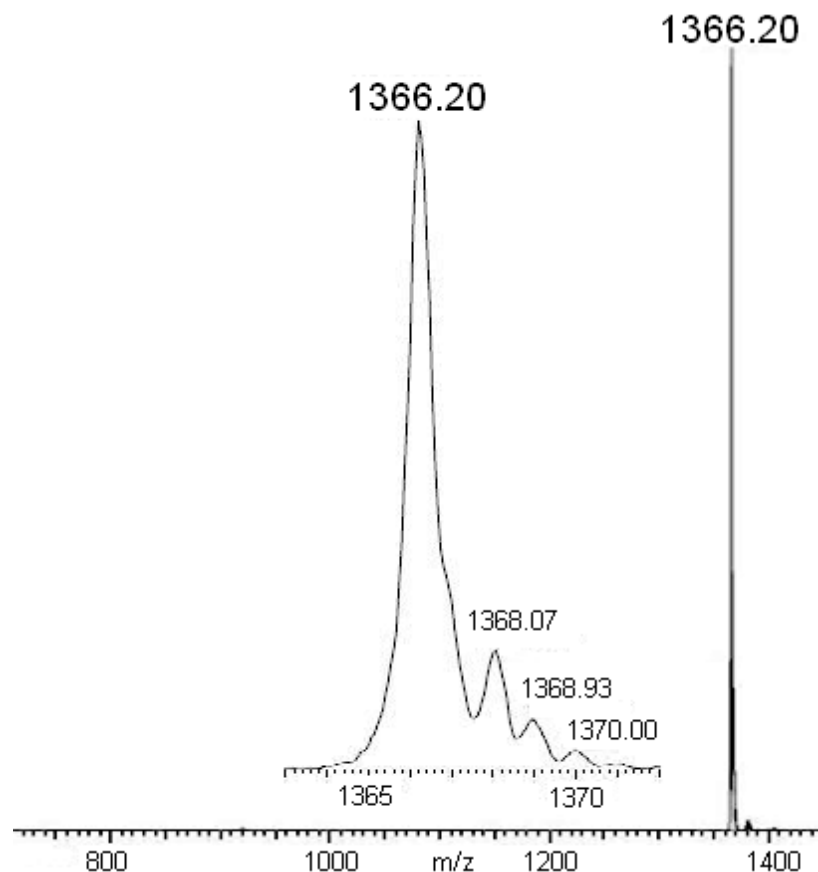


Abbildung 21: Positiv-ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2]^+$ gemessen in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ mit einer Vergrößerung des Isotopenpattern.

Durch MS-MS-Experimente konnte der Zerfallsweg des Dimers aufgeklärt werden. Die Abbildung 22 zeigt, dass das Dimer durch Abspaltung von bis zu 3 $[\text{Li}(\mathbf{4})]$ -Einheiten in die Komplexe $[\text{Li}_2(\mathbf{4})_5\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 1143.9$), $[\text{Li}(\mathbf{4})_4\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 919.8$) und $[(\mathbf{4})_3\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 697.9$) fragmentiert. Erst nachdem sich das Monomer $[(\mathbf{4})_3\text{Mg}_2]^+$ als stabile Form gebildet hat, kann durch weitere Erhöhung der Energie in einem weiteren MS-MS-Experiment ausgehend von dem Monomer $[(\mathbf{4})_3\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 697.9$) bis zu zwei Ethylgruppen ($[(\mathbf{4})_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3^-)\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 668.9$) und $[(\mathbf{4})(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3^-)_2\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 640.8$)) abgespalten werden. Eine Fragmentierung, bei der die dritte Ethylgruppe ($[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3^-)_3\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 612.7$)) abgespalten wird, konnte in einem MS^4 -Experiment erreicht werden. Zusätzlich kann auch noch ein Fragment detektiert werden, bei dem neben den Ethylgruppen auch die Carboxyleinheit ($[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3^-)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-)\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 612.7$)) abgespalten wird.

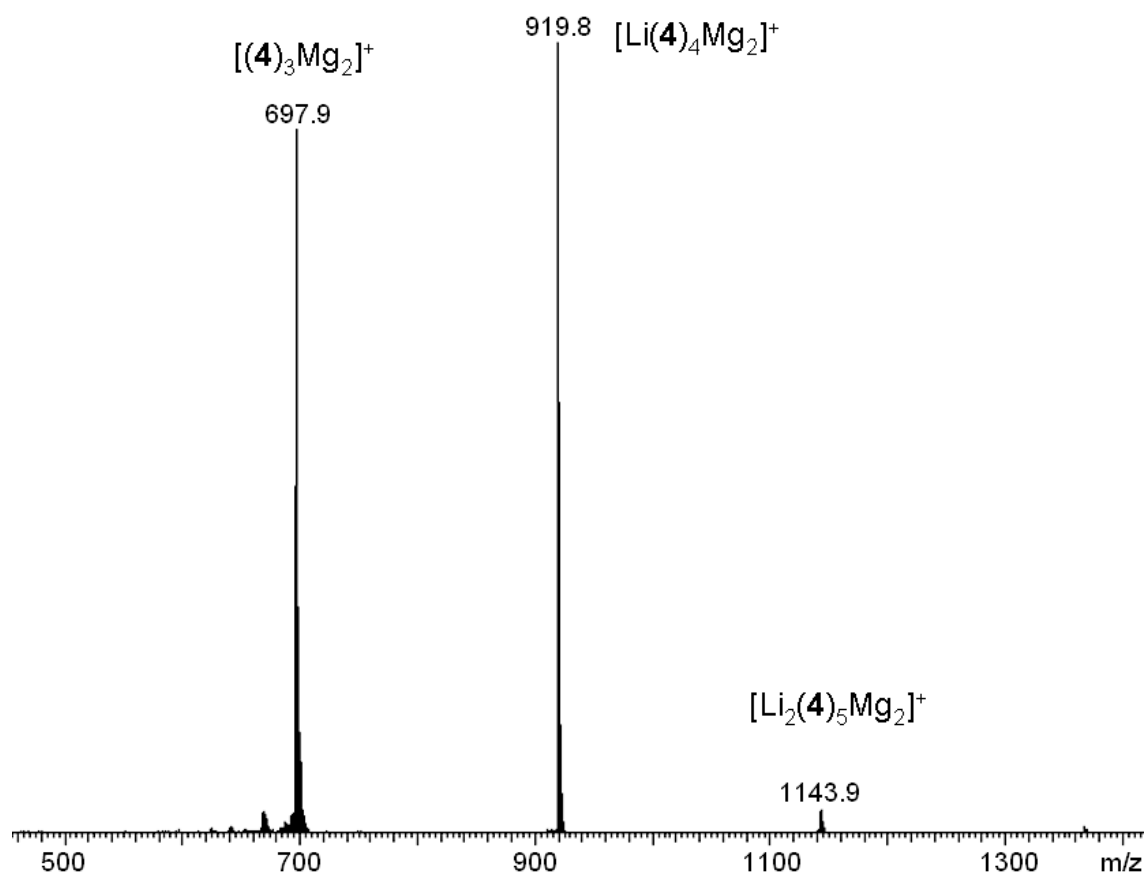
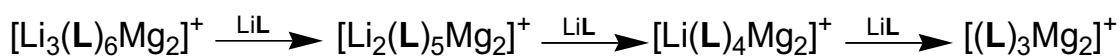


Abbildung 22: MS-MS-Experiment ausgehend vom Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2]^+$ ($m/z = 1366.20$).

In der Gasphase ist die Magnesium-Ligand-Bindung stabiler als die C-C-Bindungen und der Zerfall des Dimers erfolgt, wie in Schema 16 dargestellt, von einer Bildung des zweikernigen dreisträngigen Komplexes ausgehend durch dreifache schrittweise Abspaltung eines Lithiumkations und eines Liganden.



Schema 16: Mögliche Zerfallswege des Komplexes $[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{Mg}_2]^+$.

Ebenfalls können Unterschiede bei der Betrachtung des Komplexes in Lösung beobachtet werden, denn das ^1H -NMR-Spektrum des Zinkkomplexes (Abbildung 8) zeigt für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{9})_6\text{Zn}_2]^+$ ausschließlich das Dimer und für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2]^+$ können mindestens vier Verbindungen (siehe Abbildung 23) zugeordnet werden. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte bei 55°C für den Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2][\text{OAc}]$, da bei Raumtemperatur die Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Die Zuordnung erfolgte durch Verwendung eines ^1H -COSY-NMR-Spektrums,

gemessen in Methanol- d_4 , sowie die relative Protonenzahl, die durch die Signalintegrale erhalten wurden.

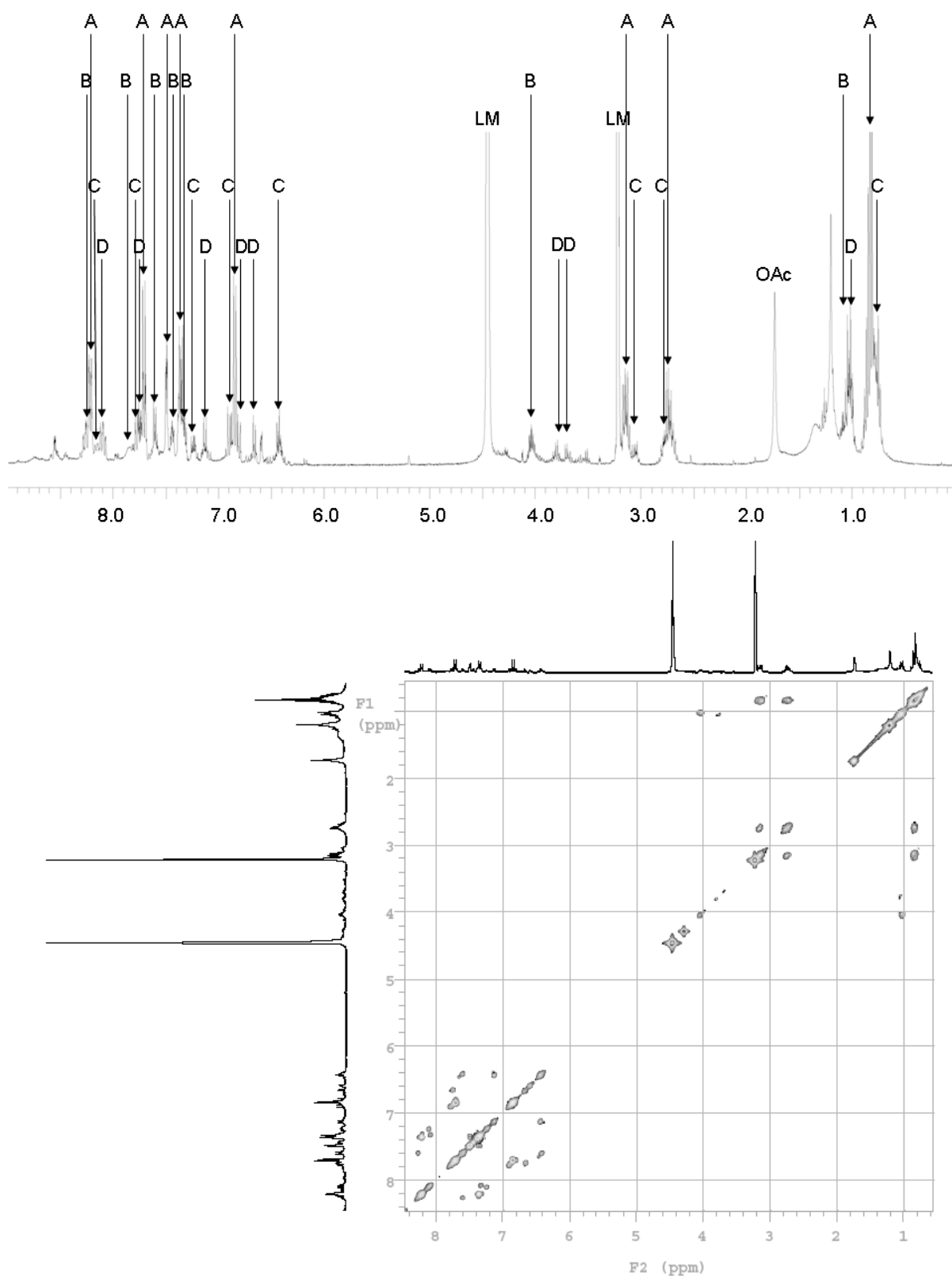


Abbildung 23: ^1H - (oben) und COSY-NMR-Spektrum (unten) des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2]^+$ gemessen in Methanol- d_4 bei 55°C mit der Zuordnung der einzelnen Verbindungen (A-D).

Die Spezies A ist die dominierende Verbindung und es können die erwarteten diastereotopen Protonen erkannt werden. Es wird vermutet, dass es sich bei diesem Komplex um das Dimer $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2][\text{OAc}]$ handelt, da es im ESI-MS-Spektrum ebenfalls dominiert. Bei der Spezies C sind ebenfalls diastereotope Protonen vorhanden und eine Hochfeldverschiebung zu beobachten. Daher ist davon auszugehen, dass es eine Vorstufe des Dimers ist, bei dem es durch die Lithiumverbrückung bereits zu einer Fixierung der Stereochemie gekommen ist. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine neutrale Verbindung, die der aus den ESI-MS-Untersuchungen erhaltenen Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Li}_2(\mathbf{4})_5\text{Mg}_2]^+$ entspricht. Da die Spezies mit den Bezeichnungen B und D nur eine geringe Hochfeldverschiebung erfahren und B keine diastereotopen Protonen enthält, ist davon auszugehen, dass es sich um Komplexe handeln, die sich am Anfang des Aufbauprozesses befinden. Somit liegt nahe, dass es sich bei der mit B gekennzeichneten neutralen Spezies um eine Verbindung handelt, die mit dem aus den ESI-MS-Untersuchungen erhaltenen positiv geladenen Komplex $[(\mathbf{4})_3\text{Mg}_2]^+$ im Zusammenhang steht. Dabei könnte es sich u. a. um den Komplex $[(\mathbf{4})_2\text{Mg}]_n$ mit $n = 1$ oder 2 bzw. $[(\mathbf{4})_3\text{Mg}_2][\text{OAc}]$ handeln, da keine diastereotopen Protonen zu beobachten sind. Die Spezies D sollte einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Li}(\mathbf{4})_4\text{Mg}_2][\text{OAc}]$ bzw. $[(\mathbf{4})_4\text{Mg}_2]$ entsprechen.

Zur Klärung des Komplexierungsverhalten der Magnesium-haltigen, helicat-artigen Verbindungen wurden die literaturbekannten Gleichgewichtskonstanten der 8-Hydroxychinolinkomplexe mit unterschiedlichen Metallen verglichen. Des weiteren wurden die Gleichgewichtskonstanten der Metallacetate betrachtet (Tabelle 3).^[55]

Metall	8-Hydroxychinolin		Essigsäure
	k1	k2	k1
Ni^{2+}	$10^{11.44}$	$10^{9.94}$	$10^{1.80}$
Co^{2+}	$10^{10.55}$	$10^{9.11}$	$10^{1.36}$
Zn^{2+}	$10^{9.96}$	$10^{8.90}$	$10^{1.59}$
Mn^{2+}	$10^{8.28}$	$10^{7.17}$	$10^{1.20}$
Mg^{2+}	$10^{6.38}$	$10^{5.43}$	$10^{0.82}$

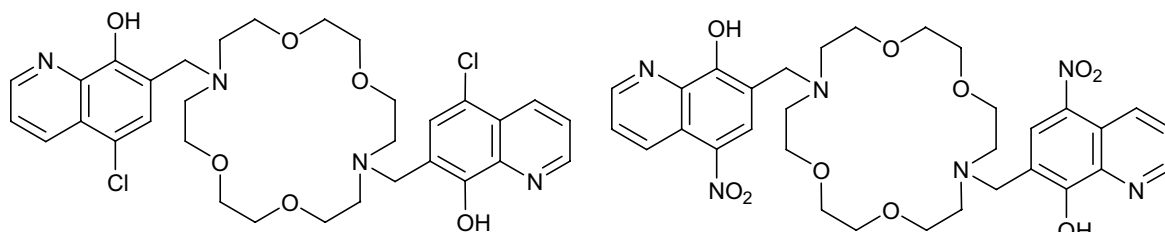
Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten in mol^{-1} Liter für 8-Hydroxychinolin und Essigsäure mit verschiedenen zweiwertigen Metallen gemessen in Dioxan.^[55]

Da die Gleichgewichtskonstante für Essigsäure um rund fünf bis zehn Zehnerpotenzen geringer ist, als die für 8-Hydroxychinolin, ist davon auszugehen, dass die Essigsäure keinen Einfluss auf die Komplexierung hat. Es wird angenommen, dass die Gleichgewichtskonstanten von 8-Hydroxychinolin dieselben Tendenzen für 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester zeigen werden. Weiterhin sollten die Tendenzen der Stabilitätsverhältnisse, im Vergleich der Metalle untereinander, durch die Bildung des dreifach lithiumverbrückten Komplexes nicht signifikant verändert werden, da die Struktur in allen Fällen sehr ähnlich ist.

Es ist erkennbar, dass für 8-Hydroxychinolin die Komplexe mit zweiwertigem Nickel die größten Gleichgewichtskonstanten zeigen und demnach die stabilsten Komplexe bilden sollten. Die weiteren Gleichgewichtskonstanten der verwendeten Übergangsmetallkationen sind bis zu drei Zehnerpotenzen geringer und bilden somit labilere Komplexe, was durch den Vergleich von Zink- und Nickelkomplexen gezeigt werden konnte. Die Gleichgewichtskonstanten für Magnesium(II) sind noch mal um zwei Zehnerpotenzen geringer als die für Mangan(II). Dieses erklärt ebenfalls, dass in der Gasphase ausschließlich das Dimer $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Mg}_2]^+$ und in Lösung vier Spezies im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden können.

3.1.3 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivaten

Pedersen erkannte, dass Kronenether selektiv Metallionen erkennen und binden können. Eine Kombination von 8-Hydroxychinolinderivaten und Kronenetherderivate (siehe Schema 17) und die entsprechenden Untersuchung der Anwendungseigenschaften wurde von *Bradshaw* und *Sauvage* durchgeführt. Die Konjugate werden als photochemische Sensoren für Alkali- und Erdalkalimetalle, u. a. in lebenden Zellen, genutzt.^[56]



Schema 17: 8-Hydroxychinolin-Kronenether Konjugate nach *Bradshaw* und *Sauvage*.

Witt konnte zeigen, dass 8-Hydroxychinolin-7-aminoderivate, die durch die Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure mit primären Aminen hergestellt wurden, lediglich zweisträngig mononukleare Komplexe bilden können, da das Proton des Stickstoffs an den deprotonierten Sauerstoff der Hydroxidgruppe bindet.^[21] Durch die Verwendung von Amiden, die dieses Proton nicht besitzen, sollte ein hierarchischer Aufbau des dreifach lithiumverbrückten helicat-artigen Dimers möglich sein.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde der Ligand **24-H** hergestellt und zunächst versucht, den Zink-Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{24})_6\text{Zn}_2]^+$ zu bilden. Dabei konnten breite Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden, welche auf die Bildung eines Komplexes hinweisen, der nicht das gewünschte Produkt ist. Die Auswertung des ESI-MS-Spektrums zeigt die Bildung des zweisträngig mononuklearen Komplexes, bei dem ein weiteres Zinkkation koordiniert ist und eines dreisträngigen, mononuklearen Komplexes. Die Bildung des Dimers wurde nicht beobachtet.

Erst durch Zugabe von drei Äquivalenten eines Alkalimetallcarbonats konnte eine Hochfeldverschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 24) beobachtet und der dreifach lithiumverbrückte Komplex im positiv ESI-MS-Spektrum nachgewiesen werden. In Abhängigkeit des verwendeten Alkalimetallkations werden unterschiedliche Anzahlen von Kationen (4 K^+ und 2 H_2O , 2 Rb^+ und 4 H_2O , 3 Cs^+ und 3 H_2O) in die Aza-18-Krone-6 eingebaut. Die Kompensation der Ladung wird durch Carbonat-, Hydrogencarbonat- bzw. Acetat-Anionen erreicht. Die Bildung des Dimers ist mit der Verwendung von Kationen, die in die Krone eingebaut werden, verknüpft, da sonst die Bildung von undefinierten bzw. monomeren Strukturen bevorzugt ist.

Durch den Einbau des neuen Strukturelements konnte das hierarchische System um ein weiteres Glied erweitert werden. Die Notwendigkeit der Bindung eines Kations in der Aza-18-Krone-6, um helicat-artige Strukturen erzeugen zu können, zeigt einen neuen Aspekt der für das Aufbauprinzip entscheidend ist. Eine spekulative Erklärung ist, dass die Lithiumionen zunächst ausschließlich von der 1-Aza-18-Krone-6 des Liganden **24** komplexiert werden. Bei Zugabe von weiteren, größeren Alkalimetallen werden die Lithiumionen aus der Krone verdrängt und können von den Monomereinheiten erkannt und zum Aufbau des Dimers eingebaut werden.

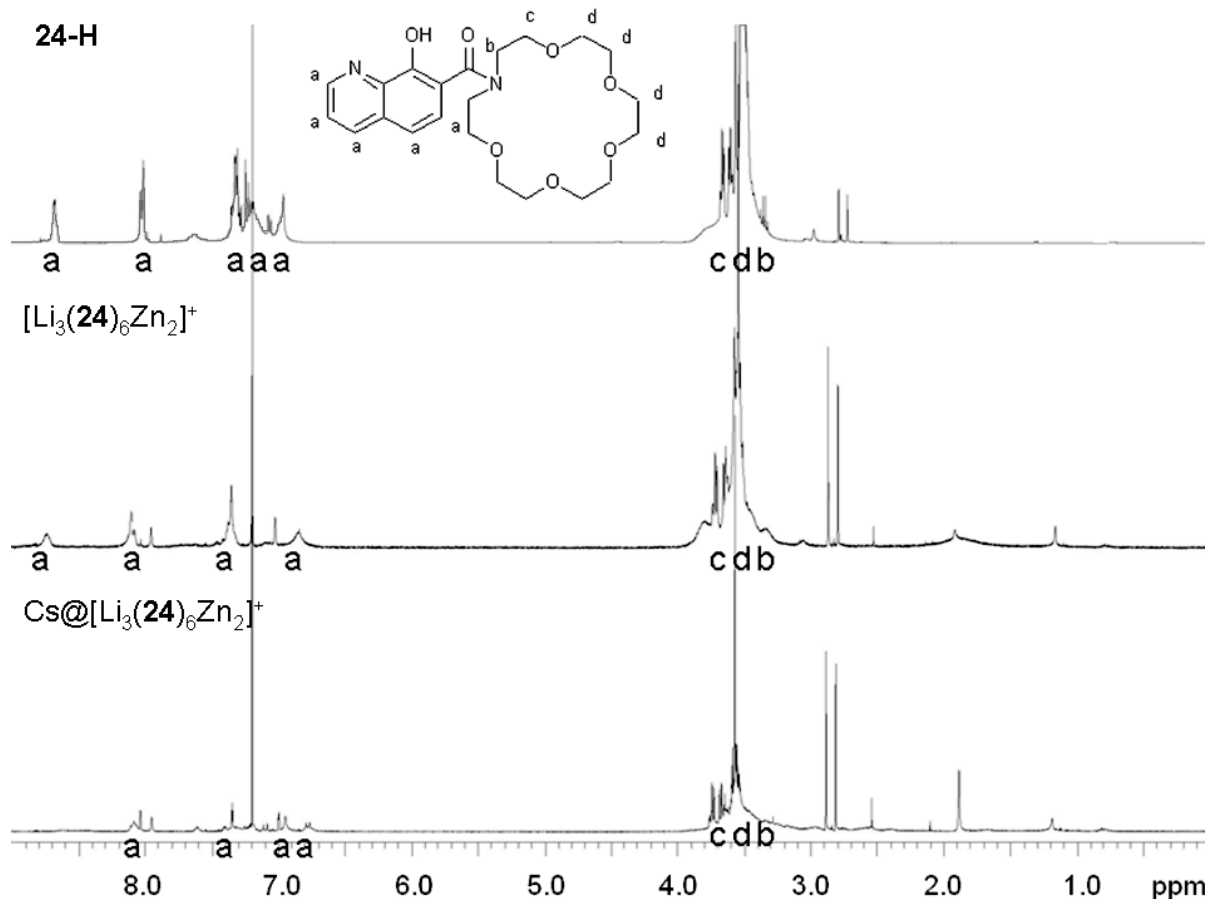


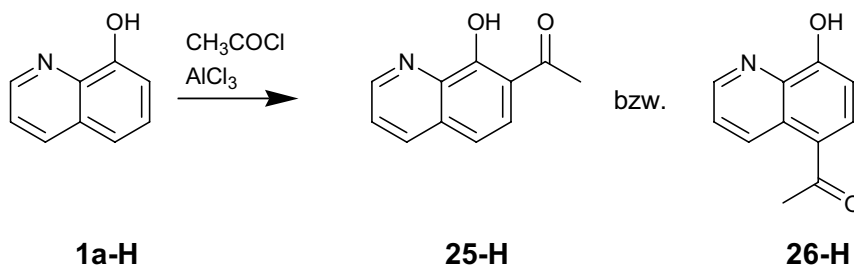
Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektren des Liganden **24-H**, des Zinkkomplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{24})_6\text{Zn}_2]^+$ und nach Zugabe von sechs Äquivalenten Cäsiumcarbonat gemessen in CDCl_3 .

3.2 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivate

3.2.1 Synthese der Liganden

3.2.1.1 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon

Die Synthese des 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketons (**25-H**) und des 1-(8-Hydroxychinolin-5-yl)methylketons (**26-H**) ausgehend von 8-Hydroxychinolin (**1a-H**) erfolgt nach der Vorschrift von *Neumann et al.*, die die Reaktion für 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)undecylketon beschreibt (Schema 18). Die Verbindungen **25-H** und **26-H** konnten erstmalig vollständig charakterisiert werden.^[57]



Schema 18: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon (**25-H**) und 1-(8-Hydroxychinolin-5-yl)methylketon (**26-H**) ausgehend von 8-Hydroxychinolin.

Zur Synthese werden Friedel-Crafts-Bedingungen gewählt, bei denen das Acetylchlorid mit der Hydroxidgruppe reagiert. Das Aluminiumchlorid bewirkt eine *Fries*-Umlagerung zu dem *ortho*- bzw. *para*-Produkt (siehe Schema 18). Stets entstehen beide Produkte, jedoch kann das Verhältnis durch die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur beeinflusst werden. Mit 1,2-Dichlorethan und geringer Temperatur entsteht primär das *para*-Produkt in guten Ausbeuten (81%) und durch die Verwendung von Nitrobenzol und höheren Temperaturen entsteht bevorzugt das *ortho*-Produkt, jedoch nur in geringen Ausbeuten von 12 %. Die Molekülstruktur des *para*-Produkts konnte durch Kristallisation aus Wasser erhalten werden und ist in der Abbildung 25 als HCl-Addukt abgebildet.

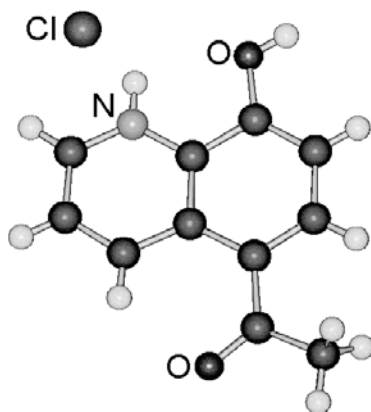


Abbildung 25: Molekülstruktur des Liganden (**26-H**) als HCl-Addukt.

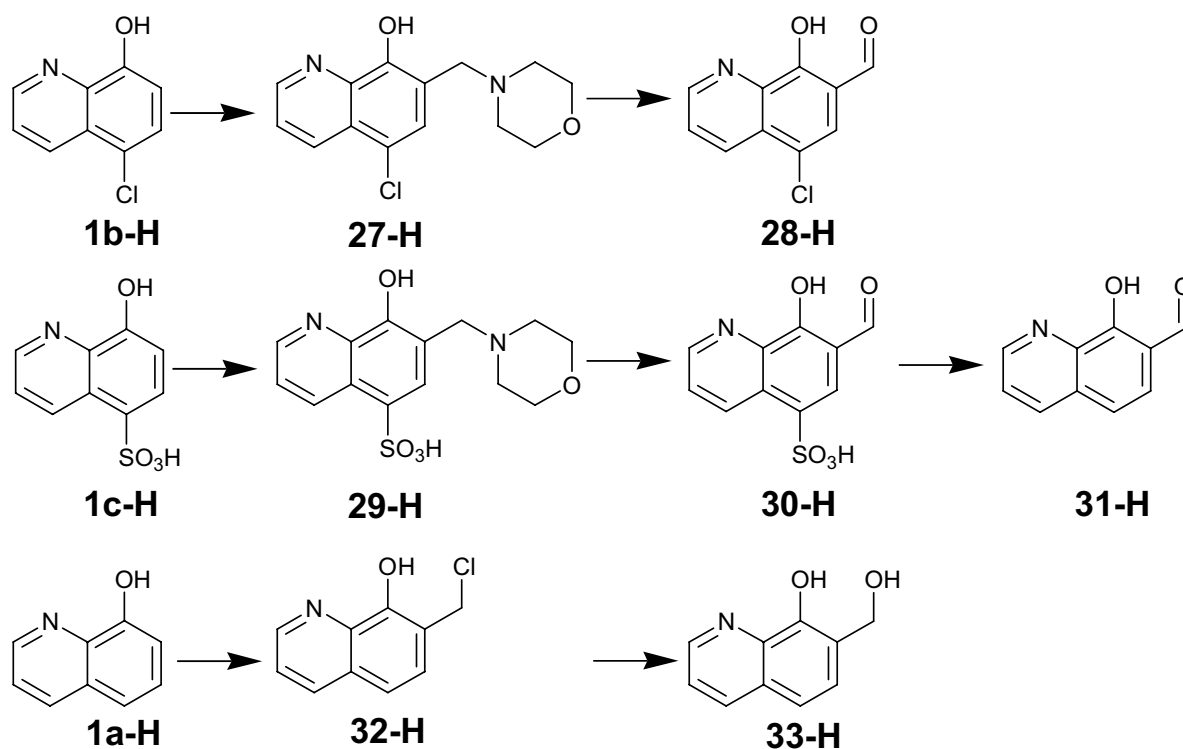
3.2.1.2 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehyd

Die Synthese des 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehyds durch eine *Reimer-Tiemann*- bzw. *Vilsmeier*-Reaktion ist nicht möglich.^[58] Daher wurde die Methode von *Fiedler* angewendet. Ausgehend von 8-Hydroxychinolinderivaten wurden die Produkte **28-H**, **30-H** und **31-H** (Schema 19) erhalten und erstmals vollständig charakterisiert.^[59]

Snyder et al. konnten an Indolen eine *Sommelet*-ähnliche Reaktion durchführen, die für 8-Hydroxychinolinderivate von *Fiedler* modifiziert wurde.^[60] Zunächst wird ausgehend von **1b-H** bzw. **1c-H** das Zwischenprodukt 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-7-methylmorpholin (**29-H**) bzw. 8-Hydroxychinolin-5-chlor-7-methylmorpholin (**27-H**) in einer *Mannich*-artigen Reaktion in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt. Es kann in einem weiteren Reaktionsschritt zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert werden.^[61] Der 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehyd kann aus der Verbindung **30-H** durch Erhitzen in halbkonzentrierter Schwefelsäure in mäßigen Ausbeuten erhalten werden.

3.2.1.3 7-Hydroxymethyl-8-hydroxychinolin

Nach der Methode von *Fernando* konnte 7-Hydroxymethyl-8-hydroxychinolin (**33-H**) ausgehend von 8-Hydroxychinolin (**1a-H**) hergestellt (Schema 19) und somit ein weiterer Baustein für den Vergleich von verschiedenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in 7-Position erhalten werden.^[62]



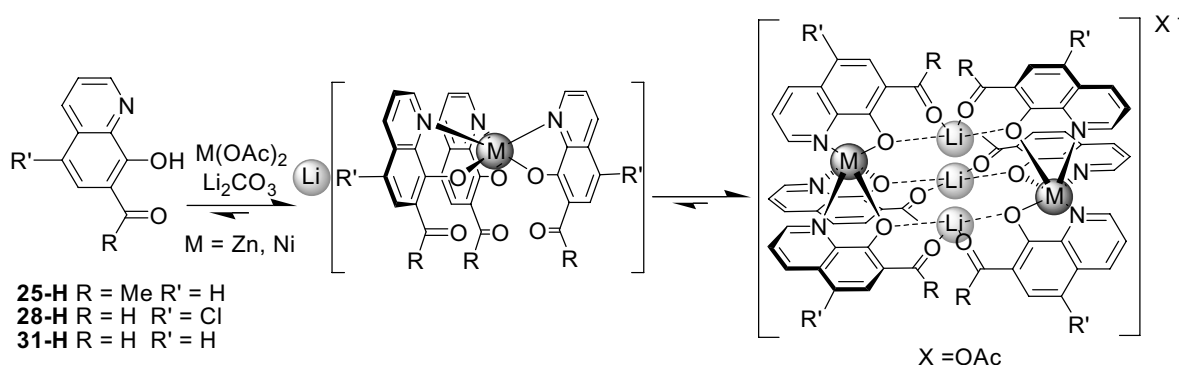
Schema 19: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten und 7-(Hydroxymethyl)-8-hydroxychinolin ausgehend von 8-Hydroxychinolin substituierten Derivaten.

Dabei reagiert Formaldehyd mit 8-Hydroxychinolin in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure. Durch Einleiten von Chlorgas bildet sich 7-Chloromethyl-8-hydroxychinolin (**32-H**), welches unter basische Bedingungen zum Alkohol reagiert. Die beiden Produkte konnten erstmals vollständig charakterisiert werden. Gemäß *Matsumura* soll ein Derivat des Ligand **33-H** einen Zugang zu den Liganden **30-H** und **31-H** bieten, was bei mehreren Versuchen jedoch nicht gelang.^[63]

3.2.2 Komplexierung von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten

3.2.2.1 Homoleptische Komplexe

Die Bildung des dreifach lithiumverbrückten dreisträngigen dinuklearen Komplexes unterliegt den gleichen Bedingungen, die für die Komplexe mit 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester beschrieben sind (Schema 20).



Schema 20: Hierarchischer Aufbau des helicat-artigen Metallkomplexes.

In Abbildung 26 ist das ESI-MS-Spektrum für das Dimer $[\text{Li}_3(\mathbf{25})_6\text{Ni}_2]^+$ ($m/z = 1255.1$) abgebildet, welches bereits beschrieben wurde.^[22] In einem MS-MS-Experiment kann gezeigt werden, dass sich aus dem Dimer die positiv geladenen Fragmente $[\text{Li}_3(\mathbf{25})_4\text{Ni}]^+$ ($m/z = 823.2$) und $[\text{Li}(\mathbf{25})_2\text{Ni}]^+$ ($m/z = 437.2$) bilden. Für den Zinkkomplex kann neben dem Dimer zusätzlich noch die Verbindung $[\text{Li}_3(\mathbf{25})_4\text{Zn}]^+$ ($m/z = 829.2$) nachgewiesen werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann auf Grund der Hochfeldverschiebung das Dimer und ein weiterer Komplex, der nur eine geringe Hochfeldverschiebung aufweist, beobachtet werden. Somit kann durch den Wechsel der funktionellen Gruppe (Ester zu Keton) erstmalig ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht für diese Systeme nachgewiesen werden.

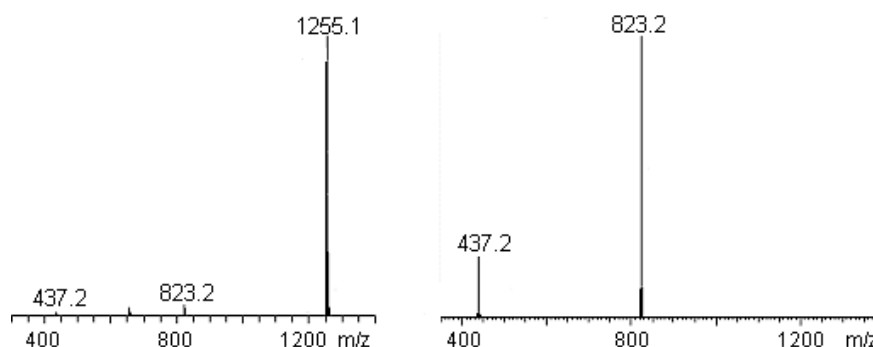


Abbildung 26: Positiv ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{25})_6\text{Ni}_2]^+$ (links) und MS-MS-Experiment (rechts) gemessen in MeOH.

Ausgehend von diesen Ergebnissen soll die Stabilität durch die Verwendung einer Aldehydgruppe weiter geschwächt werden und sich somit das Monomer-Dimer-Verhältnis erwartungsgemäß auf die Seite des Monomers verschieben.

Die Komplexierung des Liganden **31-H** mit den zweiwertigen Übergangsmetallen (Zink, Nickel, Cobalt und Mangan) wurde bei 50°C in Dimethylformamid durchgeführt. Die Auswertung der positiv ESI-MS-Spektren ergab, dass sich undefinierte Gemische bilden. Eine Variation der Lösungsmittel, der Zeit und der Temperatur führte nicht zu einem einzigen Produkt. Die Substitution des Protons in *para*-Position zur Hydroxidgruppe durch ein Chloridion führt zur Bildung des dreifach litiumverbrückten Dimers (Abbildung 27).

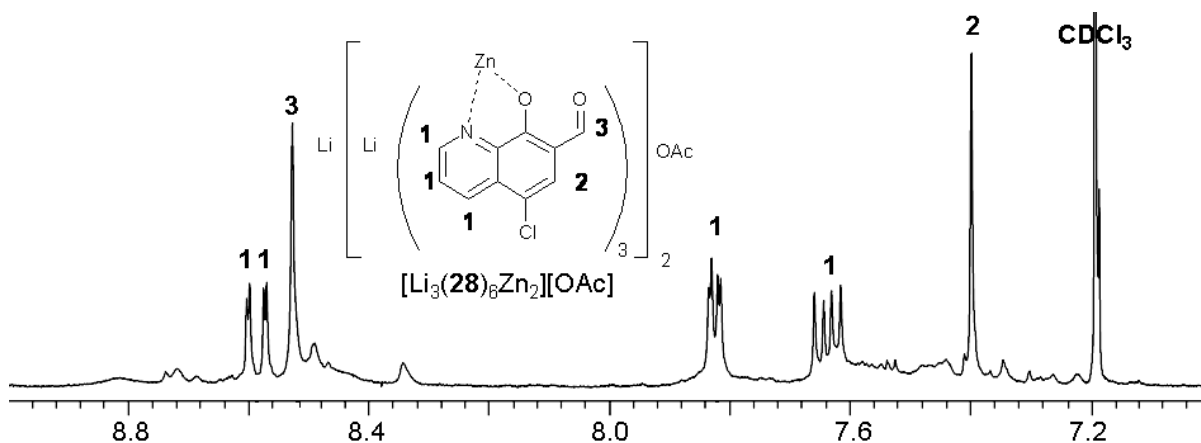


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{28})_6\text{Zn}_2]^+$ gemessen in CDCl_3 .

3.2.2.2 Heteroleptische Komplexe

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden Mischkomplexe mit den Liganden **25-H** und **28-H** in einem Verhältnis von 1:1 zur Erstellung einer dynamisch kombinatorischen Bibliothek und Untersuchung der Mischbarkeit unterschiedlicher funktioneller Gruppen durchgeführt.

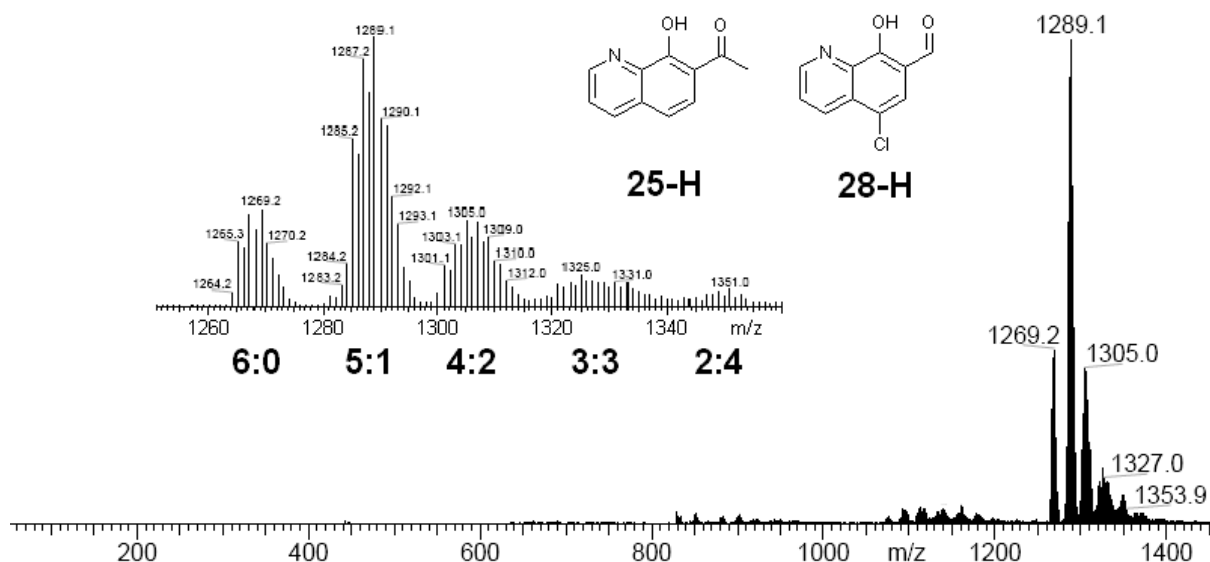


Abbildung 28: Positiv ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{25})_{6-x}(\mathbf{28})_x\text{Zn}_2]^+$ mit einer Ausschnittsvergrößerung des m/z -Bereichs von 1250 bis 1350 und der Zuordnung der Ligandenverteilung (25:28).

Die Untersuchungen erfolgten mittels ESI-MS-Messungen unter der Annahme, dass die Liganden, wie auch die 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester, ähnliche „response factors“ haben und sich somit vergleichen lassen. Der Abbildung 28 kann entnommen werden, dass die Bildung eines Mischkomplexes der allgemeinen Formel $[\text{Li}_3(\mathbf{25})_{6-x}(\mathbf{28})_x\text{Zn}_2]^+$ möglich ist. Das Maximum der relativen Intensität ist nicht bei der Ligandenverteilung von 3:3 ($m/z = 1353.9$) lokalisiert, sondern hin zur Verteilung von 5:1 ($m/z = 1289.1$) verschoben. Diese Verschiebung kann zum Einen durch die Liganden bedingt sein und zum Anderen durch einen unterschiedlichen „response factor“ sowie durch die relative Stabilität der Komplexe.

Wie bereits bei den homoleptischen Verbindungen $[\text{Li}_3(\mathbf{28})_6\text{Zn}_2]^+$ gezeigt wurde, konnte der Komplex erst durch die Einführung des Chloratoms in 5-Position erzeugt werden. Die Bildung des homoleptischen Dimers der Zusammensetzung

$[\text{Li}_3(\mathbf{25})_6\text{Zn}_2]^+$ zeigt ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht. Daher ist zu erwarten, dass die Bildung von heteroleptischen Komplexen, die einen Überschuss des Liganden **25** haben, bevorzugt sind, da diese den Komplex stabilisieren. Diese Vermutung kann durch das ESI-MS-Spektrum des heteroleptischen Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_{6-x}(\mathbf{31})_x\text{Zn}_2]^+$, welches in Abbildung 29 dargestellt ist, bekräftigt werden.

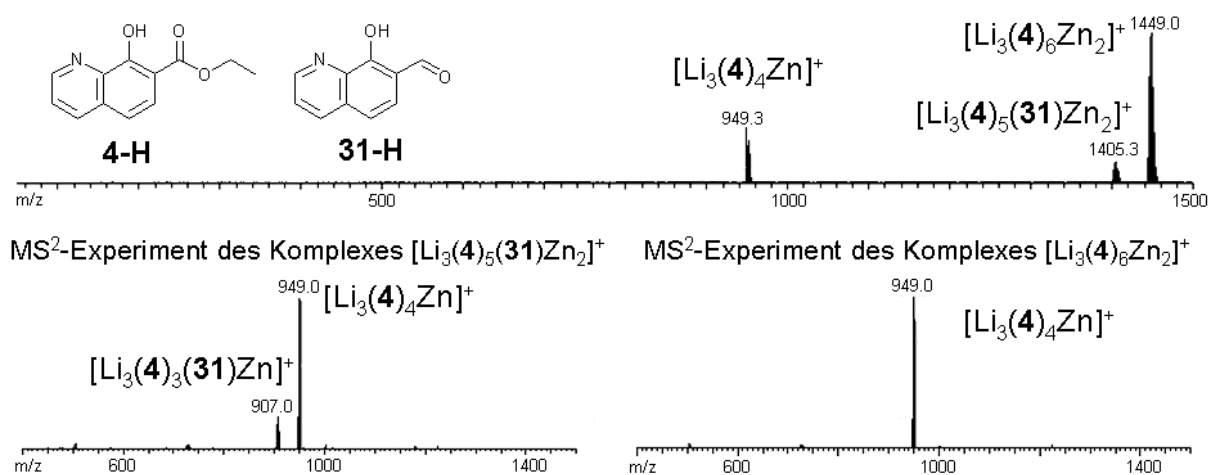


Abbildung 29: Positiv ESI-MS-Spektrum des heteroleptischen Komplexes $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_{6-x}(\mathbf{31})_x\text{Zn}_2]^+$ und MS^2 -Experimente. Links ausgehend von dem Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_5(\mathbf{31})\text{Zn}_2]^+$ ($m/z = 1405.3$) und rechts ausgehend von dem Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Zn}_2]^+$ ($m/z = 1449.0$).

Dazu wurde eine 1:1 Mischung der Liganden **4-H** und **31-H** in Gegenwart von Zinkacetat und Lithiumcarbonat in Dimethylformamid bei 50°C über Nacht gerührt. In der Gasphase ist neben dem homoleptischen Dimer $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Zn}_2]^+$ ebenfalls das Heteroleptische, bei dem ein deprotonierter Ligand **4** durch den Liganden **31** ersetzt ist, zu beobachten. In den MS^2 -Experimenten kann gezeigt werden, dass sich neben dem homoleptischen positiv geladenen Fragment $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_4\text{Zn}]^+$ auch das Fragment $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_3(\mathbf{31})\text{Zn}]^+$ bildet. Weiterhin müssen noch die neutralen Fragmente $[(\mathbf{4})_2\text{Zn}]$ und $[(\mathbf{4})(\mathbf{31})\text{Zn}]$, die im ESI-MS nicht nachgewiesen werden können, entstehen.

Bei beiden heteroleptischen, lithiumverbrückten, dinuklearen Komplexen konnte durch Variation der Zeit und der Temperatur keine signifikante Veränderung der Ligandenverteilung oder ein Rückgang weiterer Spezies erreicht werden. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes sehr lange benötigt oder bereits erreicht ist.

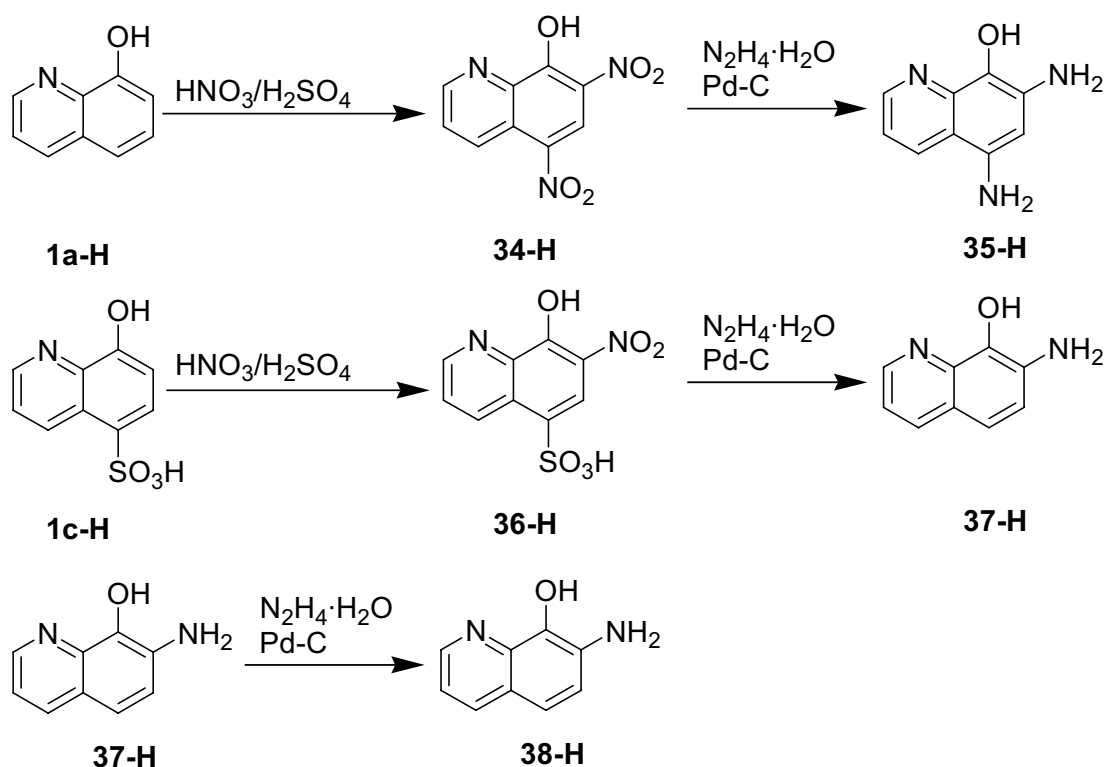
Somit kann abschließend gesagt werden, dass der Aufbau einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek, mit heteroleptischen Komplexen, die unterschiedliche funktionelle Gruppen (Ester, Keton oder Aldehyd) tragen, möglich ist. Die Mischung von Liganden, die homoleptisch keine dreifach lithiumverbrückten Dimere bilden, mit Liganden, die stabile Dimere erzeugen, führt zu heteroleptischen Komplexen.

3.3 8-Hydroxychinolin-7-aminoderivate

3.3.1 Synthese der Liganden

3.3.1.1 7-Amino-8-hydroxychinolinderivate

Nach der von *Witt* beschriebenen Methode kann die Ausgangsverbindung 7-Amino-8-hydroxychinolin **38-H** in einer dreistufigen Synthese ausgehend von **1c-H** hergestellt werden (siehe Schema 21).^[21]



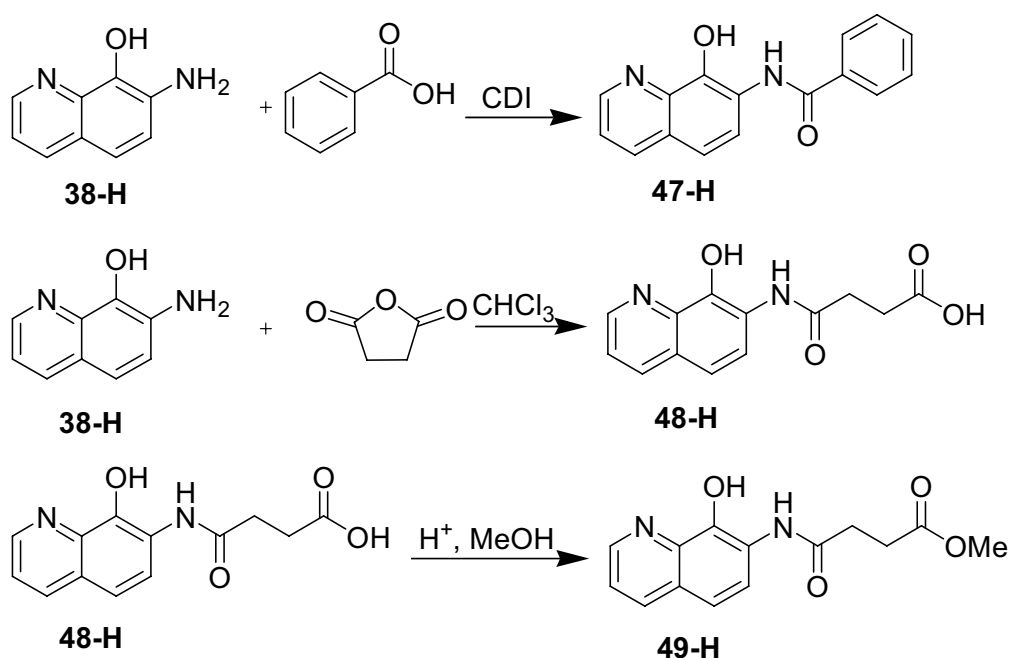
Schema 21: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von 5,7-Diamino-8-hydroxychinolin (**35-H**) ausgehend von 8-Hydroxychinolin (**1a-H**) sowie Synthese von 7-Amino-8-hydroxychinolinderivaten ausgehend 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (**1c-H**).

Dabei wird zunächst das 8-Hydroxychinolinderivat in 7-Position nitriert^[64], die Sulfonsäureschutzgruppe in 5-Position durch halbkonzentrierter Schwefelsäure entfernt und mit Hydrazin-Monohydrat in Gegenwart von Palladium auf Kohle zum Amin reduziert. Eine Nitrierung des 5-Chloro-8-hydroxychinolins (**1b-H**), anschließende palladiumkatalysierte Reduktion und Entschützung zum Amin mit Hydrazinmonohydrat bzw. unter Wasserstoffüberdruck im Autoklaven führt leider nicht zum Ziel. Durch Verwendung von zwei Äquivalenten konzentrierter Salpetersäure und anschließender palladiumkatalysierter Reduktion mit Hydrazinmonohydrat konnte das 5,7-Diamino-8-hydroxychinolin (**35-H**) hergestellt werden.

Die 7-Amino-8-hydroxychinolinderivate (**35-H** und **38-H**) stellen Ausgangsverbindungen zur Synthese interessanter Liganden dar. Die Aminfunktion kann genutzt werden, um Säuren zu kuppeln und unsymmetrische Harnstoffderivate (**39-H** - **46-H**) herzustellen (Schema 24).^[65]

3.3.1.2 8-Hydroxychinolin-7-amidderivate

Es konnten die beiden durch *Witt* beschriebenen Amide des 7-Amino-8-hydroxychinolins **47-H** und **48-H** hergestellt werden (siehe Schema 22).^[21]



Schema 22: Allgemeine Übersicht über die synthetisierten 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivate ausgehend von 7-Amino-8-hydroxychinolin (**38-H**).

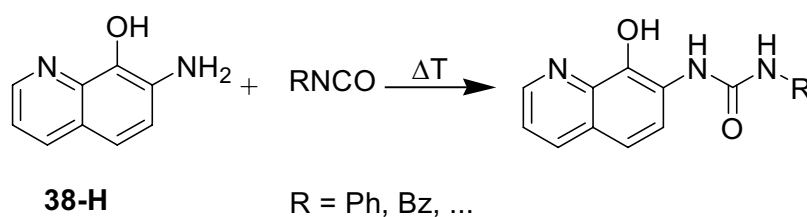
Die Ausbeute für den Liganden 3-(8-Hydroxyquinolin-7-ylcarbamoyl)propionsäure (**48-H**) konnte durch Sieden für zwölf Stunden von 46% auf 70% gesteigert werden.

Mit diesen Liganden (**48-H**) soll untersucht werden, ob eine Komplexierung auch mit weiteren zweiwertigen Metallen möglich ist.

Die endständige Carbonsäurefunktion wurde zunächst schwefelsäurekatalysiert mit Methanol verestert, um sie bei Erfolg als Verbindungsglied für die Veresterung weiterer funktionalisierter Alkoholderivate zu nutzen. Es konnte mit einer mäßigen Ausbeute von 31% der, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Ligand 3-(8-Hydroxychinolin-7-ylcarbamoyl)propionsäuremethylester (**49-H**) synthetisiert werden. Eine analoge Veresterung des Liganden **48-H** mit (3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)methanol war nicht erfolgreich, da sowohl mittels ESI-MS-Messung als auch per $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Edukte nachgewiesen werden konnten. Daher wurde der Ligand **48-H** für die Komplexierungsstudien verwendet.

3.3.1.3 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivate

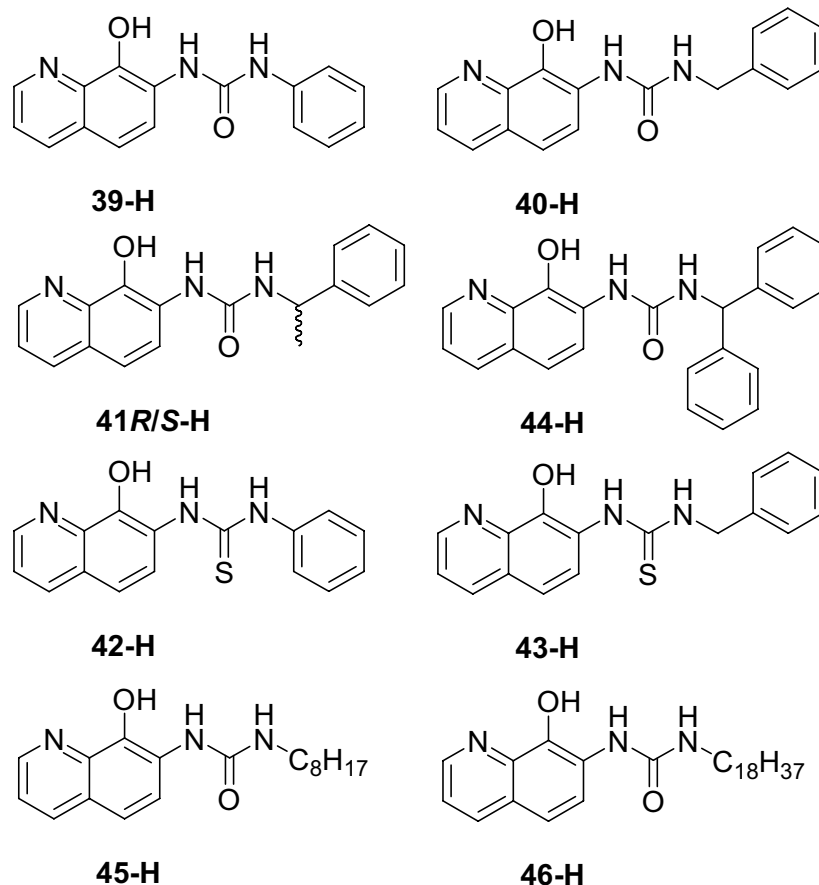
Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Synthese der unsymmetrischen Harnstoffliganden ausgehend von 7-Amino-8-hydroxychinolin (**38-H**) und den entsprechenden Isocyanaten (Schema 23).



Schema 23: Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung der unsymmetrischen Harnstoffderivate.

Die Synthese der Harnstoffliganden muss wasserfrei, in geringen Mengen an Lösungsmittel und bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, da die Ausbeuten sonst sehr gering sind. Einige der Harnstoffe (**39-H** – **41R/S-H**) fallen bereits als Feststoff aus und müssen bis auf Filtration und Trocknung nicht weiter gereinigt werden. Bei den anderen Harnstoffen wird das Lösungsmittel entfernt und anschließend können die Harnstoffe durch Extraktion rein gewonnen werden. Neben

den Harnstoffderivaten wurden Thioharnstoffe hergestellt (Schema 24). Somit wurde zum einen die Seitenkette der Harnstoffe modifiziert und zum Anderen die Harnstofffunktion an sich.



Schema 24: Allgemeine Übersicht über die synthetisierten 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivate ausgehend von 7-Amino-8-hydroxychinolin (**38-H**).

Das Problem, dass Harnstoffderivate in organischen Lösungsmitteln oft unlöslich sind, wie es bei der Synthese der 5,7-Diharnstoff-8-hydroxychinolinderivate auftrat, konnte durch Verwendung von langkettigen Alkylresten (**45-H** und **46-H**) für die 7-Harnstoff-8-Hydroxychinolinderivate vermieden werden. Die Phenyl- und Benzylderivat-haltigen Harnstoffe sind in polaren organischen Lösungsmitteln löslich.

Harnstoffhaltige Liganden führen durch eine Komplexierung mit zweiwertigen Metallsalzen zu neutralen Komplexen.

3.3.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivaten

Bei den 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylesterliganden konnte durch Zugabe von zweiwertigen Metallsalzen und Lithiumkationen ein dreifach lithiumverbrücktes Dimer hergestellt werden. Durch die Verwendung von 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivaten können andersartige, erstmalig durch *Witt* beschriebene, Dimere synthetisiert werden. Wie in der Abbildung 30 dargestellt, fungiert hierbei nur ein weiteres Zentralatom als Templat, um die beiden Monomerhälften, ebenfalls in einem hierarchischen Prozess, zu koordinieren und es entstehen neutrale Helicate.^[66]

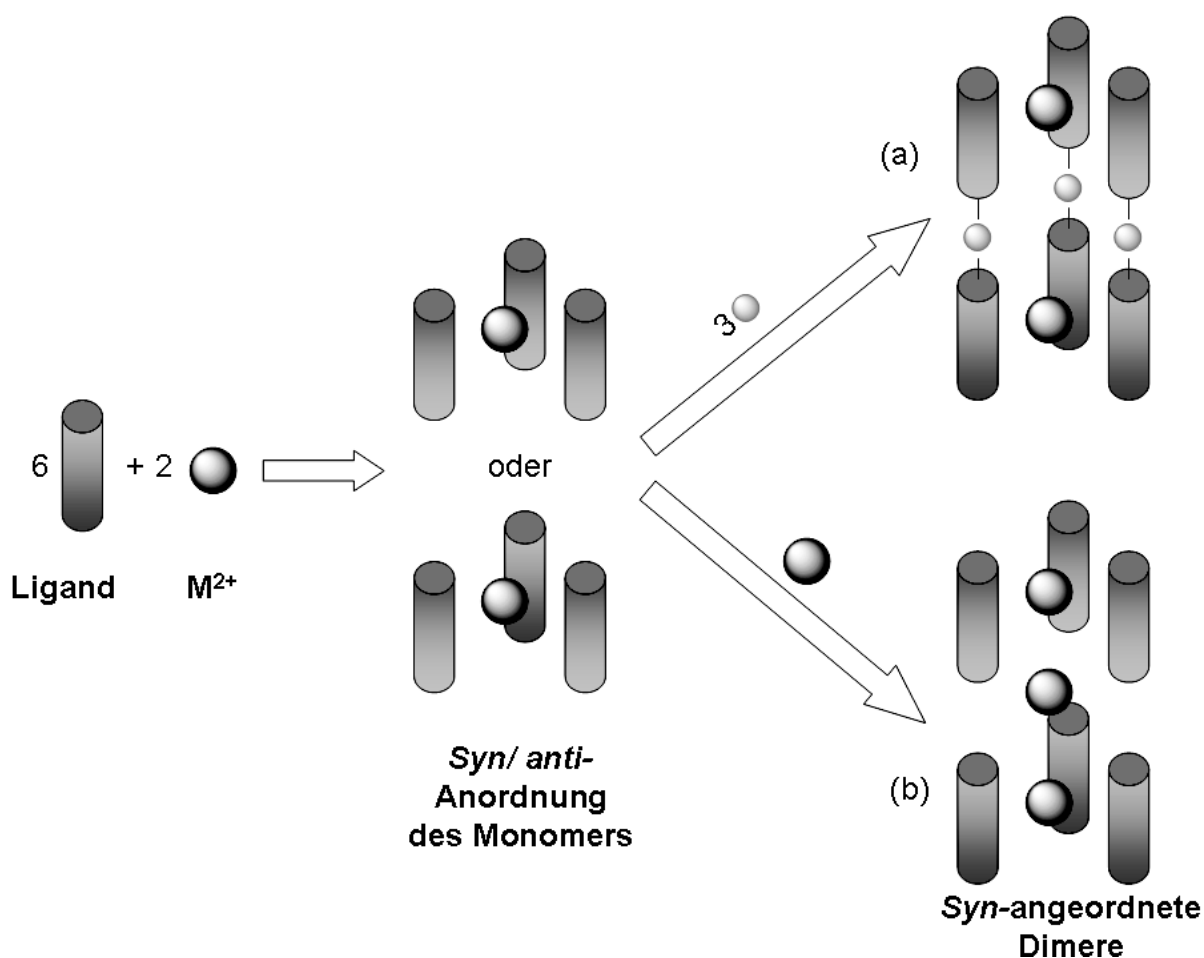


Abbildung 30: Schematische Darstellung des hierarchischen Selbstorganisationsprozesses zum Aufbau von helicat-artigen Komplexen mittels Lithiumkationen (a) bzw. zweiwertigen Metallen (b).

Witt konnte u. a. einen trinuklearen Zinkkomplex mit chiralen Harnstoffliganden herstellen, der in der Molekülstruktur (Abbildung 31) dargestellt ist. Der Aufbau des Helicats erfolgt durch Bildung eines Tris(8-hydroxychinolinat)zinkkomplexes, der in der 7-Position Amid- oder Harnstoffeinheiten trägt. Die Monomereinheit kann in einer

syn- oder *anti*-Anordnung vorliegen. Zwei *syn*-Monomereinheiten können in einem weiteren Selbstorganisationsprozess mittels eines dritten Zinkkations über die Sauerstoffatome des 8-Hydroxychinolinrings die helicale, trinukleare Struktur, wie in Abbildung 30 gezeigt, ausbilden. Die so erhaltenen dreikernigen Helicate haben eine ungewöhnliche Struktur, die jedoch durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der NH-Funktion der Harnstoffeinheit und dem Sauerstoff des Phenolrings stabilisiert wird. Diese Verbindungen können sogar in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform über eine längere Zeit (mehrere Wochen) gelagert werden, ohne dass es zur Zersetzung des Komplexes kommt.

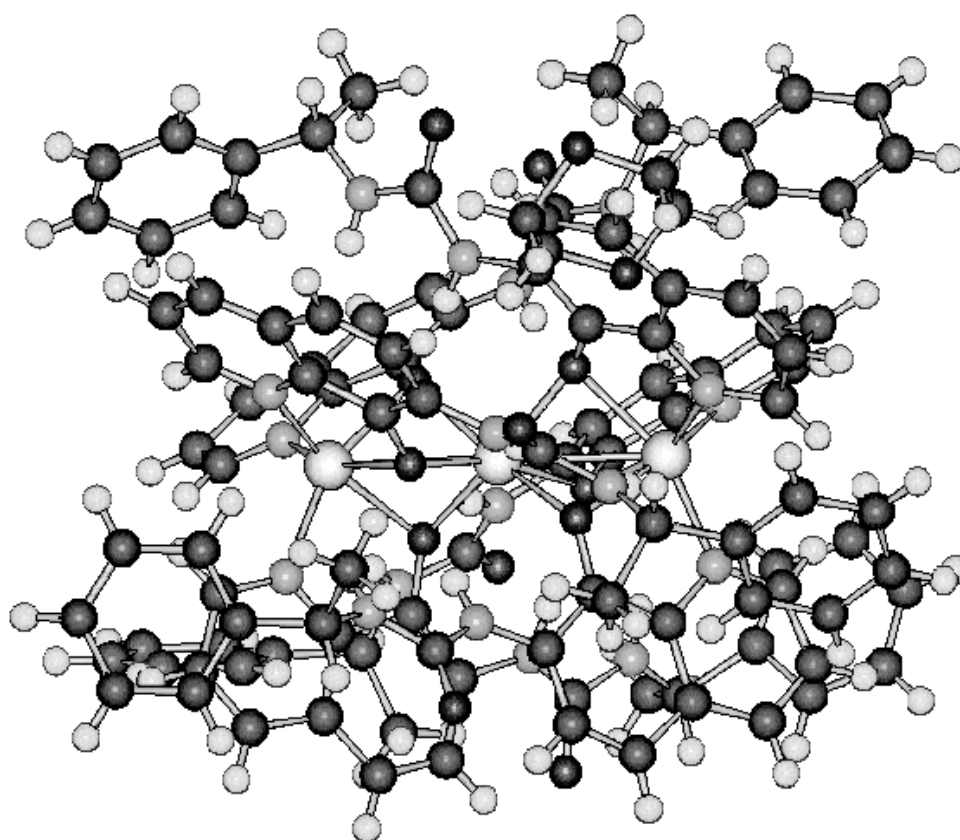


Abbildung 31: Molekülstruktur des Komplexes $[(41S)_6Zn_3]$ nach Witt in der Seitenansicht.^[21]

Heinicke hat 2005 ein trinukleares nickelhaltiges Phosphinophenolat und Junk, Lam sowie Das haben heteronukleare trinukleare Systeme beschrieben, die teilweise in Abbildung 32 gezeigt sind.^[67]

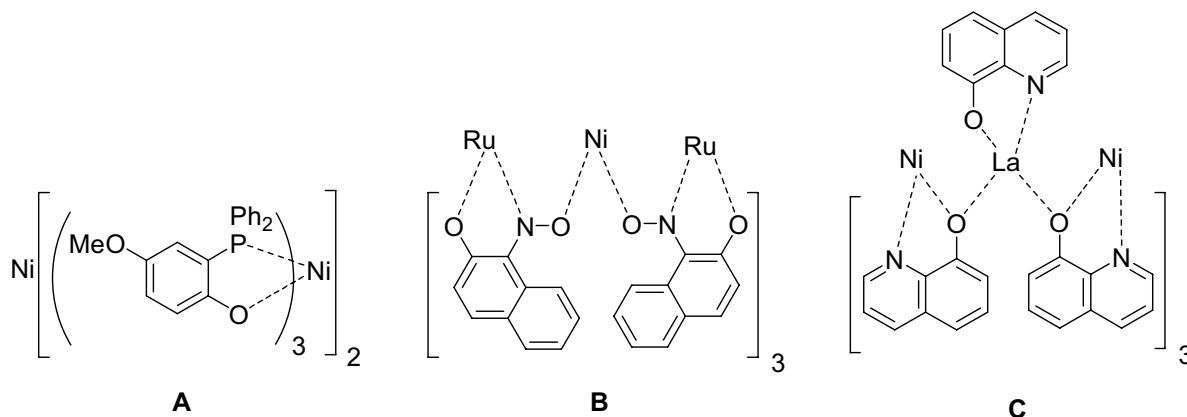


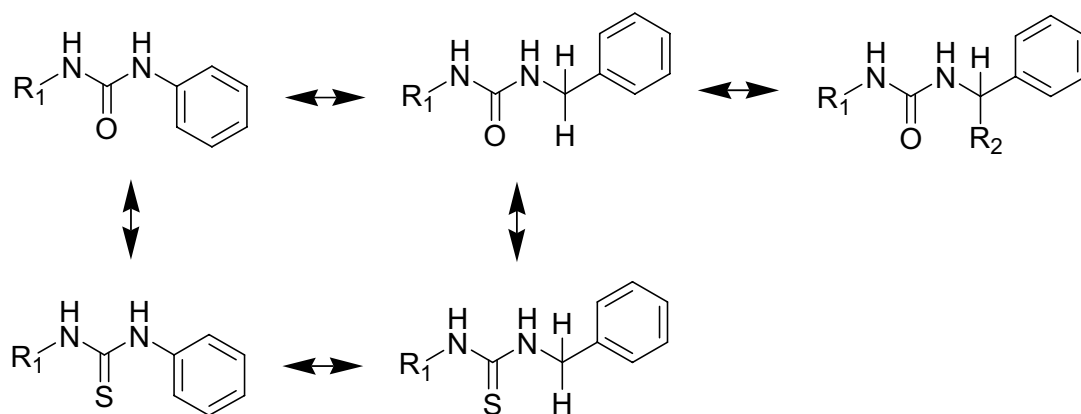
Abbildung 32: Beispiele von hierarchisch aufgebauten helicat-artigen trinuklearen Komplexen - (A) homonuklear, (B/C) heteronuklear.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden zum Einen die Reste der Harnstoff- und Amidgruppe sowie die Harnstoffgruppe und zum Anderen die Metalle (homo- und heteronuklear) variiert.

Die Synthese der trinuklearen Helicate ausgehend von dem Liganden **48-H** war nicht erfolgreich, da sich stets nur Monomereinheiten gebildet haben. Dies kann durch die deprotonierte Carboxylgruppe bedingt sein, da diese ebenfalls in der Lage ist, Metalle zu binden. Die Verwendung des Methylesters (**49-H**) brachte keine hinreichende Verbesserung. Bei der Verwendung von *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-benzoesäureamid (**47-H**) und *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-tetradecansäureamid konnte die Bildung der Dimere durch Verwendung von weiteren zweiwertigen Metallen (z. B. Co²⁺) gezeigt werden. Somit ist die Bildung der trinuklearen Helicate nicht ausschließlich auf Zink(II)-Komplexe limitiert.

Durch die synthetisierten unsymmetrischen Harnstoff-haltigen Liganden war die Möglichkeit gegeben, eine Reihenuntersuchung der entstandenen Komplexe durchzuführen und durch die Verwendung von verschiedenen zweiwertigen Metallen untereinander zu vergleichen.

Mit dem Wechsel der Gruppen am Harnstoff von Phenyl über Benzyl, Methylbenzyl zu Phenylbenzyl (siehe Schema 25) konnten die Auswirkungen stetig steigenden sterischen Anspruchs der Reste bei der Komplexbildung systematisch untersucht und zusätzlich ein Chiralitätszentrum am Liganden (*R*- und *S*-Isomere) eingeführt werden.



$R_1 = 8\text{-Hydroxychinolin-7-yl}$

$R_2 = \text{Me bzw. Ph}$

Schema 25: Unsymmetrische Harnstoffliganden bei denen innerhalb einer Spalte die Harnstofffunktion durch eine Thioharnstofffunktion ersetzt und innerhalb einer Reihe die Position der Phenylgruppe und der Substituenten variiert wird.

Die erfolgreiche Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivaten konnte mit anderen zweiwertigen Metallen (Ni, Co und Mn) ebenfalls durchgeführt werden. Die Ergebnisse der ESI-MS-Untersuchungen sind in der Tabelle 4 aufgeführt, wobei die Verbindungen mit chiralen Resten gesondert besprochen werden.

Ligand Metall	39-H (Phenylrest)	40-H (Benzylrest)	45-H (Octylrest)
Ni(II)	1961.7 [Li(39) ₆ Ni ₃ CCl ₃] ⁺	1927.3 [(40) ₆ Ni ₃ -H] ⁻	2060.4 [(45) ₆ Ni ₃ -H] ⁻
Mn(II)	1855.4 [Na(39) ₆ Mn ₃] ⁺	1918.7 [(40) ₆ Mn ₃ -H] ⁻	nicht hergestellt
Co(II)	1844.0 [(39) ₆ Co ^{III} Co ^{II}] ₂ ⁺	1929.5 [(40) ₆ Co ₃ -H] ⁻	nicht hergestellt

Tabelle 4: Massen der einfach geladenen trinuklearen helicat-artigen Komplexe aus den positiv bzw. negativ gemessenen ESI-MS-Spektren.

In einer systematischen Untersuchung soll geklärt werden, welchen Einfluss die Reste der Harnstoffgruppe auf die Bildung des helicat-artigen trinuklearen Komplex hat. Dazu wurde eine Methyleneinheit zwischen der Phenylgruppe und der Harnstofffunktion eingeführt. Diese zeigte keine Änderung in der Bildung des Dimers. Daher wurde der sterische Anspruch durch Austausch eines Protons der Methylengruppe durch eine Methylgruppe gesteigert (Schema 25). All diese

Komplexe konnten mit Ni(II)-, Co(II)- und Mn(II)-Ionen (Tabelle 4) und zusätzlich für den Liganden **41S-H** mit Cu(II) (Abbildung 33) hergestellt werden. Die Komplexe $[(\mathbf{41S})_6M_3]$ wurden in Zusammenarbeit mit *Engesser* mittels ESI-FT-ICR-MS gemessen. Ferner konnten sie als Einzige dieser Klasse kristallisiert und somit im Festkörper charakterisiert werden. Bei der Substitution der Methylgruppe durch eine Phenylgruppe wurden ausschließlich undefinierte Strukturen anstelle der Komplexe nachgewiesen. Vermutlich behindern sich die Phenylbenzylgruppen der verschiedenen Monomerhälften bei der Dimerisierung. Die Verwendung von Octylresten führt für Nickel(II) zu der gewünschten trinuklearen helicat-artigen Struktur. Der Austausch der Harnstoffeinheit durch eine Thioharnstoffgruppe führte bei allen Liganden, unabhängig vom verwendeten Metall, zu undefinierten Strukturen.

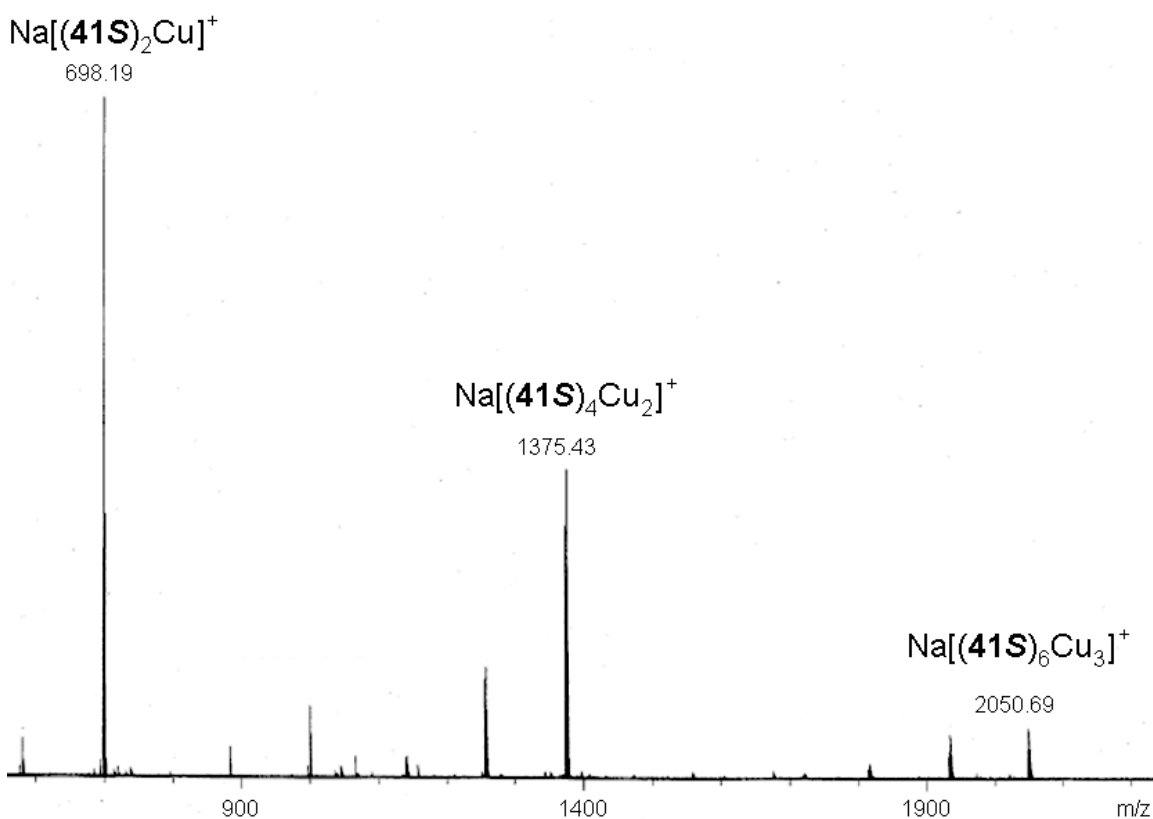


Abbildung 33: positiv ESI-MS-Spektrum des Komplexes $[(\mathbf{41S})_6\text{Cu}_3]^+$ gemessen in Methanol.

Somit kann gezeigt werden, dass die beschriebene ungewöhnliche Struktur des trinuklearen helicat-artigen Dimers der Amide und Harnstoffe nicht nur auf Zink(II)-Komplexe beschränkt ist, sondern durch weitere zweiwertige Metalle der Nebengruppe erzeugt werden kann. Im Gegensatz zu den 8-Hydroxychinolin-

7-carbonsäureestern zeigt die Änderung des Restes auf Grund des sterischen Anspruchs einen Einfluss auf den hierarchischen Aufbau. Durch Variation des Lösungsmittels, der Reaktionszeit und der Temperatur können diese undefinierten Strukturen nicht in das gewünschte Dimer überführt werden.

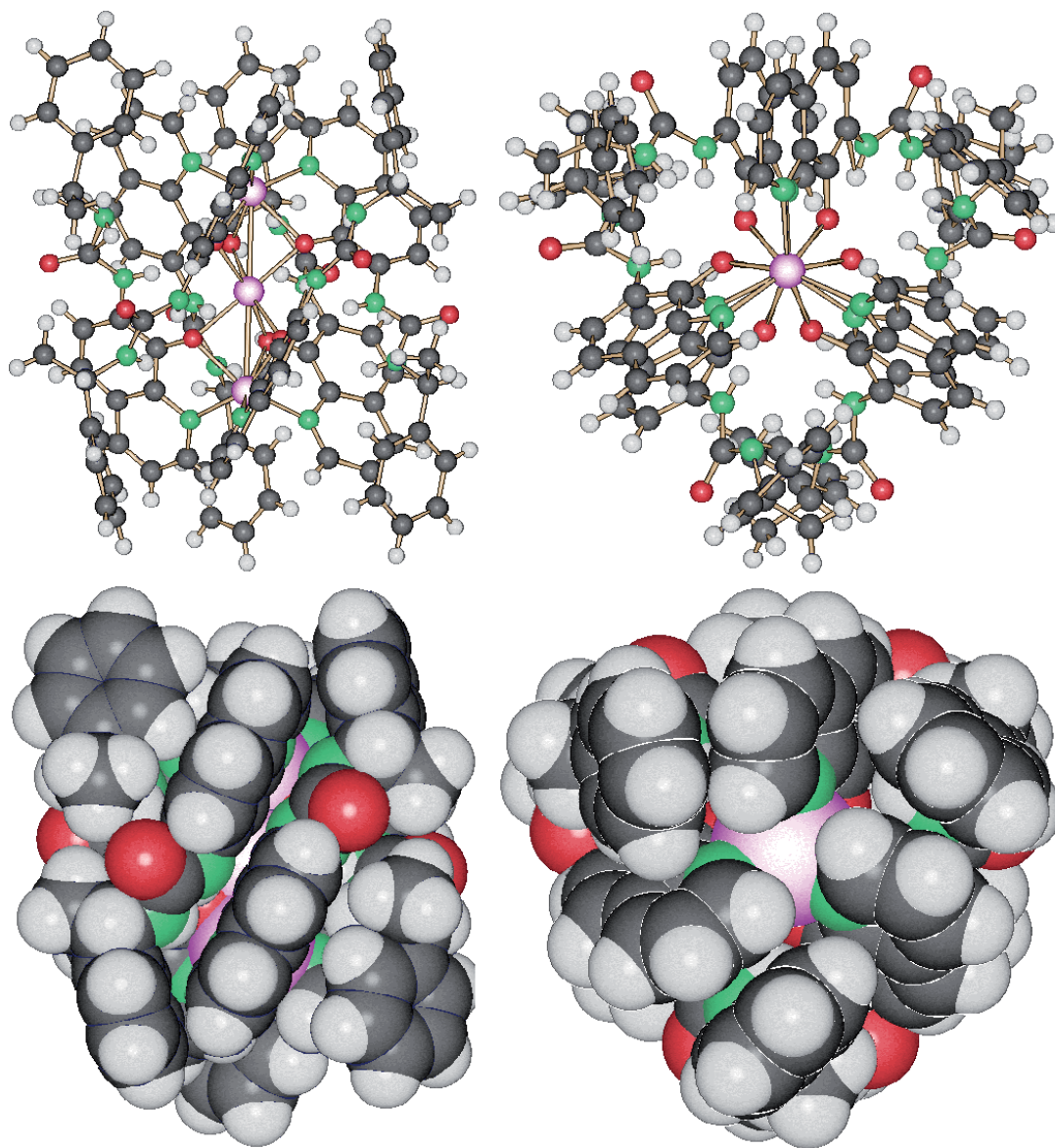


Abbildung 34: Molekülstrukturen des Komplexes $[(41S)_6Mn_3]$. Links ist die Seitenansicht auf die Mn-Mn-Achse und rechts die Aufsicht entlang der Mn-Mn-Achse jeweils in zwei unterschiedlichen Darstellungsformen (Kugel-Stab-Modell sowie Raumfüllung) gezeigt.

Die Molekülstruktur $[(41S)_6Zn_3]$ (gezeigt in der Abbildung 31) zeigt, dass die Zinkionen nahezu linear angeordnet sind und dass der Zink-Zink-Abstand weniger als 3 Å beträgt. Da eine Variation der Metalle möglich ist und von den Komplexen

$[(41S)_6Mn_3]$ und $[(41S)_6Co_3]$ ebenfalls Molekülstrukturen erhalten werden konnten (vgl. Abbildung 35), wurden diese Helicate für weitere Untersuchungen verwendet.

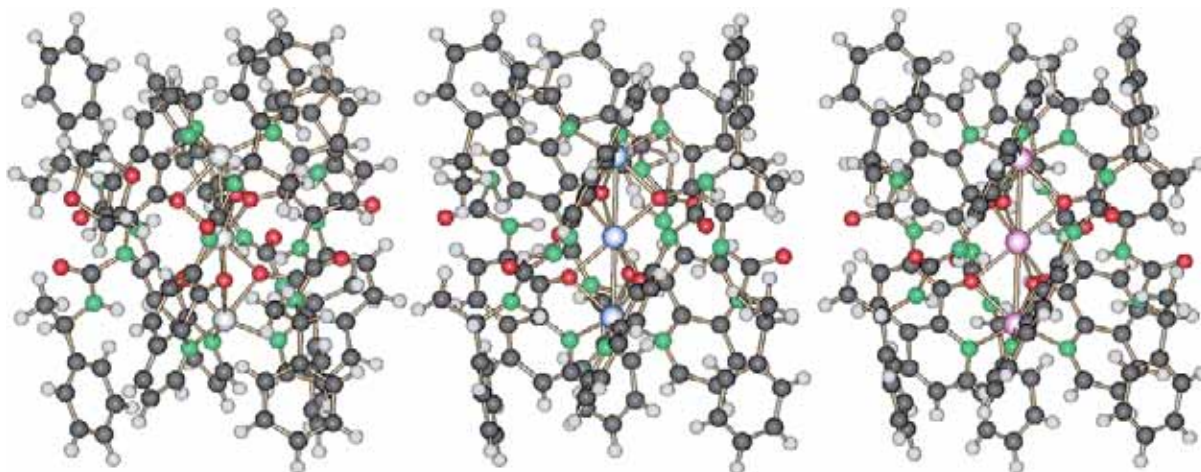


Abbildung 35: Molekülstrukturen der Komplexe $[(41S)_6Zn_3]$, $[(41S)_6Co_3]$ und $[(41S)_6Mn_3]$ in der Seitenansicht.

Der Abbildung 34 ist zu entnehmen, dass die Kationen pseudo-oktaedrisch durch die 8-Hydroxychinolinliganden und durch die Sauerstoffatome des Phenolrings koordiniert sind. Wie in Abbildung 35 gezeigt, sind die trinuklearen Komplexe auf den ersten Blick sehr ähnlich zeigen bei näherer Betrachtung jedoch Unterschiede. In beiden Molekülstrukturen betragen die Metall-Metall-Abstände, wie aus der Zinkstruktur bekannt, weniger als 3 Å (siehe Tabelle 5).

	$[(41S)_6Zn_3]$	$[(41S)_6Co_3]$	$[(41S)_6Mn_3]$
M-M-Abstand [Å]	2.885, 2.878	2.818, 2.817	2.950, 2.955
M-M-M-Winkel [°]	179.36	179.84	179.93
N-M-Abstand [Å]	2.034-2.096	2.057-2.113	2.184-2.198
O-M _{term} -Abstand [Å]	2.139-2.180	2.086-2.139	2.217-2.246
O-M _{zent} -Abstand [Å]	2.055-2.131	2.098-2.131	2.164-2.190
M-O-M-Winkel [°]	83.78-86.53	83.18-84.01	83.98-84.72

Tabelle 5: Übersicht ausgewählter Bindungsabstände und -winkel der trinuklearen Komplexe $[(41S)_6Zn_3]$, $[(41S)_6Co_3]$ und $[(41S)_6Mn_3]$.

Die Mn-Mn-Abstände haben mit rund 2.95 Å den größten Abstand, da die Entfernung der Zinkatome rund 0.07 Å und die der Cobaltatome rund 0.13 Å geringer sind. Alle M-M-M-Bindungswinkel betragen nahezu 180° und sind somit angenähert linear. Die Stickstoff-Metall-Abstände sind ebenfalls sehr ähnlich, jedoch unterscheiden sie sich ebenfalls mit ca. 0.14 Å und nehmen von Zn>Co>Mn zu. Die Sauerstoff-Metall-Abstände unterscheiden sich in Bezug auf das betrachtete Metall. Die Bindungen zum Zentralmetall sind stets kürzer als die zu den beiden terminalen Metallen. Die längsten Bindungsabstände sind hier für den manganhaltigen Komplex zu beobachten und nehmen über Zink zu Cobalt ab. Die Sauerstoff-Metall-Bindungswinkel sind bei allen Komplexen mit rund 84° sehr ähnlich.

Weiterhin ist aus der Abbildung 35 zu entnehmen, dass die sechs Liganden sich auf Grund der Chiralitätsinformation des Liganden in einer enantiomerenreinen rechtsgängigen Helix um die Metallionen anordnen. Die Liganden sind alternierend (up-down) angeordnet und der Komplex weist eine Δ -Konfiguration auf.^[68] Auf Grund der Verwendung von enantiomerenreinen Liganden konnten von den ebenfalls enantiomerenreinen Komplexe CD-Spektren gemessen werden. Die Messungen der Komplexe erfolgten in Dioxan und die des Liganden abweichend in Methanol infolge einer geringen Löslichkeit in Dioxan. Exemplarisch ist die Abbildung 36 für alle Spektren der Komplexe abgebildet, da sich alle Messungen sehr ähneln und auf eine gleiche Stereochemie in Lösung schließen lassen.

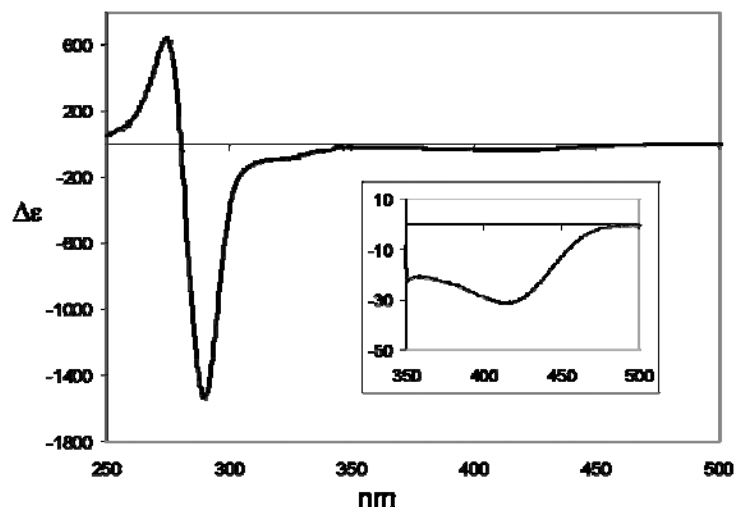


Abbildung 36: CD-Spektrum des Komplexes $[(41S)_6Mn_3]$ mit einer Ausschnittsvergrößerung des Bereichs von 350-500 nm.

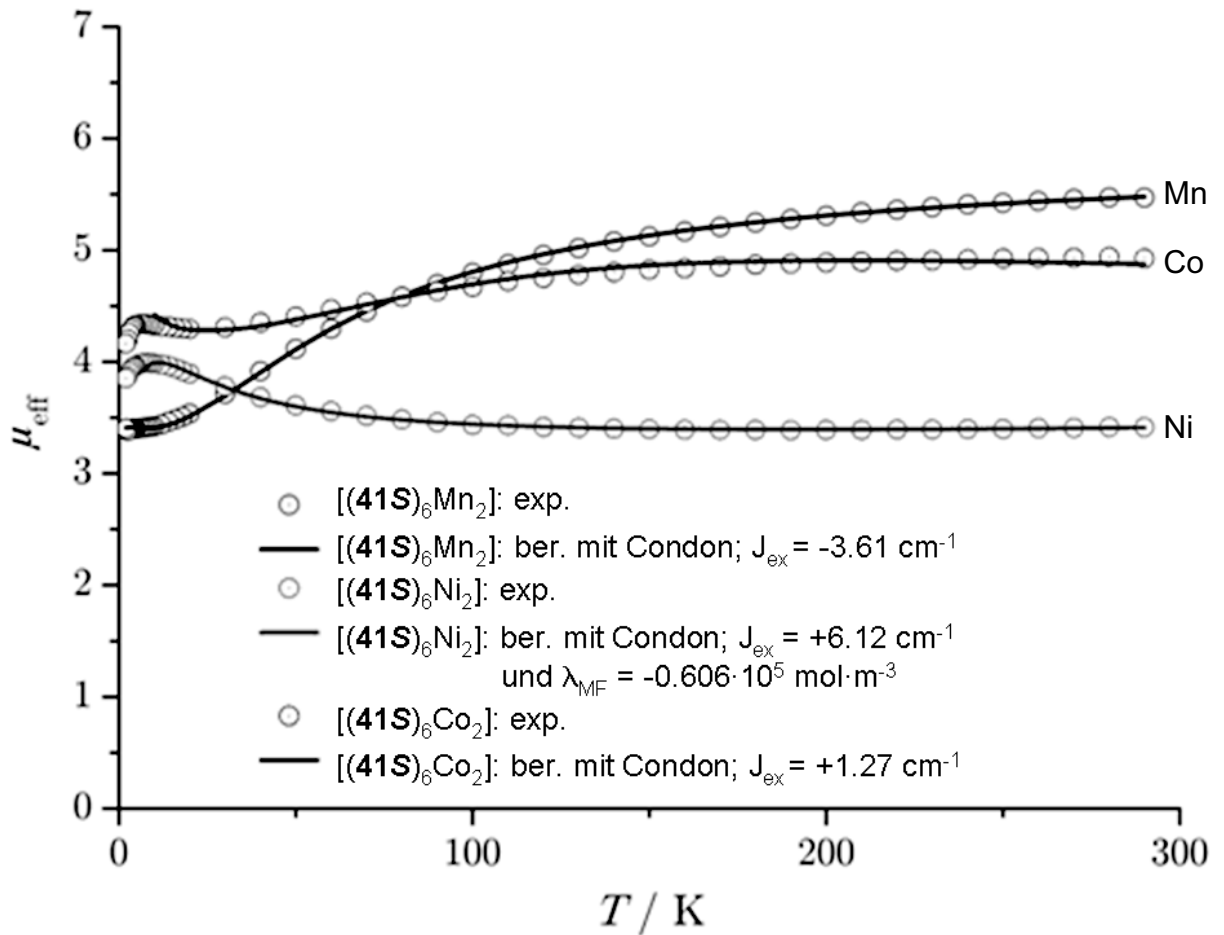


Abbildung 38: μ_{eff} -T-Diagramm der $[(L)_6M_3]$ -Komplexe mit $M = \text{Mn}^{2+}$, Ni^{2+} und Co^{2+} bei $B_0 = 0,1 \text{ T}$.^[70]

Die Bildung eines heteronuklearen Komplexes, wie *Junk* es für 8-Hydroxychinolin-komplexe gezeigt hat (Abbildung 32 C), konnte ausgehend von dem Liganden **(41R-H)** und Umsetzung mit zwei- und dreiwertigen Metallen nicht durchgeführt werden.^[67] Der Aufbau einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek ausgehend von den Liganden **41R-H** und **45-H** war ebenfalls nicht erfolgreich, da die Mischkomplexe im ESI-MS-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden konnten.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der harnstoffhaltigen Zinkkomplex auf weitere zweiwertige Metalle übertragbar sind. Die röntgenographische Untersuchung zeigt, dass das Bindungsmotiv in allen Molekülstrukturen erhalten bleibt und das aus den magnetochemischen Untersuchungen für $\text{Mn}(\text{II})$ eine ferromagnetische bzw. für $\text{Ni}(\text{II})$ und $\text{Co}(\text{II})$ eine antiferromagnetische Kupplung beobachtet wird.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester und 8-Hydroxychinolin-7-harnstoff-derivaten Komplexe mit verschiedenen zweiwertigen Metallen aufzubauen und das Monomer-Dimer-Gleichgewicht zu untersuchen.

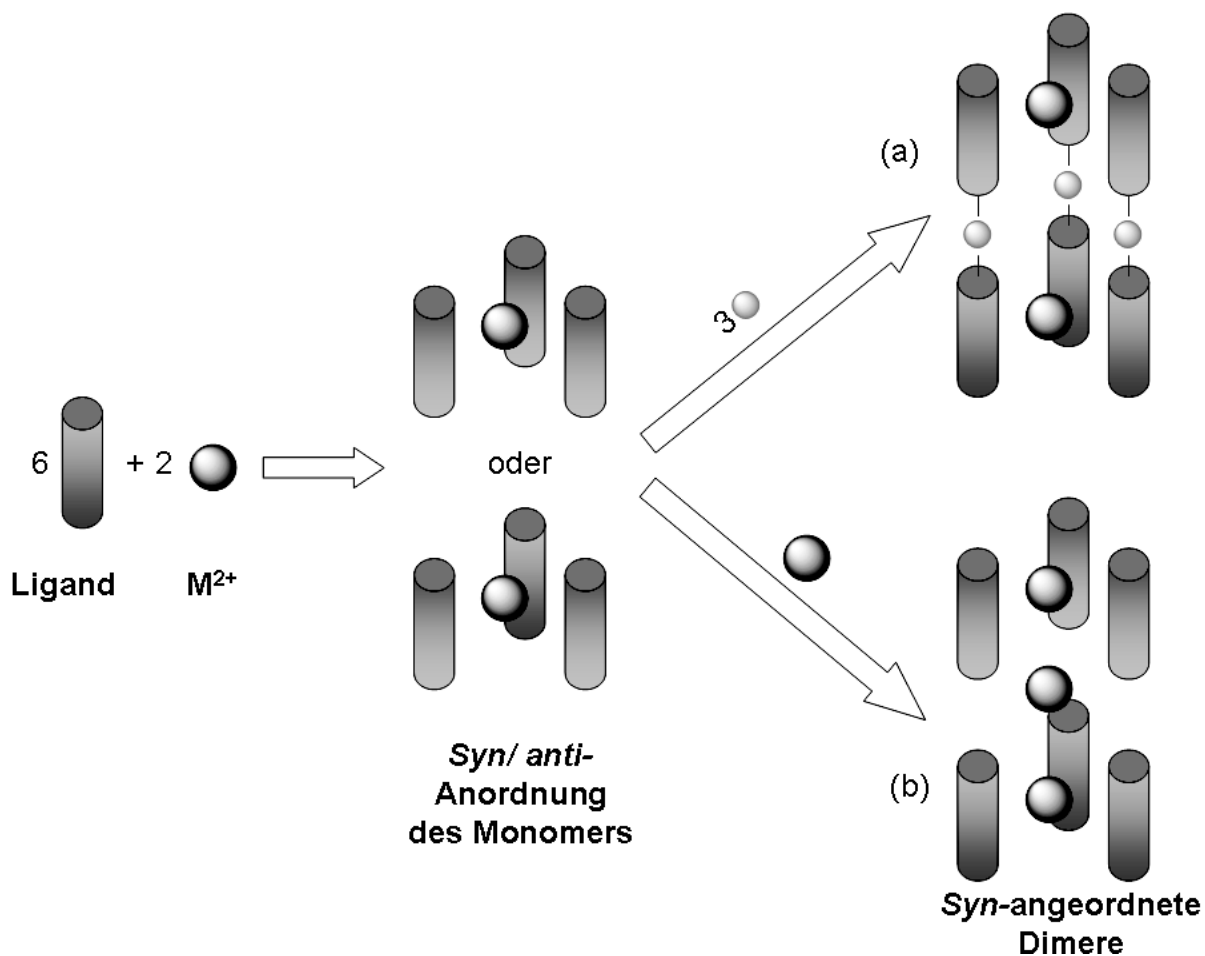


Abbildung 39: Schematische Darstellung des hierarchischen Selbstorganisationsprozesses zum Aufbau von helix-artigen Komplexen mittels Lithiumkationen (a) bzw. zweiwertigen Metallen (b).

Im Laufe der Untersuchungen konnten folgende neue Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Die Veresterung der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure war in guten Ausbeuten erfolgreich. Dadurch konnten Liganden mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen, sterischem Anspruch, Chiralitätszentrum und funktionellen Gruppen erhalten

werden. Die Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureisopropylester konnte durch Verwendung von katalytischen Mengen (0.1 – 3 mol%) eines zweiwertigen Palladiumsalzes in Gegenwart von konz. Schwefelsäure realisiert werden.

2. Die Komplexierung der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester mit zweiwertigen Übergangsmetallsalzen (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} und Mn^{2+}) führte in Gegenwart von Lithiumcarbonat zu den gewünschten dinuklearen dreisträngigen lithiumverbrückten helicat-artigen Komplexen. Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht dieser Komplexe war in allen Fällen zur Seite des Dimers verschoben.
3. Durch Kristallisation verschiedener Komplexe mit unterschiedlichen Metallen konnte eine Reihe hierarchisch aufgebauter Verbindungen strukturell charakterisiert werden. Man beobachtete, dass jeweils die Verbindung der allgemeinen Formel $[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{M}_2]^+$ kristallisiert. Der Wechsel der Metalle als auch der Alkylgruppen haben somit keinen wesentlichen Einfluss auf das Strukturmotiv.
4. Der erstmalige Aufbau einer dynamisch-kombinatorischen Bibliothek mit 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylestern konnte durch die Bildung von Mischkomplexen aus zwei verschiedenen Liganden in Gegenwart von zweiwertigen Metallsalzen und Lithiumcarbonat realisiert werden. In zeitabhängigen ESI-MS-Untersuchungen konnte belegt werden, dass der hierarchische Aufbau der Komplexe sich von dem mit Brenzkatechinliganden unterscheidet. Es konnte ein direkter Ligandenaustausch beobachtet werden, der gegenüber der Dissoziation des Dimers in zwei Monomereinheiten energetisch bevorzugt ist.
5. Eine Molekülstruktur im Festkörper, die aus einer Mischung von $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_{6-x}(\mathbf{5})_x\text{Zn}_2]^+$ in der Form $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_3(\mathbf{5})_3\text{Zn}_2]^+$ kristallisiert ist, konnte erhalten und untersucht werden. Die Struktur zeigt ein Ligandenverhältnis von 3:3, bei dem die Liganden im Verhältnis 2:1 bzw. 1:2 in den Monomereinheiten verteilt sind.
6. Der Wechsel von den zweiwertigen Übergangsmetallen zum Erdalkalimetall Magnesium führte im Fall von 8-Hydroxychinolinliganden erstmals zu einem

Monomer-Dimer-Gleichgewicht. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen konnten mehrere Spezies beobachtet werden, die in einem Gleichgewicht vorliegen. ESI-MS-Messungen zeigen ausschließlich das Dimer nachgewiesen, welches in MS-MS-Experimenten fragmentiert wurde. Somit konnte der Zerfallsweg aufgeklärt werden.

7. Die Synthese der Liganden 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon (**25-H**), 5-Chlor-8-hydroxychinolin-7-carbaldehyd (**28-H**) und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehyd (**31-H**) war erfolgreich. Durch die Komplexierung der Liganden **25-H** und **28-H** mit zweiwertigen Metallen konnten die gewünschten dimeren Verbindungen dargestellt werden.
8. Die erfolgreiche Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureamiden konnte geführt werden. Der Aufbau des dreifach lithiumverbrückten helicatenartigen Komplexes, ausgehend von sekundären Aminen ist im Gegensatz zu den primären Aminen möglich. Die Komplexierung des Liganden [(8-Hydroxychinolin-7-yl)carbonyl]-1-aza-18-krone-6 (**24-H**) erfolgt erst durch die Zugabe von Alkalimetallen (K^+ , Rb^+ , Cs^+), da vermutlich die Bindung der Lithiumionen an die 1-Aza-18-Krone-6 als Konkurrenzreaktion zur Dimerisierung unterdrückt werden muß.
9. Die Komplexierung von Harnstoffhaltigen 8-Hydroxychinolinderivaten mit zweiwertigen Übergangsmetallen führte zur Bildung von neutralen, trinuklearen helicatenartigen Komplexen, bei denen die Verbrückung durch ein drittes Metallatom stattfindet. Mit der Einführung von Thioharnstoffen bzw. einer Phenylbenzylgruppe konnte die Bildung des helicatenartigen Komplexes nicht mehr realisiert werden.
10. Die Übertragung der bekannten Ergebnisse des Zink-haltigen Komplexes auf weitere zweiwertige Übergangsmetalle (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+}) war möglich. Ein Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen zeigt, dass alle enantiomerenreinen Komplexe mit dem Liganden **41S** eine ähnliche Struktur aufweisen. Diese unterscheidet sich lediglich minimal in ihren Bindungswinkeln und -längen. Röntgenstrukturanalyse und CD-Spektroskopie belegen eine

Δ -Konfiguration. Die Liganden sind bezogen auf das Zentralmetall in einer up-down-Anordnung angeordnet.

11. Magnetochemische Untersuchungen der Komplexe $[(\mathbf{41S})_6M_3]$ wurden in Zusammenarbeit mit *Kögerler* durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen für die Komplexe mit Co^{2+} ($S = 5/2$) und Mn^{2+} ($S = 3/2$) ferromagnetische Kupplung und der Nickel-Komplex ($S = 1$) antiferromagnetisches Verhalten.

In dieser Arbeit konnten hydrophile und hydrophobe 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester und unsymmetrische 8-Hydroxychinolin-7-harnstoffderivate hergestellt werden. Diese wurden erfolgreich als Liganden für die hierarchische Selbstorganisation von metallverbrückten, dreisträngigen, helicat-artigen Komplexen genutzt. Diese Verbindungen wurden intensiv untersucht (Aufbau und Zerfallswege, Bildung dynamisch-kombinatorischer Bibliotheken und magnetochemische Eigenschaften).

5. Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien, Messtechniken und allgemeine Arbeitsmethoden

5.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die eingesetzten Chemikalien wurden bei langer Lagerzeit destillativ gereinigt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden von Wasserspuren und sonstigen Verunreinigungen befreit und entsprechend den Vorschriften gelagert.^[71]

5.1.2 Messtechnik

5.1.2.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Avatar der Firma Nicolet bzw. FT-IR-Spektrometer Spektrum 100 der Firma Perkin Elmer (Methode: ATR) aufgenommen. Die Proben wurden üblicherweise in wasserfreiem Kaliumbromid als Tablette gemessen. Abweichungen werden gesondert angegeben. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von $4500\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und ausgewertet.^[72]

5.1.2.2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Varian Inova 400 und Mercury 300 NMR-Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ der Signale bezieht sich auf Tetramethylsilan als interner Standard. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde die chemische Verschiebung δ in parts per million (ppm), die Kopplungskonstante J in Hertz [Hz], sowie die durch Integration erhaltene relative Protonenzahl angegeben. Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, okt = Oktett, m = Multipllett.

Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt gemessen und die chemische Verschiebung δ wird in parts per million (ppm) angegeben. Mit Hilfe von 135° - und 90° -DEPT-Messungen wurde der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome zugeordnet.^[72]

5.1.2.3 Massenspektrometrie

Positiv ESI FT-ICR Massenspektrometrie, RWTH Aachen University

Die aufgenommenen Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT-90, MAT-95 bzw. LTQ Orbitrap XL der Firma ThermoFisher Scientific gemessen.

Positiv ESI FT-ICR Massenspektrometrie in Kooperation mit Sascha S. Zhu (Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph A. Schalley) und Dr. Marianne Engesser, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Für die MS- und Tandem-MS-Messungen wurde der APEX IV 7.0 Tesla Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) der Firma Bruker Daltonik GmbH verwendet. Das Gerät verfügt über eine Apollo Elektrospray-Ionisationsquelle mit einer 70° außeraxialen Spraynadel. Im Allgemeinen werden die Proben, die in Tetrahydrofuran oder einer 1:1-Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol mit einer Konzentration von 100 µmol/l gelöst sind, mittels einer Cole-Parmers Instruments (Series 74900) Kapillarpumpe bei Flussraten von etwa 2 - 5 µl/min in die Ionenquelle hineingesprüht. Der Iontentransfer in die erste der drei Differentialpumpen erfolgt durch eine Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und Nickel-Beschichtungen an beiden Enden. Die Anzahl der Scans beträgt 16 bis 64.^[72]

5.1.2.4 Elementaranalyse

Bei den Elementaranalysen wurde jeweils der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt bestimmt. Die Angabe erfolgt in Massenprozent. Die Messungen wurden mit einem Elementar Vario EL der Firma Heraeus durchgeführt.

5.1.2.5 UV-Vis-Spektroskopie

Zur Messung der UV-Vis-Spektren wurde das Spektrometer CAPY 3E der Firma Variant verwendet.^[72]

5.1.2.6 Magnetometrie

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität kristalliner Proben erfolgte durch SQUID-Magnetometrie (MPMS-5XL, Quantum Design) im Temperaturbereich von

2.0 – 300.0 K und Magnetfeldern mit $B_0 = 0,1$ T. Der diamagnetische Korrekturbeitrag der Metallionen ($M = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+}) und Liganden berechnete sich zu $\chi_m^{\text{dia}}(\text{Me}) = -125 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.^[70]

5.1.2.7 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi Melting Point B-540 bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.1.3 Chromatographie

5.1.3.1 Dünnschichtchromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten der Firma Merck mit Fluoreszenzindikator (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet. Die Detektion erfolgte durch die Farbe der Substanz bzw. ultraviolettes Licht der Wellenlänge 254 nm.

5.1.3.2 Säulenchromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde nach dem Prinzip der Flash-Chromatographie mit Kieselgel 60, Korngröße 40-63 μm der Firma Merck durchgeführt. Die jeweils verwendeten Eluentengemische sind angegeben.

Präparative Säulenchromatographie der Zink- und Nickelkomplexe wurde mit einer Sephadexsäule LH20 mit Methanol als Eluent durchgeführt.

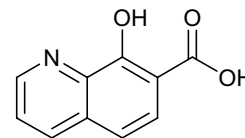
5.1.4 Allgemeine Arbeitsmethoden

Liganden und weitere Vorstufen wurden im Grammmaßstab hergestellt. Ansätze für Komplexe wurden im Milligrammmaßstab durchgeführt. Dazu wurden die Mengen jeweils auf 50 mg des eingesetzten Komplexes berechnet.

5.2 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurederivate

5.2.1 Synthese der Liganden

5.2.1.1 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (2-H)



Variante A: In Methanol werden 47.8 mmol (1.4 Äquiv.) Natrium vollständig gelöst und nach Zugabe von 34.4 mmol (1.0 Äquiv.)

8-Hydroxychinolin (**1a-H**) 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter reduziertem Druck getrocknet. Das entstandene Natriumchinolinat wird fein gemörsert und im Autoklaven bei 60 bar in einer Kohlendioxid-Atmosphäre für 4 Tage auf 180 °C erhitzt. Anschließend wird der Feststoff in wenig Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff **2-H** wird abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingeeengt.

Variante B: Ein Gemisch aus 0.22 mol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin (**1a-H**) und 0.22 mol (1.0 Äquiv.) Kaliumhydroxid werden in 100 mL Toluol unter starkem Rühren am Wasserabscheider erhitzt bis die theoretische Menge an Wasser entfernt ist. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und durch 100 mL trockenes Dimethylformamid ersetzt. Die Lösung wird unter Rückfluss erhitzt und trockenes Kohlendioxid eingeleitet. Nach zwei Stunden wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend der Gasstrom unterbrochen und 250 mL Wasser werden zugegeben. Unlösliche Bestandteile werden durch Filtration entfernt und die Lösung wird mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4-5 eingestellt. Der dabei entstehende Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, aus Isopropanol umkristallisiert und anschließend unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 65 % (Variante A) und 72% (Variante B) eines hellgelben Feststoffes.

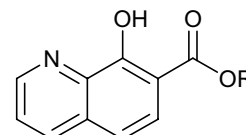
Schmelzpunkt: > 250°C.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆, a5121328): δ = 8.94 (dd, J = 1.5/4.7 Hz, 1H), 8.63 (dd, J = 1.5/8.4 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.83 (dd, J = 4.7/8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆, a6010406): δ = 171.4 (C), 146.9 (C), 141.7 (CH), 140.3 (C), 137.0 (CH), 132.6 (C), 128.1 (CH), 124.3 (CH), 114.7 (CH), 112.1 (C).

5.2.1.2 Herstellung der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurealkylester (3 – 20-H)

Variante A: 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) werden in Methanol, Ethanol, *n*-Propanol bzw. (S)-2-Methylbutanol vollständig gelöst und mit 50 ml



konz. Schwefelsäure versetzt und für 24 Stunden auf 75°C (bei Methanol unter Rückfluss) erhitzt. Anschließend wird der Großteil des Alkohols destillativ entfernt und der Destillationsrückstand zur 5-fachen Menge Eiswasser gegeben. Die Mischung wird mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Das Produkt **3-H**, **4-H**, **5-H** bzw. **13-H** wird mit Ether extrahiert und unter reduziertem Druck zur Trockne eingeeengt. Die Verbindungen werden, wenn nötig, säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Variante B: Zu den Bedingungen der Variante A werden für die Synthese des Esters **14-H** und **15-H** zusätzlich 0,3 - 3 mol% eines zweiwertigen Palladium-Salzes (Pd(OAc)₂ oder PdCl₂) zugegeben und nach der Beendigung des Erhitzens abfiltriert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Variante A.

Variante C: 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) *n*-Alkylbromid und 26.4 mmol (10.0 Äquiv.) Triethylamin werden zu 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) gegeben. Als Lösungsmittel wird Dimethylformamid verwendet. Die Lösung wird über Nacht bei 100°C gerührt. Anschließend wird das Dimethylformamid unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt. Nach mehrfacher Extraktion der wässrigen Lösung mit Dichlormethan werden die vereinigten Phasen unter reduziertem Druck getrocknet und bei Bedarf mit Chloroform säulenchromatographisch gereinigt. Dadurch konnten die Ester **6 – 12-H** sowie **16 – 18-H** synthetisiert werden.

Variante D: Zu 0.71 mmol (1.0 Äquiv.) 3-Butin-1-ol bzw. 2-Propin-1-ol werden jeweils 0.79 mmol (1.1 Äquiv.) 15%iger *n*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) in 10 mL trockenem Tetrahydrofuran langsam bei 0°C zugegeben. In 5 mL trockenem Tetrahydrofuran werden 0.87 mmol (1.2 Äquiv.) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid gelöst,

zur ersten Lösung langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Von dem erhaltenen 3-Butinyl-4-toluolsulfonsäure (**51**) bzw. 2-Propin-4-toluolsulfonsäure (**50**) werden 1.0 Äquiv. in Dimethylformamid zusammen mit 1.0 Äquiv. 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (**2-H**) gelöst und mit 10.0 Äquiv. Triethylamin versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei 100°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, mit Wasser versetzt und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Extraktionsmittels unter reduziertem Druck werden als Produkt die Ester **19-H** und **20-H** erhalten.

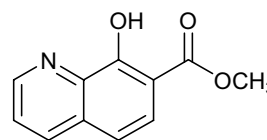
5.2.1.2.1 Variante A: Säurekatalysierte Veresterung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäuremethylester (**3-H**)

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₃OD, a6071739): δ = 8.76

(dd, *J* = 1.7/4.2 Hz, 1H), 8.21 (dd, *J* = 1.7/8.2 Hz, 1H), 7.79 (d, *J*

= 8.8 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 4.2/8.2 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H).



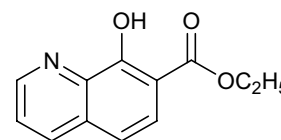
8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureethylester (**4-H**)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a8111265): δ = 11.9 (s

br, 1H), 8.91 (dd, *J* = 1.5/4.2 Hz, 1H), 8.12 (dd, *J* = 1.5/8.2 Hz,

1H), 7.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 4.2/8.2 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H),

4.41 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.39 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).



8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure-*n*-propylester (**5-H**)

Ausbeute: 421 mg (69%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 66°C.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7052822): δ = 11.76

(br s, 1H), 8.87 (dd, *J* = 1.5/4.2 Hz, 1H), 7.99 (dd, *J* = 1.5/8.4 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 8.8

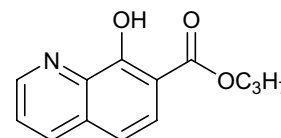
Hz, 1H), 7.40 (dd, *J* = 4.2/8.4 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 4.31 (t, *J* = 6.9 Hz,

2H), 1.73 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 0.79 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a7052822): δ = 169.2 (C), 157.9 (C), 148.0

(CH), 136.7 (C), 136.6 (CH), 131.2 (C), 124.9 (CH), 123.0 (CH), 116.8 (CH), 109.0

(C), 66.4 (CH₂), 20.9 (CH₂), 9.4 (CH₃).



IR-Spektrum: $\nu = 2967, 1665, 1628, 1566, 1456, 1392, 1311, 1284, 1244, 1197, 1161, 1094, 1044, 962, 909, 797, 756, 714, 616, 580, 543, 487 \text{ cm}^{-1}$.

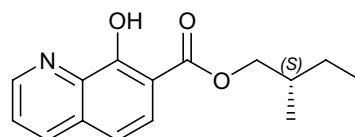
MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 231 [M]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: $C_{13}H_{13}NO_3 \cdot H_2O$: C: 62.64 H: 6.07 N: 5.62 gef.: C: 61.96 H: 5.85 N: 5.30

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure-(S)-2-methylbutylester (13-H)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , a6032830): $\delta = 12.00$

(br s, 1H), 8.99 (dd, $J = 1.4/4.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.12 (dd, $J = 1.4/8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.90 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.53 (dd, $J = 4.1/8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.28 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 4.33 (m, 1H), 4.24 (m, 1H), 1.93 (m, 1H), 1.32 (m, 2H), 1.06 (m, 3H), 0.99 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H).

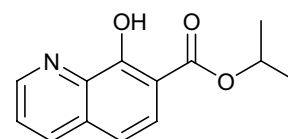


5.2.1.2 Variante B: Pd-katalysierte Veresterung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure-isopropylester (14-H)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , a7032104): $\delta = 8.91$

(dd, $J = 1.6/4.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.04 (dd, $J = 1.6/8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.81 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.45 (dd, $J = 4.1/8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.19 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H), 5.3 (sept, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 1H), 1.39 (d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 6H).

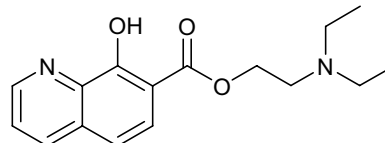


8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurediethylaminoethylester (15-H)

Ausbeute: 275 mg (36%) eines dunkelroten Sirups.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , a7030744): $\delta =$

8.91 (br s, 1H), 8.07 (dd, $J = 1.8/8.4 \text{ Hz}$, 1H), 8.03 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.41 (dd, $J = 4.4/8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.18 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 4.03 (m, 2H), 3.25 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 4H), 3.17 (m, 2H), 1.28 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 6H).



$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CDCl_3 , a7030807): $\delta = 175.2 \text{ (C)}, 159.7 \text{ (C)}, 148.6 \text{ (CH)}, 140.2 \text{ (C)}, 135.9 \text{ (CH)}, 131.6 \text{ (C)}, 127.8 \text{ (CH)}, 122.4 \text{ (CH)}, 115.7 \text{ (CH)}, 115.0 \text{ (C)}, 56.5 \text{ (CH}_2\text{)}, 55.4 \text{ (CH}_2\text{)}, 47.8 \text{ (CH}_2\text{)}, 8.5 \text{ (CH}_3\text{)}.$

IR-Spektrum: $\nu = 3301, 2988, 2666, 2485, 1604, 1501, 1453, 1355, 1275, 1089, 934, 829, 795, 730, 616, 540 \text{ cm}^{-1}$.

Positiv-ESI-MS: $m/z = 312 [M + \text{Na}^+], 327 [M + \text{K}^+]$ (korrekte Isotopenpattern).

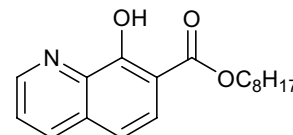
Elementaranalyse: ber. für: $C_{16}H_{20}N_2O_3 \cdot 2.5H_2O$: C: 57.64 H: 7.56 N: 8.40. gef.: C: 57.28 H: 7.63 N: 8.34.

5.2.1.2.3 Variante C: Basische Veresterung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureoctylester (6-H)

Ausbeute: 572 mg (72%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 53°C.



1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$, a7061432): δ = 8.87 (dd, J = 1.5/4.2 Hz, 1H), 8.00 (dd, J = 1.5/8.4 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.40 (dd, J = 4.2/8.4 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.31 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.72 (quin, J = 6.9 Hz, 2H), 1.37 (quin, J = 6.9 Hz, 2H), 1.23 (m, 8H), 0.79 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$, a7061432): δ = 170.4 (C), 159.9 (C), 149.5 (CH), 139.5 (C), 135.7 (CH), 132.2 (C), 125.3 (CH), 123.7 (CH), 117.5 (CH), 109.4 (C), 65.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 28.6 (CH_2), 26.0 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

IR-Spektrum: ν = 3954, 3921, 3890, 3852, 3747, 3245, 3085, 2925, 2853, 1663, 1625, 1563, 1500, 1456, 1406, 1364, 1313, 1282, 1238, 1192, 1160, 1096, 974, 839, 788, 718, 621, 541, 491 cm^{-1} .

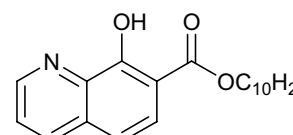
MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 301 $[M]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: $C_{18}H_{23}NO_3 \cdot 0.5H_2O$: C: 69.65 H: 7.79 N: 4.51 gef.: C: 69.48 H: 7.89 N: 4.66.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäuredecylester (7-H)

Ausbeute: 651 mg (75%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 55°C.



1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$, a7071220): δ = 8.95 (dd, J = 1.7/4.4 Hz, 1H), 8.07 (dd, J = 1.7/8.4 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 4.4/8.4 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.39 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.80 (quin, J = 6.9 Hz, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.25 (m, 12H), 0.85 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$, a7071220): δ = 170.4 (C), 160.0 (C), 149.6 (CH), 139.6 (C), 135.7 (CH), 132.2 (C), 125.4 (CH), 123.7 (CH), 117.5 (CH), 109.4

(C), 65.9 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.2 (4CH₂), 28.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR-Spektrum: $\nu = 2958, 2923, 2851, 1728, 1664, 1626, 1565, 1500, 1456, 1408, 1364, 1313, 1282, 1237, 1192, 1161, 1127, 1097, 969, 841, 788, 719, 624 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 329 [M]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: C₂₀H₂₇NO₃·¹/₃H₂O: C: 71.61 H: 8.31 N: 4.18 gef.: C: 71.49 H: 8.56 N: 3.94.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureundecylester (8-H)

Ausbeute: 652 mg (72%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 67°C.

R_f-Wert: 0.125 (CHCl₃).

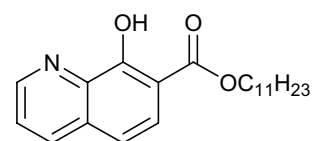
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7012983): $\delta = 11.94$ (br s, 1H), 8.91 (dd, $J = 1.6/4.2$ Hz, 1H), 8.03 (dd, $J = 1.6/8.4$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J = 4.2/8.4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.35 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.76 (quin, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.20 (m, 14H), 0.81 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, a7020212): $\delta = 170.4$ (C), 160.1 (C), 149.6 (CH), 139.7 (C), 135.6 (CH), 132.2 (C), 125.4 (CH), 123.7 (CH), 117.5 (CH), 109.4 (C), 66.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 29.6 (5 CH₂), 28.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 22.8 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR-Spektrum: $\nu = 3480, 3446, 2922, 2849, 1663, 1565, 1501, 1457, 1366 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 343 [M]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: C₂₁H₂₉NO₃: C: 73.44 H: 8.51 N: 4.08 gef.: C: 73.34 H: 8.95 N: 4.06.



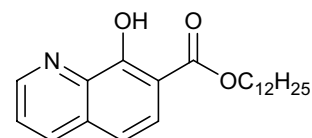
8-Hydroxychinolin-7-carbonsäuredodecylester (9-H)

Ausbeute: 735 mg (78%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 72°C.

R_f-Wert: 0.225 (CHCl₃).

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7020581): $\delta = 11.92$ (br s, 1H), 8.87 (dd, $J = 1.4/4.2$ Hz, 1H), 7.98 (dd, $J = 1.4/8.2$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 4.2/8.2$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 4.32 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.73 (quin, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.35 (m, 2H), 1.17 (m, 16H), 0.79 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).



^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , a7020581): $\delta = 170.4$ (C), 160.1 (C), 149.6 (CH), 139.7 (C), 135.6 (CH), 132.2 (C), 125.3 (CH), 123.7 (CH), 117.5 (CH), 109.4 (C), 65.8 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.4 (6CH_2), 28.5 (CH_2), 26.0 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

IR-Spektrum: $\nu = 3648, 3504, 2923, 2850, 1665, 1562, 1501, 1456, 1378, 788 \text{ cm}^{-1}$.

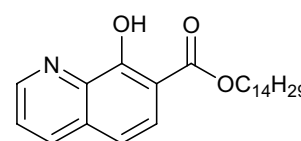
MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 357 [\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_3$: C: 73.91 H: 8.74 N: 3.92 gef.: C: 73.36 H: 8.58 N: 3.83.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäuretetradecylester (10-H)

Ausbeute: 701 mg (69%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 69°C .



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , a7061498): $\delta = 8.90$ (dd, $J = 1.6/4.2$ Hz, 1H), 8.03 (dd, $J = 1.6/8.4$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 4.2/8.4$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.34 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.77 (quin, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.18 (m, 20H), 0.80 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , a7061498): $\delta = 170.5$ (C), 160.1 (C), 149.7 (CH), 139.7 (C), 135.7 (CH), 132.3 (C), 125.4 (CH), 123.8 (CH), 117.6 (CH), 109.5 (C), 65.9 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.4 (8CH_2), 28.5 (CH_2), 26.0 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

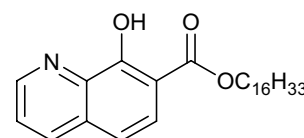
IR-Spektrum: $\nu = 2921, 2849, 1663, 1626, 1501, 1456, 1408, 1362, 1313, 1281, 1236, 1192, 1161, 1096, 972, 841, 786, 719 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 385 [\text{M}]^+$.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurehexadecylester (11-H)

Ausbeute: 927 mg (85%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 78°C .



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , a7061449): $\delta = 8.91$ (dd, $J = 1.7/4.1$ Hz, 1H), 8.02 (dd, $J = 1.7/8.3$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 4.1/8.3$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 4.34 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.77 (quin, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.18 (m, 22H), 0.80 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , a7061449): $\delta = 169.2$ (C), 158.8 (C), 148.4 (CH), 138.4 (C), 134.6 (CH), 131.1 (C), 124.2 (CH), 122.6 (CH), 116.4 (CH),

108.2 (C), 64.7 (CH₂), 30.9 (CH₂), 28.7 (10CH₂), 27.5 (CH₂), 24.8 (CH₂), 21.7 (CH₂), 13.1 (CH₃).

IR-Spektrum: ν = 2961, 2921, 2850, 1734, 1664, 1625, 1455, 1405, 1381, 1313, 1260, 1236, 1194, 1161, 1096, 1024, 798, 720 cm⁻¹.

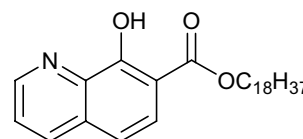
MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 413 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₂₆H₃₉NO₃·0.75HBr: C: 65.84 H: 8.45 N: 2.95 gef.: C: 65.96 H: 7.95 N: 3.14.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureoctadecylester (12-H)

Ausbeute: 547 mg (47%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 85°C.



¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, a7071221): δ = 8.88 (dd, J = 1.7/4.3 Hz, 1H), 7.99 (dd, J = 1.7/8.2 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 4.3/8.2 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.33 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.74 (quin, J = 6.9 Hz, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.20 (m, 28H), 0.80 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, a7071220): δ = 169.2 (C), 158.9 (C), 148.4 (CH), 138.5 (C), 134.4 (CH), 131.0 (C), 124.2 (CH), 122.5 (CH), 116.3 (CH), 108.2 (C), 64.8 (CH₂), 30.9 (CH₂), 28.2 (12CH₂), 27.5 (CH₂), 24.9 (CH₂), 21.6 (CH₂), 13.0 (CH₃).

IR-Spektrum: ν = 2960, 2920, 2848, 1663, 1624, 1563, 1499, 1453, 1407, 1382, 1360, 1313, 1282, 1259, 1233, 1192, 1160, 1096, 1022, 790, 719, 623, 487 cm⁻¹.

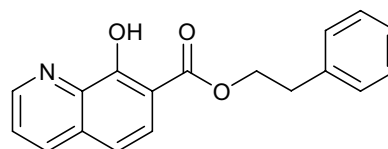
MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 441 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₂₈H₄₃NO₃·0.5HBr: C: 69.76 H: 9.09 N: 2.91 gef.: C: 69.98 H: 9.21 N: 3.01.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurephenylethylester (16-H)

Ausbeute: 402 mg (52%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 75°C.



¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, b7032810): δ = 11.75 (br s, 1H), 8.91 (dd, J = 1.6/4.2 Hz, 1H), 8.03 (dd, J = 1.6/8.5 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.44 (dd, J = 4.2/8.5 Hz, 1H), 7.22 (m, 5H), 7.18 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.55 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.07 (t, J = 6.9 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, b7032810): δ = 170.2 (C), 160.0 (C), 149.7 (CH), 139.6 (C), 137.3 (C), 135.8 (CH), 132.3 (C), 128.9 (CH - doppelte Intensität),

128.6 (CH - doppelte Intensität), 126.7 (CH), 125.3 (CH), 123.8 (CH), 117.6 (CH), 109.3 (C), 66.2 (CH₂), 35.2 (CH₂).

IR-Spektrum: $\nu = 3023, 2963, 2929, 1667, 1567, 1496, 1455, 1391, 1309, 1241, 1195, 1159, 1093, 1045, 987, 826, 789, 755, 698, 572, 494 \text{ cm}^{-1}$.

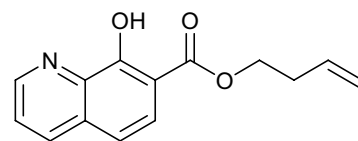
MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 293 [M]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₈H₁₅NO₃·¹/₃H₂O: C: 72.23 H: 5.28 N: 4.68 gef.: C: 72.42 H: 5.56 N: 4.69.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäurebutenylester (17-H)

Ausbeute: 263 mg (41%) eines rötlichen Sirups.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7021609): $\delta =$



8.92 (dd, $J = 1.5/4.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.06 (dd, $J = 1.5/8.3 \text{ Hz}$, 1H), $\delta = 7.81$ (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.45 (dd, $J = 4.2/8.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.21 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H), 5.82 (m, 1H) 5.10 (m, 2H), $\delta = 4.40$ (m, 2H) 2.52 (m, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a7021609): $\delta = 169.3$ (C), 159.1 (C), 148.8 (CH), 138.8 (C), 134.7 (CH), 132.5 (CH), 131.3 (C), 124.4 (CH), 122.8 (CH), 116.8 (CH), 116.6 (CH₂), 108.3 (C), 63.6 (CH₂), 31.9 (CH₂).

IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu = 3414, 3059, 2916, 2842, 1664, 1499, 1457, 789 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 243 [M]^+$.

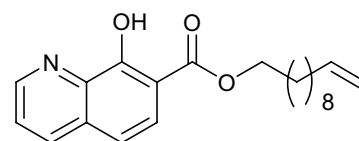
Elementaranalyse: berechnet für C₁₄H₁₃NO₃: C: 69.12, N: 5.96, H: 5.76 gef.: C: 69.12, N: 6.00, H: 5.57.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureundecenylester (18-H)

Ausbeute: 234 mg (26%) eines bräunlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 58°C.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7091798): $\delta =$



11.93 (br s, 1H), 8.90 (dd, $J = 1.6/4.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.02 (dd, $J = 1.6/8.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.80 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.45 (dd, $J = 4.1/8.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.19 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 5.75 (m, 1H), 4.94 (m, 2H), 4.35 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H), 1.98 (q, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 1.75 (quin, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 1.24 (m, 14H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a7091798): $\delta = 170.5$ (C), 160.2 (C), 149.8 (CH), 139.8 (C), 139.2 (CH), 135.7 (CH), 132.3 (C), 125.4 (CH), 123.8 (CH), 117.6 (CH), 114.2 (CH₂), 109.5 (C), 65.9 (CH₂), 33.8 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.6 (CH₂), 26.0 (CH₂).

IR-Spektrum: $\nu = 2922, 2849, 1661, 1627, 1563, 1500, 1456, 1409, 1365, 1312, 1282, 1239, 1190, 1161, 1096, 995, 972, 902, 840, 788, 718, 625, 493 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 341 [M]^+$.

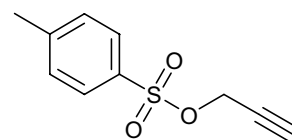
Elementaranalyse: ber. für: $C_{21}H_{27}NO_3$: C: 73.87 H: 7.97 N: 4.10 gef.: C: 73.33 H: 7.84 N: 4.12.

5.2.1.2.4 Variante D: Basische Veresterung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure mit toluolsulfonsäurehaltigen Alkoholaten als Abgangsgruppe

para-Toluolsulfonsäure-3-propinylester (50)

Ausbeute: 86.4 mg (58%) eines braunen Öls.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 300 MHz, a8070167): $\delta = 7.82$ (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 2.48 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 2.45 (s, 3H).

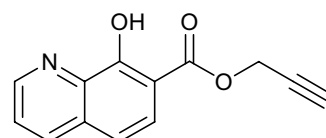


MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 210 [M]^+$.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure-2-propinylester (19-H)

Ausbeute: 9.10 mg (10%) eines schwarzen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 300 MHz, a8071711): $\delta = 8.99$ (dd, $J = 1.7/4.2$ Hz, 1H), 8.12 (dd, $J = 1.7/8.3$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.52 (dd, $J = 4.2/8.3$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 5.03 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 2.07 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H).



IR-Spektrum: $\nu = 3427, 2931, 2862, 1672, 1456, 1382, 1242, 756 \text{ cm}^{-1}$.

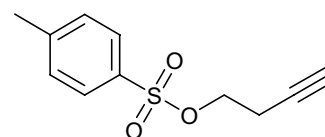
MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 227 [M]^+$.

Elementaranalyse: ber. für $C_{13}H_9NO_3$: C: 69.12, N: 5.39, H: 5.76 gef.: C: 69.12, N: 5.96, H: 5.57.

para-Toluolsulfonsäure-3-butinylester (51)

Ausbeute: 132 mg (83%) eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3 , a7102226): $\delta = 7.68$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.99 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.43 (dtr, $J = 2.6/6.9$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.51 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H).



^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , a7102226): $\delta = 145.1$ (C), 132.7 (C), 130.0 (CH), 127.8 (CH), 78.6 (C), 70.9 (CH), 67.6 (CH_2), 21.6 (CH_3), 19.3 (CH_2).

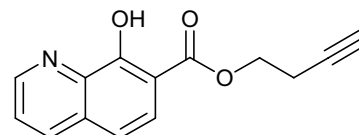
MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 224$ [M] $^+$.

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure-3-butinylester (20-H)

Ausbeute: 51.1 mg (36%) eines bräunlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 118°C.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , a7103109): $\delta =$



11.60 (br s, 1H), 8.90 (dd, $J = 1.5/4.2$ Hz, 1H), 8.04 (dd, $J = 1.5/8.2$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J = 4.2/8.2$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 4.44 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.67 (dt, $J = 2.6/6.9$ Hz, 2H), 2.00 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , a7103109): $\delta = 169.9$ (C), 160.1 (C), 149.8 (CH), 139.7 (C), 135.8 (CH), 132.4 (C), 125.4 (CH), 123.9 (CH), 117.8 (CH), 109.1 (C), 79.6 (C), 70.4 (CH), 63.2 (CH_2), 19.0 (CH_2).

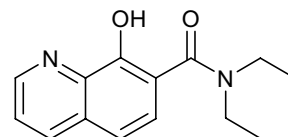
IR-Spektrum: $\nu = 3233, 3075, 2962, 2854, 2324, 2116, 1989, 1908, 1788, 1715, 1660, 1623, 1600, 1565, 1500, 1450, 1399, 1387, 1349, 1335, 1307, 1280, 1233, 1192, 1154, 1094, 1037, 998, 946, 915, 884, 834, 818, 791, 752, 727, 687, 660$ cm^{-1} .

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 241$ [M] $^+$.

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$: C: 69.70 H: 4.60 N: 5.81 gef.: C: 69.84 H: 4.68 N: 5.73.

5.2.1.3 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureamidderivate

Unter Schutzgas werden 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure (2-H) und 2.90 mmol (1.1 Äquiv.) Carbonyldiimidazol eine Stunde in abs. Tetrahydrofuran unter Rückfluss bzw. in abs. Dimethylformamid auf 90°C erhitzt. Anschließend werden 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) der sekundären Amine gelöst in abs. Tetrahydrofuran (Diethyl- und Diisopropylamin) bzw. abs. Dimethylformamid (Morpholin und 1-Aza-18-Krone-6) hinzugegeben und bei gleicher Temperatur über Nacht weitergerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und es wird wenig Wasser hinzugegeben. Das Produkt wird durch mehrmalige Extraktion mit Diethylether und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels der vereinigten Phasen unter reduziertem Druck erhalten.

N,N*-Diethyl-8-hydroxychinolin-7-carbonsäureamid (21-H)*Ausbeute:** 58.0 mg (9%) eines gelblichen Feststoffes.**Schmelzpunkt:** 98°C.

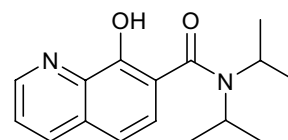
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a8092399): δ = 8.73 (dd, J = 1.5/4.2 Hz, 1H), 8.08 (dd, J = 1.5/8.4 Hz, 1H), 7.40 (dd, J = 4.2/8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.42 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 1.14 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a8092399): δ = 168.2 (C), 148.5 (CH), 148.3 (C), 138.2 (C), 136.1 (CH), 128.5 (C), 126.4 (CH), 122.4 (CH), 119.1 (C), 118.1 (CH), 41.2 (CH₂), 13.6 (CH₃).

IR-Spektrum (CHCl₃): ν = 2975, 2934, 1618, 1503, 1463, 1377, 1284, 1214, 1116, 833, 755, 663 cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 244 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₄H₁₆N₂O₂·H₂O: C: 64.10 H: 6.92 N: 10.68 gef.: C: 63.92 H: 7.07 N: 10.71.

N,N*-Diisopropyl-8-hydroxychinolin-7-carbonsäureamid (22-H)*Ausbeute:** 445 mg (62%) eines gelblichen Feststoffes.**Schmelzpunkt:** 121°C.

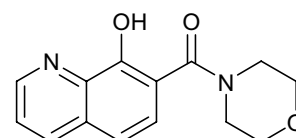
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a8092933): δ = 8.74 (dd, J = 1.5/4.2 Hz, 1H), 8.09 (dd, J = 1.5/8.4 Hz, 1H), 7.40 (dd, J = 4.2/8.4 Hz, 1H), 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.66 (m, 2H), 1.33 (br s, 12H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a8092933): δ = 167.7 (C), 148.2 (CH), 147.7 (C), 137.8 (C), 136.4 (CH), 128.3 (C), 126.2 (CH), 122.1 (CH), 121.0 (C), 118.2 (CH), 48.4 (CH), 20.8 (CH₃).

IR-Spektrum: ν = 2971, 2836, 2758, 2723, 2475, 1618, 1577, 1504, 1467, 1444, 1384, 1355, 1269, 1224, 1151, 1099, 936, 825, 789, 726 cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 272 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₆H₂₀N₂O₂·H₂O: C: 66.18 H: 7.64 N: 9.65 gef.: C: 65.92 H: 7.91 N: 9.60.

[(8-Hydroxychinolin-7-yl)morpholinamid (23-H)**Ausbeute:** 123 mg (18%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 78°C.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a8092382): δ = 8.76 (dd, J = 1.5/4.2 Hz, 1H), 8.09 (dd, J = 1.5/8.2 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 3.69 (m, 4H), 3.60 (m, 4H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a8092382): δ = 167.2 (C), 148.6 (CH), 148.4 (C), 137.9 (C), 136.3 (CH), 128.9 (C), 127.0 (CH), 122.8 (CH), 118.4 (CH), 117.3 (C), 67.0 (CH₂), 45.3 (CH₂).

IR-Spektrum: ν = 3372, 2972, 2857, 2626, 2456, 1601, 1500, 1448, 1409, 1381, 1353, 1236, 1104, 1047, 929, 879, 847, 825, 789, 726, 604, 543, 460 cm⁻¹.

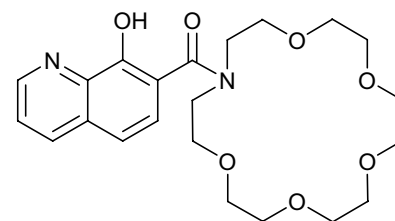
MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 258 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₄H₁₄N₂O₂·2H₂O: C: 57.13 H: 6.16 N: 9.52 gef.: C: 57.18 H: 5.93 N: 9.59.

[**(8-Hydroxychinolin-7-yl)carbonyl**]-1-aza-18-krone-6 (**24-H**)

Ausbeute: 274 mg (23%) eines gelblichen Öls.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7083071): δ = 8.23 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.92 (m, 1H), 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.09 (m, 1H), 3.91 (m, 4H), 3.76 (m, 16H), 3.36 (m, 4H).



¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, a7090326): δ = 174.8 (C), 160.3 (C), 147.9 (CH), 136.1 (CH), 135.3 (C), 128.0 (C), 122.2 (CH), 121.7 (CH), 115.6 (C), 115.0 (CH), 70.5 (CH₂), 70.4 (CH₂), 70.2 (CH₂), 69.9 (CH₂), 67.0 (CH₂), 48.7 (CH₂).

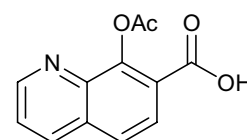
IR-Spektrum (CHCl₃): ν = 3353, 3121, 2870, 2598, 2459, 1951, 1693, 1624, 1502, 1464, 1376, 1351, 1291, 1247, 1201, 1111, 943, 834, 806, 754, 663, 580, 485 cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 452 [M]⁺.

5.2.1.4 Synthese weiterer 8-Hydroxychinolinderivate

8-Acetyloxychinolin-7-carbonsäure (**52**)

Für acht Stunden werden 1.1 mmol 8-Hydroxychinolin-



7-carbonsäure (**2-H**) in 10 mL Eisessig unter Rückfluss erhitzt. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel wird erneut Wasser zugegeben und für eine Stunde geschüttelt und das Wasser entfernt. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 155 mg (61%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a6080803): δ = 9.06 (dd, J = 1.7/ 4.2 Hz, 1H), 8.51 (dd, J = 1.7/8.4 Hz, 1H), 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.76 (dd, J = 4.2/ 8.4 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , a6080803): δ = 169.2 (C), 166.2 (C), 152.0 (CH), 147.9 (C), 141.4 (C), 136.6 (CH), 131.3 (C), 127.0 (CH), 126.1 (CH), 124.0 (CH), 122.9 (C), 21.2 (CH₃).

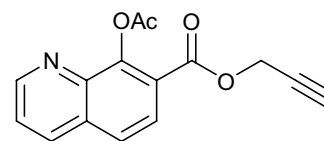
IR-Spektrum: ν = 3821, 3779, 3063, 2925, 2852, 2760, 1774, 1699, 1625, 1598, 1566, 1500, 1454, 1363, 1281, 1235, 1182, 1087, 1037, 1010, 923, 906, 865, 845, 809, 784, 751, 623, 567, 546, 508 cm^{-1} .

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 231 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₂H₉NO₄·0.5H₂O: C: 60.00 H: 4.20 N: 5.83 gef.: C: 59.71 H: 4.32 N: 5.76.

8-Acetoxychinolin-7-carbonsäure-2-propinylester (53)

In Dimethylformamid werden 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Acetyloxychinolin-7-carbonsäure zusammen mit 2.64



mmol (1.0 Äquiv.) Triethylamin unter Rühren gelöst und anschließend mit 2.64 mmol (1.0 Äquiv.) Propargylbromid versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei 90°C gerührt und danach das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Feststoff wird nacheinander mit Wasser und Pentan gewaschen.

Ausbeute: 639 mg (90%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl₃, a6081532): δ = 8.94 (dd, J = 1.7/4.2 Hz, 1H), 8.14 (dd, J = 1.7/8.2 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.47 (dd, J = 4.2/8.2 Hz, 1H), 4.89 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 2.51 (s, 3H), 2.50 (d, J = 2.5 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , a6081611): δ = 169.5 (C), 163.8 (C), 151.5 (CH), 148.9 (C), 141.7 (C), 135.9 (CH), 131.7 (CH), 127.8 (C), 127.0 (CH), 125.4 (CH), 123.5 (CH), 122.1 (C), 75.6 (C), 53.0 (CH₂), 21.0 (CH₃).

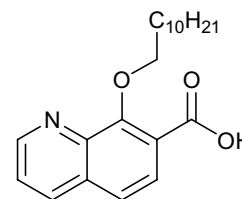
IR-Spektrum: ν = 3506, 3473, 3448, 3406, 3147, 2119, 1767, 1712, 1672, 1498, 1457, 1367, 1284, 1234, 1182, 1128, 1083, 1042, 956, 845, 782, 758, 550 cm^{-1} .

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 269 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: $C_{15}H_{11}NO_4 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.25C_3H_7NO$: C: 63.58 H: 4.65 N: 5.70 gef.: C: 63.38 H: 4.75 N: 5.57.

8-Undecyloxychinolin-7-carbonsäure (54)

Als Nebenprodukt entsteht bei der Herstellung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureundecylester (**8-H**) 8-Undecyloxychinolin-7-carbonsäure (**54**) und kann durch säulenchromatographische Reinigung mit Chloroform als Eluent erhalten werden.



Ausbeute: 281 mg (31%) eines farblosen Feststoffes.

R_f-Wert: 0.275 (CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, a7012983): δ = 11.94 (br s, 1H), 8.92 (dd, J = 1.8/4.1 Hz, 1H), 8.04 (dd, J = 1.8/8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.45 (dd, J = 4.1/8.4 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.35 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.75 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 1.40 (m, 2H), 1.20 (m, 14H), 0.80 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, a7013145): δ = 170.1 (C), 162.1 (C), 145.3 (CH), 144.7 (CH), 134.3 (C), 131.6 (CH), 130.9 (C), 120.5 (CH), 118.7 (C), 110.5 (CH), 62.2 (CH₂), 32.0 (CH₂), 30.8 (CH₂), 28.3 (CH₂), 25.5 (CH₂), 23.7 (CH₂), 21.7 (CH₂), 13.1 (CH₃).

IR-Spektrum: ν = 3089, 3056, 2922, 2852, 2664, 1629, 1588, 1540, 1470, 1434, 1404, 1362, 1319, 1227, 1156, 1042, 918, 838, 798, 749, 654, 631, 506 cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 343 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: $C_{21}H_{29}NO_3 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.25NEt_3HBr$: C: 67.94 H: 8.55 N: 4.40 gef.: C: 67.83 H: 8.24 N: 4.09.

5.2.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäureester

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Komplexe mit Carbonsäureesterliganden:

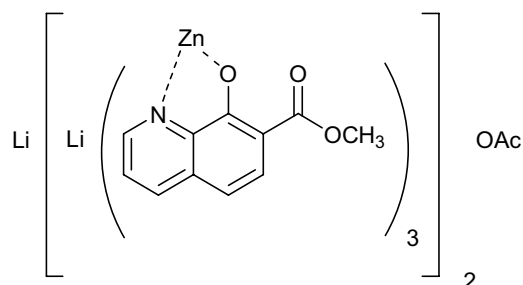
Zu 0.30 mmol (6.0 Äquiv.) eines Liganden bzw. aus einer Mischung von zwei verschiedenen Liganden werden 0.10 mmol (2.0 Äquiv.) des zweiwertigen Metallacetats bzw. Metallchlorids und 0.05 mmol (1.0 Äquiv.) Lithiumcarbonat gegeben und mit 15 mL Dimethylformamid versetzt. Soweit nicht anders angegeben wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Dimethylformamid unter reduziertem Druck entfernt und die Komplexe werden mit Wasser gewaschen und erneut getrocknet.

Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 137 mg (96%) eines gelblichen Feststoffes.

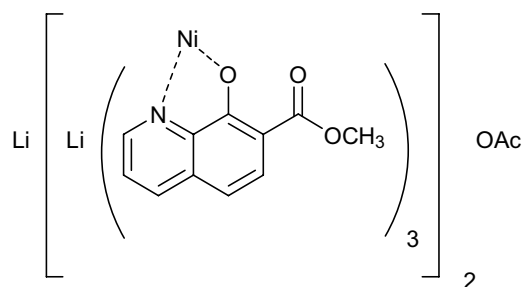
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CD_3OD , a5121504): $\delta = 8.26$ (dd, $J = 1.2/8.2$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J = 1.2/3.9$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 3.9/8.2$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 2.64 (s, 3H), 1.79 (s, 3H).

positiv-ESI-MS: $m/z = 1365.4$ $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Zn}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 138 mg (98%) eines grünlichen Feststoffes.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1349.2$ $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

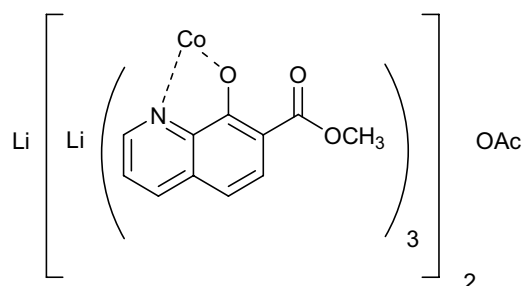
**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Co}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 137 mg (97%) eines rötlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3448, 2952, 1680, 1600, 1562, 1500, 1449, 1404, 1384, 1307, 1245, 1198, 1117, 1008, 833, 797, 752, 671, 616, 536, 462$ cm^{-1} .

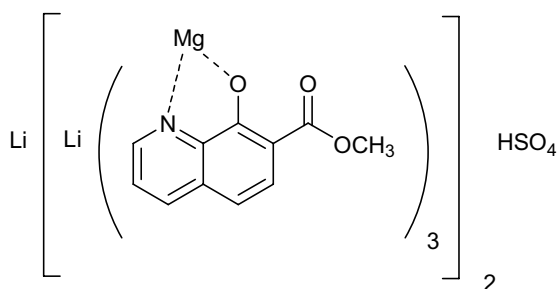
positiv-ESI-MS: $m/z = 1351.4$ $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Co}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{66}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Li}_3\text{Co}_2 \cdot \text{OAc} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Li}_2\text{CO}_3$: C: 46.13 H: 4.09 N: 4.55 gef.: C: 46.11 H: 3.92 N: 4.23.

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Mg}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 131 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CD_3OD , a6071749): 8.78 (dd, $J = 1.5/4.2$ Hz, 1H), 8.24 (dd, $J = 1.5/8.2$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J = 4.2/8.2$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 8.8$, 1H), 3.93 (s, 3H).



IR-Spektrum: $\nu = 3416, 2961, 1678, 1557, 1498, 1449, 1316, 1256, 1193, 1099, 1022, 803, 619, 535, 480 \text{ cm}^{-1}$.

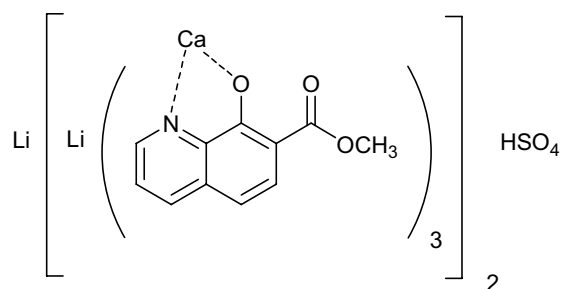
positiv-ESI-MS: $m/z = 1282.1 [\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Mg}_2]^+$, $1072.0 [\text{Li}_2(\mathbf{3})_5\text{Mg}_2]^+$, $862.1 [\text{Li}(\mathbf{3})_4\text{Mg}_2]^+$, $652.3 [(\mathbf{3})_3\text{Mg}_2]^+$, $642.2 [\text{Li}_2(\mathbf{3})_3\text{Mg}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{66}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Li}_3\text{Mg}_2 \cdot \text{HSO}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$: C: 45.56 H: 5.16 N: 4.83 gef.: C: 45.72 H: 4.63 N: 4.20.

Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Ca}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 129 mg (91%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CD_3OD , a6071723): $\delta = 8.78$ (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J = 4.1/8.2$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 8.6$, 1H), 3.93 (s, 3H).



IR-Spektrum: $\nu = 3949, 3880, 3605, 3555, 3434, 2957, 1665, 1630, 1601, 1546, 1499, 1455, 1407, 1369, 1319, 1286, 1252, 1187, 1151, 1097, 1008, 981, 936, 877, 822, 790, 765, 659, 624, 600 \text{ cm}^{-1}$.

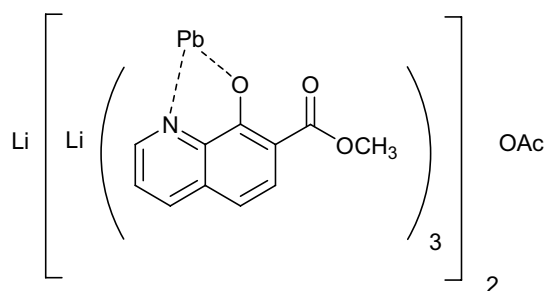
positiv-ESI-MS: $m/z = 1422.8 [\text{Li}(\mathbf{3})_6\text{Ca}_3]^+$, $1200.1 [(\mathbf{3})_5\text{Ca}_3]^+$, $1043.1 [(\mathbf{3})_4\text{Ca}_3\text{OAc}]^+$, $728.2 [(\mathbf{3})_3\text{Ca}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{66}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Li}_3\text{Ca}_2 \cdot \text{HSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: C: 45.68 H: 4.94 N: 4.84 gef.: C: 45.75 H: 4.33 N: 4.51.

Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Pb}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 153 mg (93%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CD_3OD , a6103023): $\delta = 8.68$ (m, 1H), 7.79 (m, 1H), 7.75 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.12 (m, 1H), 6.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 1.78 (s, 3H).



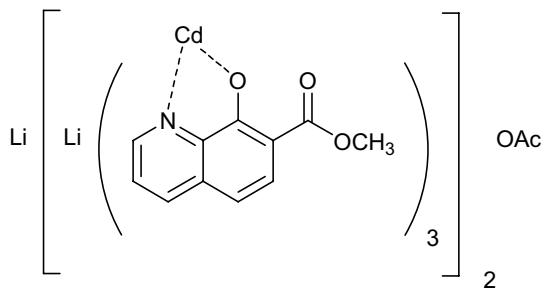
positiv-ESI-MS: $m/z = 1645.9 [\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Pb}_2]^+$, $1838.9 [\text{Li}(\mathbf{3})_6\text{Pb}_3]^+$, $1453.5 [\text{LiNa}(\mathbf{3})_5\text{Pb}_2]^+$, $1244.7 [\text{Na}(\mathbf{3})_4\text{Pb}_2]^+$, $1022.2 [(\mathbf{3})_3\text{Pb}_2]^+$, $828.2 [\text{Li}_2(\mathbf{3})_3\text{Pb}]^+$, $635.3 [\text{Na}(\mathbf{3})_2\text{Pb}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Cd}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 147 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3453, 1680, 1575, 1501, 1440, 1304, 1248, 1190, 1146, 1065, 1007, 829, 748, 667, 621 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1572.7 [\text{Na}(\mathbf{3})_6\text{Cd}_3]^+, 1457.9 [\text{Li}_3(\mathbf{3})_6\text{Cd}_2]^+, 1057.2 [\text{Na}(\mathbf{3})_4\text{Cd}_2]^+, 1039.4 [\text{Li}(\mathbf{3})_4\text{Cd}_2]^+, 832.6 [(\mathbf{3})_3\text{Cd}_2]^+, 541.5 [\text{Na}(\mathbf{3})_2\text{Cd}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

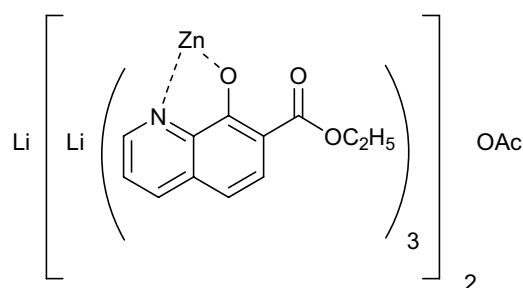
**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 148 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CD_3OD , a6011040): $\delta = 8.26$ (d, $J = 1.4/8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.73 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.50 (dd, $J = 1.4/4.7 \text{ Hz}$, 1H),

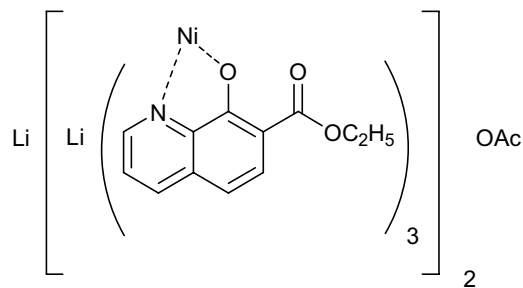
7.40 (dd, $J = 4.7/8.2 \text{ Hz}$, 1H), 6.84 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H), 3.14 (dq, $J = 3.5/7.1 \text{ Hz}$, 1H), 2.72 (dq, $J = 3.5/7.1 \text{ Hz}$, 1H), 1.84 (s, 3H), 0.86 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H).

positiv-ESI-MS: $m/z = 1449.5 [\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Zn}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 136 mg (95%) eines grünlichen Feststoffes.

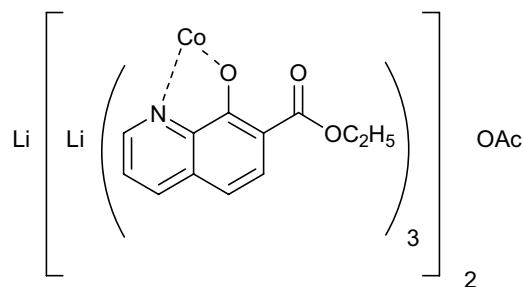
positiv-ESI-MS: $m/z = 1432.9 [\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Co}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 148 mg (99%) eines rötlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3429, 3070, 2978, 2933, 2905, 1677, 1605, 1558, 1500, 1450, 1309, 1246, 1194, 1112, 1060, 1018, 918, 794, 744, 669, 618, 575 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1435.3 [\text{Li}_3(\mathbf{4})_6\text{Co}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).



Elementaranalyse: ber. für: $C_{72}H_{60}N_6O_{18}Co_2Li_3 \cdot OAc$: C: 44.98 H: 4.78 N: 3.66 gef.: C: 44.72 H: 4.96 N: 3.79.

Komplex $[Li_3(4)_6Mg_2]^+[OAc]^-$

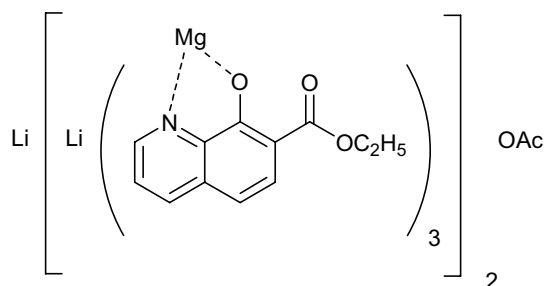
Ausbeute: 141 mg (99%) eines gelblichen Feststoffes.

1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_3OD , $55^\circ C$, a8111814): Dimer: $\delta = 8.21$ (d, $J = 8.3$ Hz,

1H), 7.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 4.9/8.3$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 3.15 (dd, $J = 7.2/7.2$ Hz, 1H), 2.73 (dd, $J = 7.2/7.2$ Hz, 1H), 1.20 (s, 3H), 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **Monomer:** 8.11 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.24 (dd, $J = 4.5/8.3$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 6.42 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 3.04 (m, 1H), 2.73 (m, 1H), 0.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Weitere vorhandene Spezies können nicht zugeordnet werden.

IR-Spektrum: $\nu = 3675, 3437, 2977, 2933, 2372, 1663, 1598, 1546, 1501, 1454, 1408, 1306, 1249, 1185, 1154, 1111, 1021, 922, 821, 784, 735, 672, 614, 524$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1366.5$ $[Li_3(4)_6Mg_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).



Komplex $[Li_3(4)_6Cd_2]^+[OAc]^-$

Ausbeute: 155 mg (97%) eines gelblichen Feststoffes.

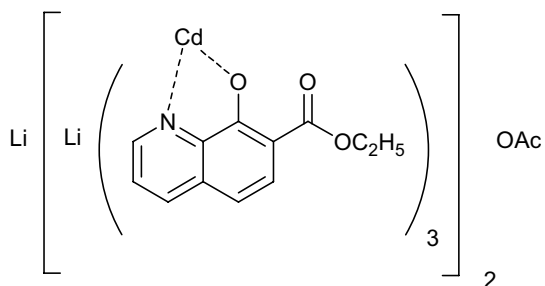
1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$, a7041844): Dimer: $\delta = 8.20$ (d, $J = 8.0$ Hz,

1H), 8.10 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J = 4.1/8.0$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 3.24 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.03 (s, 3H), 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

IR-Spektrum: $\nu = 3447, 2981, 2935, 2898, 1664, 1599, 1552, 1500, 1446, 1408, 1306, 1244, 1187, 1113, 1022, 914, 828, 784, 739, 672, 614, 532, 491$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1656.9$ $[Na(4)_6Cd_3]^+$, 1543.1 $[Li_3(4)_6Cd_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $C_{72}H_{60}N_6O_{18}Cd_3 \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$: C: 52.32 H: 4.50 N: 4.69 gef.: C: 52.06 H: 4.52 N: 4.88.



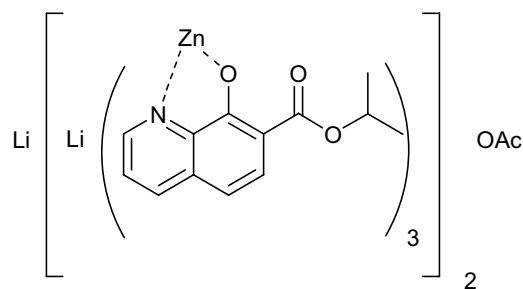
Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 157 mg (99%) eines gelblichen Feststoffes.

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_3OD):

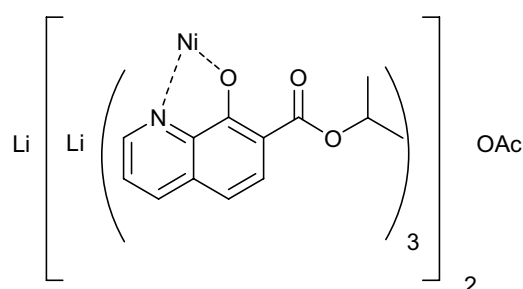
Dimer: $\delta = 8.03$ (dd, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 4.2/8.2$ Hz, 1H), 6.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.18 (sept, $J = 6.2$ Hz, 1H), 1.58 (s, 3H), 0.70 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 0.41 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H).

positiv-ESI-MS: $m/z = 1531.4$ $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_6\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 153 mg (97%) eines grünlichen Feststoffes.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1517.5$ $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_6\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

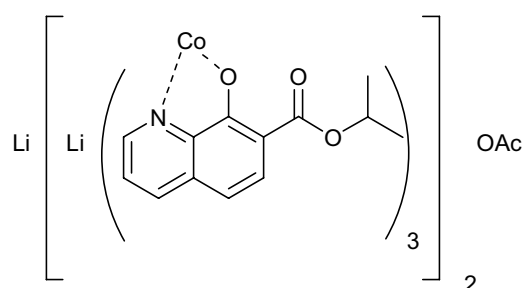
**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_6\text{Co}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 156 mg (99%) eines rötlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3428, 2931, 2870, 2372, 2345, 1677, 1599, 1557, 1502, 1450, 1402, 1302, 1245, 1190, 1108, 964, 830, 786, 742, 618, 470$ cm^{-1} .

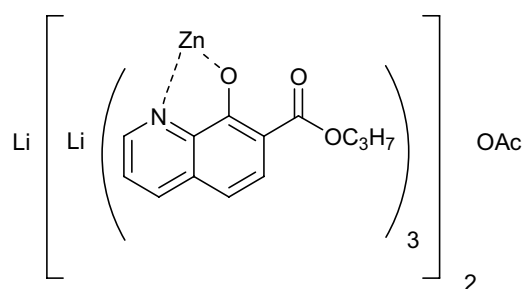
positiv-ESI-MS: $m/z = 1519.2$ $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_6\text{Co}_2]^+$, 1000.1 $[\text{Li}_3(\mathbf{14})_4\text{Co}]^+$, 763.0 $[\text{Li}_2(\mathbf{14})_3\text{Co}]^+$, 526.0 $[\text{Li}(\mathbf{14})_2\text{Co}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Co}_2\text{Li}_3\cdot\text{OAc}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: C: 54.62, H: 5.44, N: 4.78 gef.: C: 54.41, H: 5.22, N: 5.18.

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 154 mg (97%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , a7052861): **Dimer:** $\delta = 8.14$ (dd, $J = 1.5/8.2$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J =$



1.5/4.5 Hz, 1H), 7.35 (dd, $J = 4.5/8.2$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 3.06 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 1.27 (m, 2H), 1.68 (m, 3H), 0.64 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

IR-Spektrum: $\nu = 3446, 3060, 2962, 2879, 1678, 1601, 1556, 1502, 1450, 1405, 1308, 1244, 1188, 1154, 1113, 1038, 966, 825, 739, 669, 611, 537$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1531.2$ $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Zn}_2]^+$, 1007.6 $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_4\text{Zn}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Zn}_2\text{Li}_3 \cdot \text{OAc} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: C: 55.34 H: 5.28 N: 4.84
gef.: C: 55.35 H: 5.29 N: 4.68.

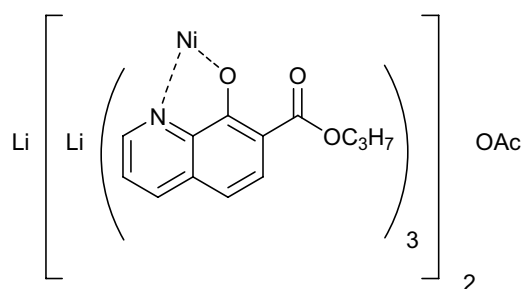
Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 155 mg (98%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3423, 3058, 2964, 2879, 1679, 1557, 1500, 1450, 1404, 1309, 1244, 1191, 1152, 1115, 1035, 967, 825, 794, 742, 666, 613, 537, 472$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1518.5$ $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Ni}_2\text{Li}_3 \cdot \text{OAc} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: C: 53.53 H: 5.56 N: 4.68
gef.: C: 53.41 H: 5.40 N: 4.33.



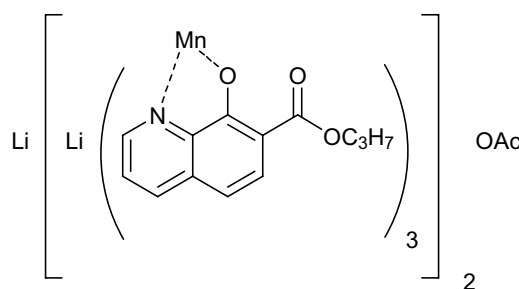
Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 152 mg (97%) eines gelblichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3804, 2969, 1674, 1602, 1553, 1500, 1451, 1404, 1310, 1244, 1190, 1160, 1101, 970, 829, 754, 666$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1511.7$ $[\text{Li}_3(\mathbf{5})_6\text{Mn}_2]^+$, 1038.6 $[\text{Li}(\mathbf{5})_4\text{Mn}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Mn}_2\text{Li}_3 \cdot \text{OAc} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: C: 59.45 H: 4.99 N: 5.20
gef.: C: 59.95 H: 5.14 N: 5.19.

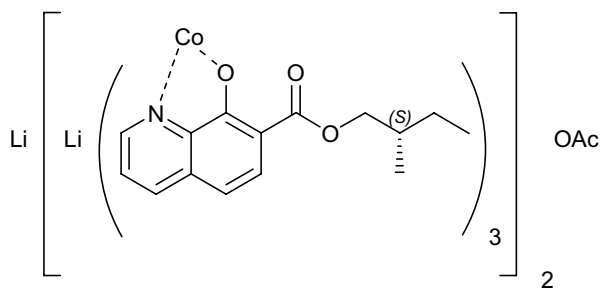


Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{13})_6\text{Co}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 171 mg (98%) eines rötlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3446, 3060, 2962, 2879, 1678, 1602, 1556, 1501, 1450, 1405, 1308, 1244, 1190, 1154, 1114, 1036, 966, 825, 739, 668, 612, 537 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1687.4 [\text{Li}_3(\mathbf{13})_6\text{Co}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{6})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$ (358)**

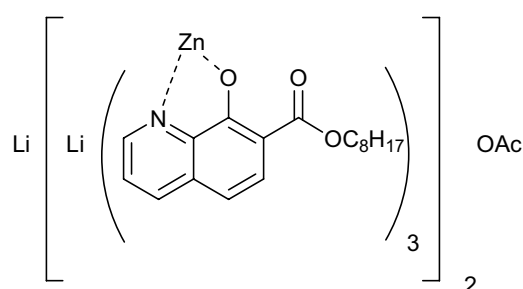
Ausbeute: 197 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , a7061448): Dimer: $\delta = 8.12$ (dd, $J = 1.4/8.2$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.44 (dd, $J =$

1.4/4.5 Hz, 1H), 7.32 (dd, $J = 4.5/8.2$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 3.08 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.15 (m, 12H), 0.78 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

IR-Spektrum (CHCl_3): $\nu = 2928, 2857, 1723, 1680, 1600, 1557, 1500, 1451, 1409, 1303, 1246, 1190, 1156, 1120, 1074, 965, 828, 751, 668, 617, 539 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1950.7 [\text{Li}_3(\mathbf{6})_6\text{Zn}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

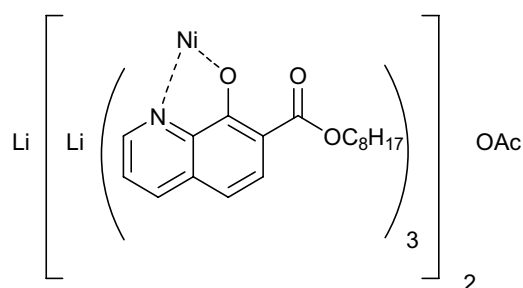
**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{6})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 198 mg (99%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum (CHCl_3): $\nu = 3060, 2928, 2857, 1724, 1679, 1602, 1555, 1500, 1451, 1303, 1246, 1192, 1121, 1073, 966, 828, 747, 670, 615, 540 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1939.6 [\text{Li}_3(\mathbf{6})_6\text{Ni}_2]^+$, $1632.8 [\text{Li}_3(\mathbf{6})_5\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{108}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Ni}_2\text{Li}_3 \cdot \text{OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C: 63.78 H: 6.96 N: 4.06 gef.: C: 63.83 H: 6.78 N: 3.47.

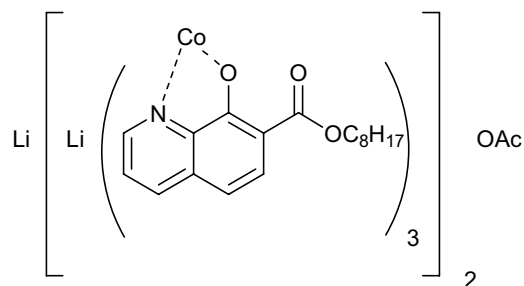


Komplex [Li₃(6)₆Co₂]⁺[OAc]⁻

Ausbeute: 192 mg (96%) eines gelblichen Feststoffes.

IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu = 2928, 2860, 1728, 1681, 1599, 1560, 1500, 1452, 1382, 1283, 1194, 1126, 1074, 968, 747, 704 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1939.3 [\text{Li}_3(6)_6\text{Co}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex [Li₃(7)₆Zn₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 217 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

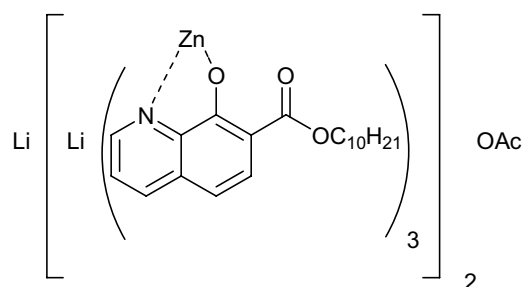
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7071378): Dimer: $\delta = 8.17$ (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 3.6$

Hz, 1H), 7.39 (dd, $J = 3.6/7.5$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 3.14 (m, 1H), 2.68 (m, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.24 (m, 16H), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu = 3778, 3725, 3667, 3409, 2927, 2857, 1680, 1599, 1558, 1500, 1452, 1409, 1303, 1245, 1190, 1154, 1121, 828, 748, 670, 535 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2157.8 [\text{Li}_3(7)_6\text{Zn}_2\cdot\text{HCl}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: C₁₂₀H₁₅₆N₆O₁₈Zn₂Li₃·OAc: C: 66.97 H: 7.51 N: 3.61 gef.: C: 67.18 H: 7.35 N: 3.85.

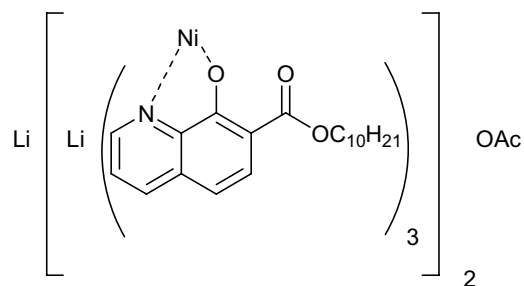
**Komplex [Li₃(7)₆Ni₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 218 mg (99%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu = 3985, 3959, 3930, 3886, 3760, 3501, 3370, 3024, 2926, 2856, 1679, 1598, 1557, 1500, 1451, 1406, 1304, 1245, 1192, 1154, 1120, 824, 752, 534 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2145.7 [\text{Li}_3(7)_6\text{Ni}_2\cdot\text{HCl}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: C₁₂₀H₁₅₆N₆O₁₈Ni₂Li₃·OAc·Li₂CO₃: C: 65.90 H: 7.15 N: 3.75 gef.: C: 66.28 H: 7.08 N: 3.51.



Komplex [Li₃(8)₆Zn₂]⁺[OAc]⁻

Ausbeute: 220 mg (97%) eines gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7020593): Dimer: δ = 8.13 (dd, *J* = 1.4/8.2

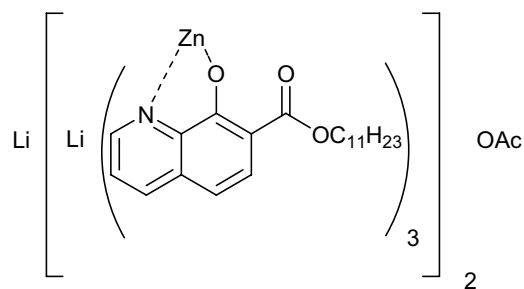
Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 1.4/4.5 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 4.5/8.2 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 4.32 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.16 (m, 18H), 0.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, a7021509): δ = 167.3 (C), 166.7 (C), 144.1 (CH), 142.2 (C), 137.9 (CH), 132.5 (C), 130.6 (CH), 123.6 (CH), 110.5 (C), 109.2 (CH), 63.8 (CH₂), 32.0 (CH₂), 29.5 (CH₂), 28.3 (CH₂), 26.1 (CH₂), 22.8 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR-Spektrum (CHCl₃): ν = 3055, 2923, 2854, 1679, 1601, 1556, 1500, 1451, 1409, 1305, 1243, 1189, 1155, 1118, 1055, 999, 828, 785, 745, 671, 616, 539, 473 cm⁻¹.

positiv-ESI-MS: *m/z* = 2206.1 [Li₃(8)₆Zn₂]⁺, 1130.5 [Li₂(8)₃Zn]⁺ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: C₁₂₆H₁₆₈N₆O₁₈Li₃Zn₂·OAc·4H₂O: C: 65.77 H: 7.72 N: 3.60 gef.: C: 65.53 H: 7.74 N: 3.53.

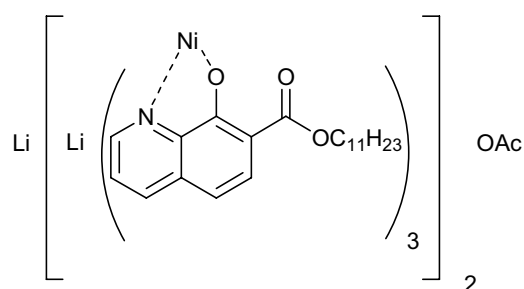
**Komplex [Li₃(8)₆Ni₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 227 mg (99%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: ν = 2924, 2852, 1679, 1601, 1555, 1501, 1452, 1406, 1305, 1244, 1191, 1155, 1117, 826, 782, 744, 670, 615, 539 cm⁻¹.

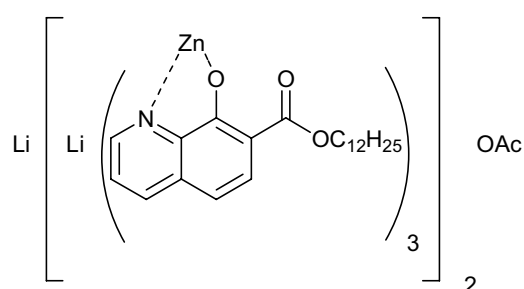
positiv-ESI-MS: *m/z* = 2229.4 [Li₃(8)₆Ni₂·HCl]⁺ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: C₁₂₆H₁₆₈N₆O₁₈Li₃Ni₂·OAc·H₂O: C: 67.73 H: 7.68 N: 3.70 gef.: C: 67.57 H: 7.78 N: 3.76.

**Komplex [Li₃(9)₆Zn₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 227 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7020593): Dimer: δ = 8.08 (dd, *J* = 8.0 Hz,



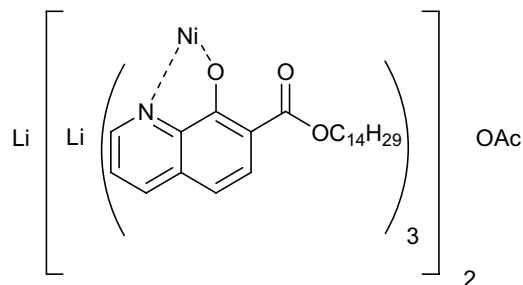
Elementaranalyse: ber. für: $C_{144}H_{204}N_6O_{18}Zn_2Li_3 \cdot OAc \cdot C_3H_7NO_3 \cdot 2Li_2CO_3$: C: 66.08
H: 7.85 N: 3.45 gef.: C: 66.22 H: 7.88 N: 3.58.

Komplex $[Li_3(10)_6Ni_2]^+[OAc]^-$

Ausbeute: 243 mg (97%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 2923, 2852, 1678, 1601, 1555, 1500, 1452, 1405, 1306, 1244, 1191, 1155, 1116, 826, 782, 744, 669, 614, 539 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2483.9 [Li_3(10)_6Ni_2 \cdot HCl]^+$ (korrektes Isotopenpattern).



Komplex $[Li_3(11)_6Zn_2]^+[OAc]^-$

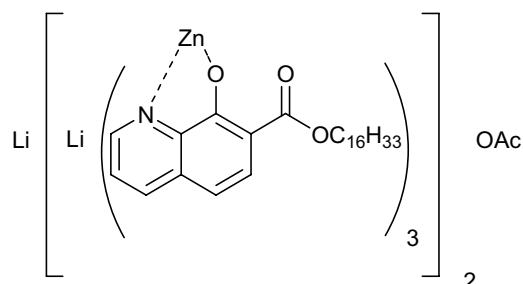
Ausbeute: 267 mg (99%) eines gelblichen Feststoffes.

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_3$, a7061435): Dimer: $\delta = 8.17$ (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 4.1$

Hz, 1H), 7.39 (dd, $J = 4.1/7.8$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 4.29 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.25 (m, 28H), 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

IR-Spektrum ($CHCl_3$): $\nu = 2925, 2854, 1680, 1600, 1557, 1500, 1450, 1408, 1305, 1246, 1190, 1156, 1119, 1021, 826, 754, 668, 616, 540, 477 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2666.3 [Li_3(11)_6Zn_2 \cdot HCl]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

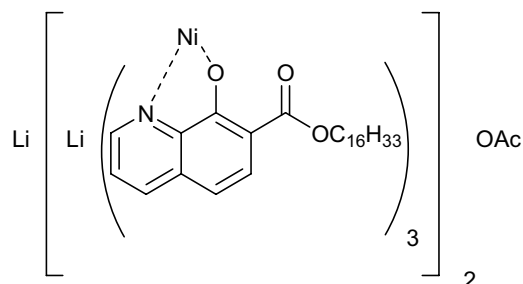


Komplex $[Li_3(11)_6Ni_2]^+[OAc]^-$

Ausbeute: 263 mg (98%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 2924, 2852, 1678, 1599, 1557, 1500, 1451, 1405, 1306, 1245, 1191, 1156, 1117, 1022, 823, 801, 745, 668, 615, 539 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2655.6 [Li_3(11)_6Ni_2 \cdot LiCl]^+$ (korrektes Isotopenpattern).



Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{16})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 191 mg (97%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , a7033116): Dimer: $\delta = 7.97$

(dd, $J = 1.4/8.3$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J =$

8.7 Hz, 1H), 7.39 (dd, $J = 1.4/4.3$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J = 4.3/8.3$ Hz, 1H), 7.11 (m, 3H),

6.91 (m, 2H), 6.60 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 3.23 (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 2.52 (m, 2H), 1.87

(s, 3H).

IR-Spektrum: $\nu = 3435, 3028, 2950, 1676, 1601, 1556, 1499, 1449, 1406, 1303,$

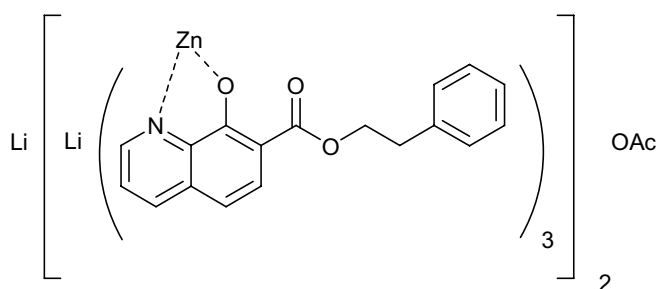
1242, 1187, 1153, 1116, 999, 827, 743, 699, 538 cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1905.1$ $[\text{Li}_3(\mathbf{16})_6\text{Zn}_2]^+$, 1305.3 $[\text{Li}(\mathbf{16})_4\text{Zn}_2]^+$, 1253.3 $[\text{Li}_3(\mathbf{16})_4\text{Zn}]^+$,

1006.2 $[(\mathbf{16})_3\text{Zn}_2]^+$, 655.3 $[\text{Li}(\mathbf{16})_2\text{Zn}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Zn}_2\text{Li}_3 \cdot \text{OAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$: C: 64.89 H:

4.82 N: 4.69 gef.: C: 65.03 H: 4.91 N: 4.52.

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{16})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 189 mg (97%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3406, 3053, 3028,$

2950, 1676, 1600, 1555, 1499, 1449,

1404, 1305, 1243, 1189, 1154, 1117,

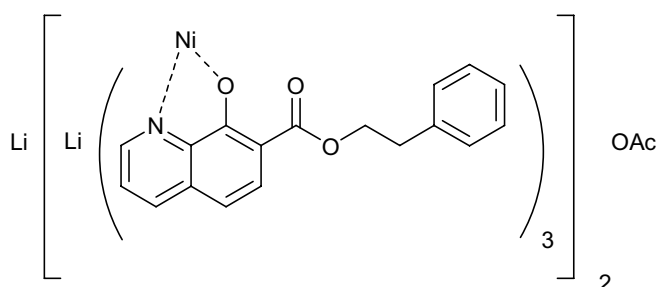
999, 827, 746, 699, 668, 617, 535, 476 cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1891.3$ $[\text{Li}_3(\mathbf{16})_6\text{Ni}_2]^+$, 992.3 $[(\mathbf{16})_3\text{Ni}_2]^+$ (korrektes Isotopen-

pattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Ni}_2\text{Li}_3 \cdot \text{OAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C: 65.89 H: 4.67 N: 4.19

gef.: C: 65.89 H: 4.76 N: 4.39.

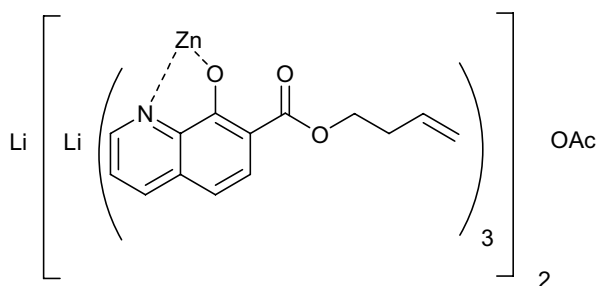
**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{17})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 151 mg (91%) eines gelblichen Farbstoffes

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3 ,

a7012224): Dimer: $\delta = 8.14$ (dd, $J =$

1.3/8.1 Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H),



7.45 (dd, $J = 1.3/4.4$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 4.4/8.1$ Hz, 1H), $\delta = 6.78$ (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), $\delta = 5.54$ (m, 1H), 4.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.17 (m, 1H), 2.66 (m, 1H), 2.00 (s, 3H).

IR-Spektrum: $\nu = 3447, 2953, 1678, 1600, 1555, 1499, 1450, 1407, 1304, 1243, 1188, 1154, 1117, 988, 912, 826, 786, 742, 668, 615, 539$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1604.5$ $[\text{Li}_3(\mathbf{17})_6\text{Zn}_2]^+$, 992.3 $[\text{Li}_3(\mathbf{17})_4\text{Zn}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{Li}_3\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Zn}_2 \cdot \text{OAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C: 61.09 H: 4.74 N: 5.07
gef.: C: 60.69 H: 4.51 N: 5.18

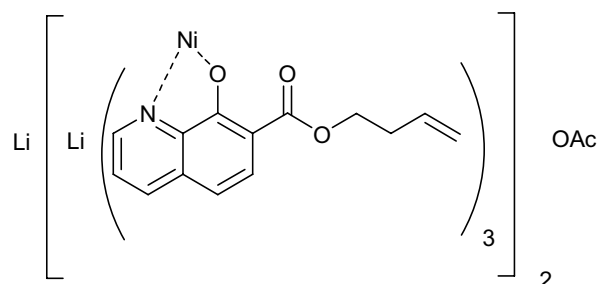
Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{17})_6\text{Ni}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 155 mg (94%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3438, 3063, 2952, 1676, 1600, 1554, 1500, 1450, 1404, 1305, 1243, 1189, 1151, 1117, 987, 913, 825, 783, 743, 667, 623, 539$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1591.0$ $[\text{Li}_3(\mathbf{17})_6\text{Ni}_2]^+$, 1049.9 $[\text{Li}_3(\mathbf{17})_4\text{Ni}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{Li}_3\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Ni}_2 \cdot \text{OAc}$: C: 62.57 N: 5.09 H: 4.58
gef.: C: 61.83 N: 5.40 H: 4.70.



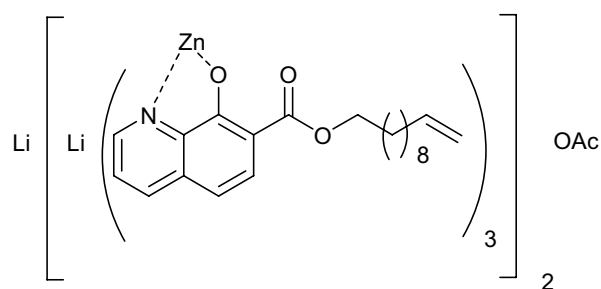
Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{18})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 222 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , a8051404): $\delta = 9.32$ (m, 1H), 8.13 (m, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.45 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 5.73 (m, 1H), 4.87 (m, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.18 (m, 12H), 0.81 (m, 2H), 0.47 (m, 2H).

IR-Spektrum: $\nu = 3068, 2925, 2853, 1676, 1577, 1499, 1448, 1412, 1348, 1306, 1247, 1193, 1156, 1117, 994, 910, 828, 787, 745, 670$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 2231.4$ $[\text{Li}_3(\mathbf{18})_6\text{Zn}_2 \cdot \text{HCl}]^+$, 1150.0 $[\text{NaLi}(\mathbf{18})_3\text{Zn} \cdot \text{HCl}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

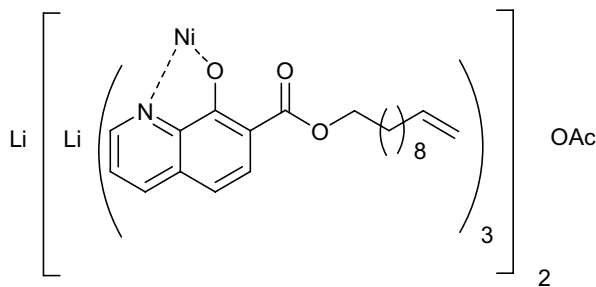


Komplex [Li₃(18)₆Ni₂]⁺[OAc]⁻

Ausbeute: 216 mg (96%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3067, 28925, 2852, 1682, 1581, 1499, 1452, 1345, 1306, 1245, 1191, 1153, 1115, 994, 909, 826, 786, 745, 670 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2217.7 [\text{Li}_3(\mathbf{18})_6\text{Ni}_2\cdot\text{HCl}]^+, 2234.7 [\text{NaLi}_2(\mathbf{18})_6\text{Ni}_2\cdot\text{HCl}]^+, 1144.2 [\text{NaLi}(\mathbf{18})_3\text{Ni}\cdot\text{HCl}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

**Komplex [Li₃(19)₆Zn₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 146 mg (93%) eines rötlichen Feststoffes.

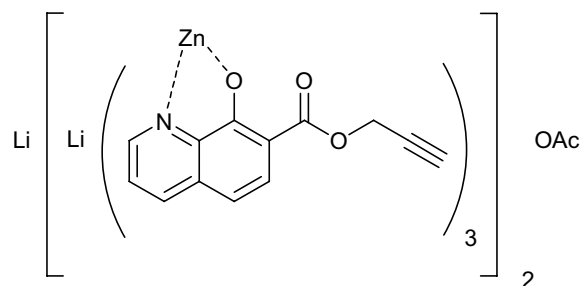
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a6122117): $\delta = 8.21$ (dd, $J = 2.5/8.8$ Hz, 1H), 7.81 (d, 8.8 Hz, 1H), 7.52 (dd, $J =$

$2.5/4.2$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 4.2/8.8$, 1H), 6.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 4.49 (m, 1H), 3.70 (dd, $J = 2.5/15.9$ Hz, 1H), 3.23 (dd, $J = 2.5/15.9$ Hz, 1H).

IR-Spektrum: $\nu = 3437, 3149, 2939, 2121, 1677, 1602, 1556, 1499, 1449, 1405, 1299, 1242, 1188, 1152, 1116, 1004, 830, 793, 744, 668, 616, 545, 499 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1507.0 [\text{Li}_3(\mathbf{19})_6\text{Zn}_2]^+, 992.2 [\text{Li}_3(\mathbf{19})_4\text{Zn}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

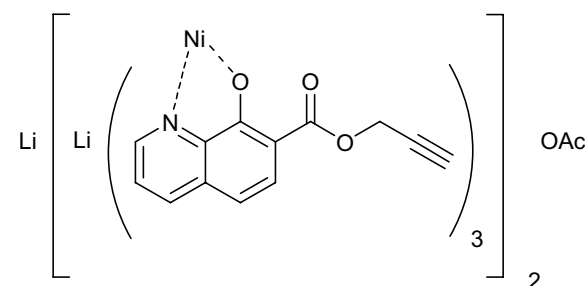
Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Li}_3\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Zn}_2\cdot\text{OAc}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ C: 50.26 H: 4.88 N: 4.94 gef.: C: 50.16 H: 4.32 N: 5.27.

**Komplex [Li₃(19)₆Ni₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 143 mg (92%) eines rötlichen Feststoffes

IR-Spektrum: $\nu = 3436, 3147, 2979, 2935, 2119, 1675, 1603, 1558, 1498, 1449, 1301, 1241, 1190, 1151, 1117, 1001, 830, 793, 747, 551, 462 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1494.4 [\text{Li}_3(\mathbf{19})_6\text{Ni}_2]^+, 983.6 [\text{Li}_3(\mathbf{19})_4\text{Ni}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).



Elementaranalyse: ber. für: $C_{78}H_{48}Li_3N_6O_{18}Ni_2 \cdot OAc \cdot 2C_3H_7NO \cdot 19H_2O$ C: 50.56 H: 5.08 N: 5.48 gef. C: 50.56 H: 4.65 N: 5.58

Komplex $[Li_3(20)_6Zn_2]^+[OAc]^-$

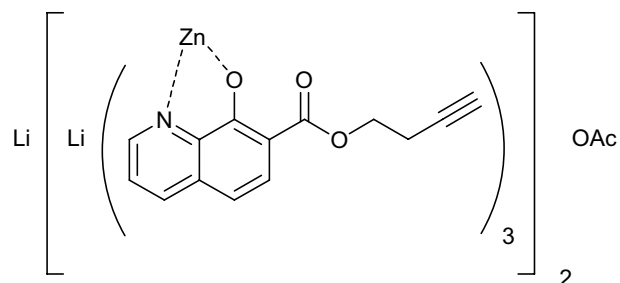
Ausbeute: 157 mg (95%) eines gelblichen Feststoffes.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 300 MHz, a8072821): $\delta = 8.24$ (dd, $J = 1.4/8.0$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.55 (dd, $J = 1.4/4.5$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 4.5/8.0$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 3.26 (td, $J = 7.1/10.6$ Hz, 1H), 2.81 (td, $J = 7.1/10.6$ Hz, 1H), 2.20 (dt, $J = 2.7/7.1$ Hz, 2H), 1.93 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.76 (s, 3H).

IR-Spektrum: $\nu = 3286, 1676, 1601, 1555, 1500, 1450, 1408, 1304, 1243, 1189, 1156, 1117, 1007, 829, 787, 743, 665, 531$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1592.9$ $[Li_3(20)_6Zn_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $C_{84}H_{60}N_6O_{18}Zn_2Li_3 \cdot 2C_3H_7NO \cdot 2H_2O$: C: 60.24 H: 4.45 N: 6.11 gef.: C: 60.00 H: 4.31 N: 6.30.



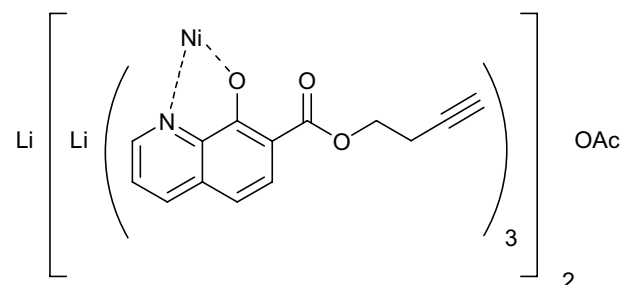
Komplex $[Li_3(20)_6Ni_2]^+[OAc]^-$

Ausbeute: 157 mg (96%) eines grünlichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3445, 3289, 2958, 1677, 1600, 1554, 1501, 1451, 1405, 1305, 1244, 1190, 1152, 1117, 828, 784, 745, 665, 537$ cm^{-1} .

positiv-ESI-MS: $m/z = 1578.0$ $[Li_3(20)_6Ni_2]^+$, 1378.8 $[(20)_5Ni_3]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $C_{84}H_{60}N_6O_{18}Ni_2Li_3$: C: 63.03 H: 3.88 N: 5.13 gef.: C: 63.14 H: 4.21 N: 5.56.



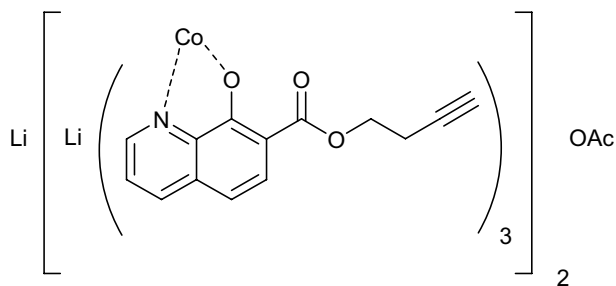
Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Co}_2]^+[\text{OAc}]^-$

Ausbeute: 156 mg (95%) eines gelblichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3287, 1677, 1601, 1557, 1499, 1450, 1404, 1304, 1243, 1191, 1155, 1117, 1006, 829, 746, 664, 530 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1579.5 [\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Co}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Co}_2\text{Li}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C: 59.73 H: 4.26 N: 4.86 gef.: C: 59.68 H: 4.14 N: 5.03.

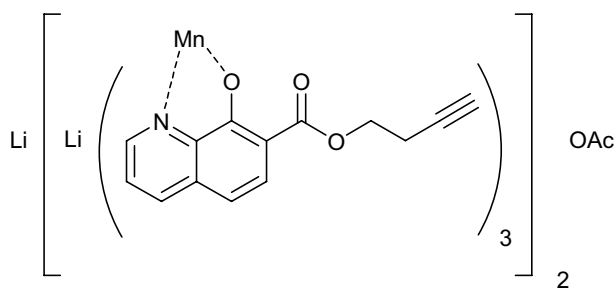
**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 161 mg (99%) eines gelblichen Feststoffes.

IR-Spektrum: $\nu = 3283, 1675, 1601, 1553, 1500, 1448, 1404, 1303, 1241, 1187, 1156, 1115, 1005, 829, 786, 741, 649, 617, 528 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1571.5 [\text{Li}_3(\mathbf{20})_6\text{Mn}_2]^+, 1077.0 [\text{Li}(\mathbf{20})_4\text{Mn}_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Mn}_2\text{Li}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C: 61.42 H: 4.29 N: 5.63 gef.: C: 61.74 H: 4.55 N: 5.78.

**5.2.3 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivaten**

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Komplexe mit 8-Hydroxychinolin-7-amidoderivaten:

Zu 0.30 mmol (6.0 Äquiv.) eines Liganden werden 0.10 mmol (2.0 Äquiv.) des zweiwertigen Metallacetats, 0.05 mmol (1.0 Äquiv.) Lithiumcarbonat und 0.30 mmol (6.0 Äquiv.) K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 bzw. NH_4Cl gegeben und mit 15 mL Dimethylformamid versetzt und über Nacht bei 50°C gerührt. Danach wird das Dimethylformamid unter reduziertem Druck entfernt und die Komplexe mit Wasser gewaschen und erneut getrocknet.

Komplex [Li₃(24**@K)₆Zn₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 285 mg (96%) eines gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz,

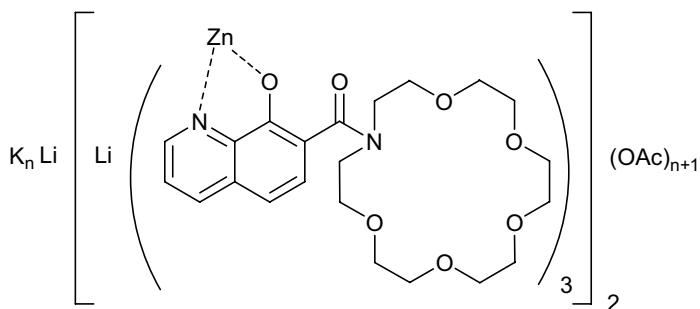
CDCl₃, a8100227): δ = 8.60 (m, 1H), 8.13 (m, 1H), 7.34 (m, 1H),

6.92 (m, 1H), 6.77 (m, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 3.57 (m, 20H), 1.85 (s, 3H).

IR-Spektrum: ν = 3407, 2917, 2868, 2324, 2215, 2104, 1693, 1587, 1501, 1452, 1390, 1353, 1303, 1247, 1201, 1104, 945, 829, 760, 730, 667 cm⁻¹.

positiv-ESI-MS: m/z = 2965.4 [Li₃(**24**)₆Zn₂·(KOAc)₂·H₂O]⁺ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: C₁₃₂H₁₇₄N₁₂O₄₂Li₃Zn₂K₆·OAc·3CO₃·8C₃H₇NO·4H₂O: C: 49.80 H: 6.26 N: 7.21 gef.: C: 49.30 H: 6.14 N: 7.27.

**Komplex [Li₃(**24**@Rb)₆Zn₂]⁺[OAc]⁻**

Ausbeute: 313 mg (98%) eines gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz,

CDCl₃, a8092380): δ = 8.73 (m, 1H), 8.10 (m, 1H), 7.34 (m, 2H),

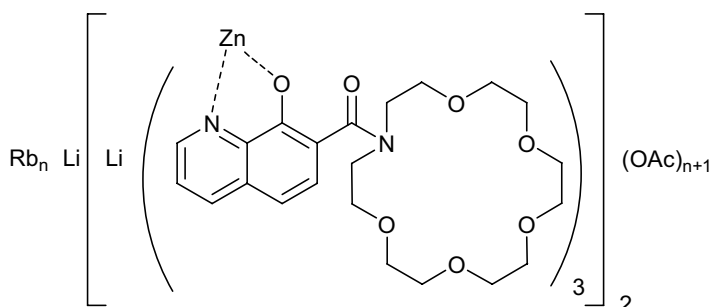
6.80 (m, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 3.57 (m, 20H), 1.90 (s,

3H).

IR-Spektrum (CHCl₃): ν = 3440, 2918, 2594, 2488, 2215, 2152, 1954, 1836, 1727, 1602, 1501, 1456, 1385, 1356, 1280, 1116, 947, 828, 753, 664, 622, 521 cm⁻¹.

positiv-ESI-MS: m/z = 3198.4 [Li₃(**24**)₆Zn₂·3Rb·CO₃·OAc·4H₂O]⁺ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: C₁₃₂H₁₇₄N₁₂O₄₂Li₃Zn₂Rb₂·3OAc·C₃H₇NO·4H₂O: C: 52.00 H: 6.07 N: 5.71 gef.: C: 51.95 H: 6.62 N: 5.79.



Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{24}@\text{Cs})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$

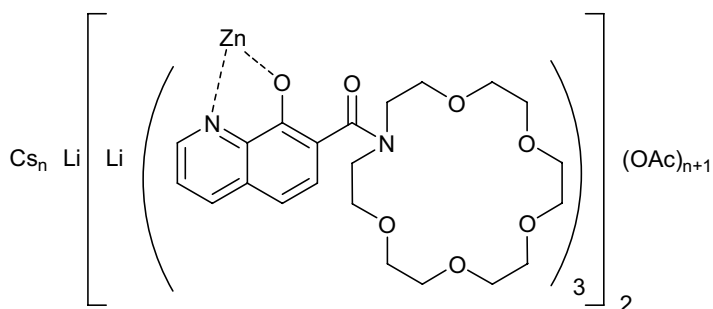
Ausbeute: 335 mg (99%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3 , a8092369): $\delta = 8.11$ (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 6.99 (m, 1H), 6.79 (m, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.68 (m, 2H), 3.57 (m, 20H), 1.93 (s, 3H).

IR-Spektrum: $\nu = 3412, 2919, 2865, 2104, 1692, 1599, 1528, 1500, 1450, 1390, 1349, 1299, 1243, 1199, 1094, 941, 829, 759, 729, 669 \text{ cm}^{-1}$.

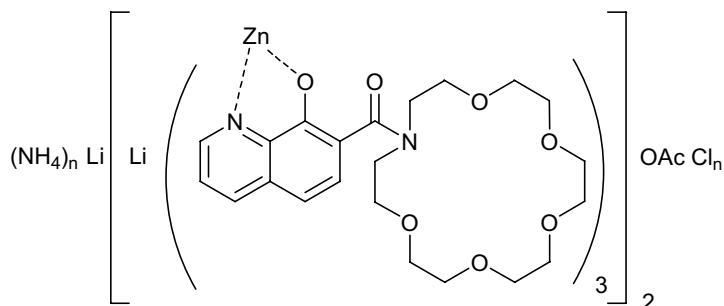
positiv-ESI-MS: $m/z = 3384.2$ $[\text{Li}_3(\mathbf{24})_6\text{Zn}_2 \cdot 3\text{Cs} \cdot 2\text{OAc} \cdot \text{HCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{132}\text{H}_{174}\text{N}_{12}\text{O}_{42}\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{Cs}_6 \cdot \text{OAc} \cdot 3\text{CO}_3 \cdot 10\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$: C: 43.74 H: 5.43 N: 6.72 gef.: C: 44.07 H: 5.21 N: 6.86.

**Komplex $[\text{Li}_3(\mathbf{24}@\text{NH}_4\text{Cl})_6\text{Zn}_2]^+[\text{OAc}]^-$**

Ausbeute: 271 mg (92%) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , a8100228): $\delta = 8.72$ (m, 1H), 8.12 (m, 1H), 7.42 (m, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.09 (m, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.64 (m, 2H), 3.57 (m, 20H), 1.87 (s, 3H).



IR-Spektrum (CHCl_3): $\nu = 3767, 3666, 3380, 3134, 2918, 2622, 2454, 1952, 1707, 1612, 1503, 1464, 1352, 1288, 1244, 1110, 944, 834, 751, 663, 629, 579, 520 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2942.4$ $[\text{Li}_3(\mathbf{24})_6\text{Zn}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{134}\text{H}_{201}\text{N}_{18}\text{O}_{44}\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C: 50.40 H: 6.60 N: 8.02 gef.: C: 49.98 H: 6.23 N: 8.60

5.3 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivate

5.3.1 Synthese von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten

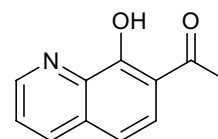
5.3.1.1 Synthese von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 1-(8-Hydroxychinolin-5-yl)methylketon

In Nitrobenzol werden 17.2 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin **1-H** gelöst und auf 0°C gekühlt. 43.0 mmol (2.5 Äquiv.) Aluminiumtrichlorid werden in einem weiteren Gefäß vorgelegt und ebenfalls bei 0°C vollständig gelöst. Zur zweiten Lösung werden 17.2 mmol (1.0 Äquiv.) Acetylchlorid so zu getropft, dass die Temperatur nicht über 30°C steigt. Anschließend werden die beiden Lösungen zusammengegeben, wobei die Temperatur 30°C nicht überschreitet. Die entstandene Lösung wird für 48 Stunden bei 75°C gerührt, heiß auf eine Mischung aus Eiswasser/ 12 vol.% konz. Salzsäure gegeben und eine Stunde unter Rückfluss bis zur Phasentrennung gekocht und heiß getrennt. Nitrobenzol wird aus der wässrigen Phase mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Bei der organischen Phase wird mit Natriumacetat und bei der wässrigen Phase mit Natriumhydrogencarbonat ein pH-Wert von 7 eingestellt. Der Feststoff wird in Diethylether aufgenommen, getrocknet, mit Dichlormethan gewaschen und aus Hexan umkristallisiert. Der Feststoff aus der organischen Phase wird mit Diethylether extrahiert, mit Dichlormethan gewaschen und aus Hexan umkristallisiert.^[57]

8-Hydroxychinolin-7-methylketon (**25-H**)

Ausbeute: 386 mg (12%) eines farblosen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 109°C.



¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 13.50 (br s, 1H), 9.00 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 8.14 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.56 (dd, J = 3.8 Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 2.77 (s, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 203.9 (C), 160.7 (C), 149.8 (CH), 140.0 (C), 135.8 (CH), 132.4 (C), 126.0 (CH), 124.3 (CH), 117.4 (CH), 116.6 (C), 27.7 (CH₃).

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 187 [M]⁺.

IR-Spektrum: ν = 3399, 3299, 3046, 2998, 2926, 1659, 1501, 1440, 1393, 1345, 1244, 1197, 1111, 1023, 965, 892, 840, 803, 729, 670, 571, 512 cm⁻¹.

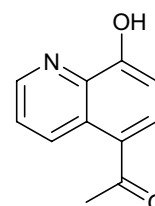
Elementaranalyse: ber. für C₁₁H₉NO: C: 70.58 H: 4.85 N: 7.48 gef.: C: 70.85 H: 5.19 N: 7.43.

In 1,2-Dichlorethan werden 17.2 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin **1-H** gelöst und auf 0°C gekühlt. 43.0 mmol (2.5 Äquiv.) Aluminiumtrichlorid werden in einem weiteren Gefäß vorgelegt und ebenfalls bei 0°C vollständig gelöst. Zur zweiten Lösung werden 17.2 mmol (1.0 Äquiv.) Acetylchlorid so zu getropft, dass die Temperatur nicht über 30°C steigt. Anschließend werden die beiden Lösungen zusammengegeben, wobei die Temperatur 30°C nicht überschreitet. Die entstandene Lösung wird für 48 Stunden bei 75°C gerührt, heiß auf eine Mischung aus Eiswasser/ 12 vol.% konz. Salzsäure gegeben und eine Stunde unter Rückfluss bis zur Phasentrennung gekocht und heiß getrennt. 1,2-Dichlorethan wird zur Herstellung von 8-Hydroxychinolin-5-methylketon destillativ unter reduziertem Druck entfernt, mit wenig Wasser versetzt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden unter reduziertem Druck getrocknet und aus Methanol umkristallisiert.^[57]

8-Hydroxychinolin-5-methylketon (**26-H**)

Ausbeute: 2.61 g (81%) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-*d*₆, a7022302): δ = 9.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 9.10 (m, 1H), 8.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.09 (m, 1H), 7.55 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 2.72 (s, 3H).



¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-*d*₆, a7090463): δ = 199.2 (C), 154.6 (C), 145.7 (CH), 142.6 (CH), 135.9 (CH), 132.0 (C), 127.9 (C), 124.7 (CH), 124.1 (C), 113.3 (CH), 29.4 (CH₃).

IR-Spektrum: ν = 3106, 2776, 2702, 2614, 2536, 1669, 1597, 1540, 1364, 1251, 1199, 1083, 1008, 913, 855, 780, 594, 548 cm⁻¹.

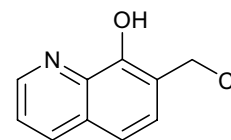
MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 187 [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₁H₉NO₂·1/3CHCl₃: C: 59.97 H: 4.14 N: 6.17 gef.: C: 60.30 H: 4.43 N: 6.44.

5.3.1.2 Synthese von 7-(Chloromethyl)-8-hydroxychinolin und 7-(Hydroxymethyl)-8-hydroxychinolin

7-(Chloromethyl)-8-hydroxychinolin (32-H)

Zu 17.2 mmol 8-Hydroxychinolin, gelöst in konzentrierter Salzsäure, wird eine 37%ige wässrige Formaldehydlösung gegeben und für drei Stunden wird in die Lösung Chlorgas eingeleitet. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und unter reduziertem Druck getrocknet.



Ausbeute: 2.56 g (77%) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , a7032624): 12.50 (br s, 1H), 9.28 (dd, $J = 1.1/8.7$ Hz, 1H), 9.17 (dd, $J = 1.1/5.2$ Hz, 1H), 8.17 (dd, $J = 5.2/8.7$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.35 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , a7032701): $\delta = 150.2$ (C), 145.0 (CH), 143.0 (CH), 132.6 (CH), 130.3 (C), 129.7 (C), 124.9 (C), 123.2 (CH), 115.4 (CH), 43.6 (CH₂).

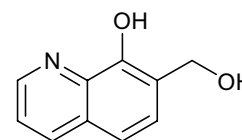
IR-Spektrum: $\nu = 2836, 2542, 2017, 1918, 1825, 1622, 1596, 1547, 1485, 1385, 1357, 1303, 1237, 1198, 1149, 1080, 1015, 913, 865, 779, 692, 603, 530, 485$ cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 193$ [M]⁺.

Elementaranalyse: ber. für: C₁₀H₈NOCl·HCl: C: 52.20 H: 3.94 N: 6.09 gef.: C: 52.55 H: 4.00 N: 6.17.

7-(Hydroxymethyl)-8-hydroxychinolin (33-H)

Zu einer wässrigen Lösung von 5.0 mmol 7-(Chloromethyl)-8-hydroxychinolin wird eine 25%ige Ammoniaklösung zugegeben



bis die Lösung stark basisch ist. Anschließend wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 350 mg (40%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , a7032394): $\delta = 8.88$ (br s, 1H), 8.86 (dd, $J = 1.5/4.2$ Hz, 1H), 8.53 (dd, $J = 1.5/8.4$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 4.2/8.4$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 5.19 (br s, 1H), 4.83 (s, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆, a7032708): δ = 153.1 (C), 148.2 (CH), 139.1 (C), 133.6 (CH), 128.6 (C), 127.3 (C), 127.0 (CH), 122.0 (CH), 110.5 (CH), 61.2 (CH₂).

IR-Spektrum: ν = 3349, 3051, 2900, 2838, 2727, 2637, 1616, 1579, 1516, 1425, 1337, 1276, 1208, 1154, 1080, 999, 826, 797, 706, 621, 575, 524, 492 cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 175 [M]⁺.

HRMS: ber.: 175.0663328 gef.: 175.0663398

Elementaranalyse: ber. für: C₁₀H₉NO₂·H₂O·0.125NH₃: C: 60.79 H: 5.93 N: 7.98 gef.: C: 60.17 H: 5.78 N: 8.09.

5.3.1.3 Synthese von 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten

Durch Erhitzen auf 50°C für vier Stunden in Ethanol werden 16.6 mmol (1.0 Äquiv.) 5-Sulfonsäure-8-hydroxychinolin mit 33.2 mmol (2.0 Äquiv.) Formaldehyd aus einer 37%igen wässrigen Lösung und 56.4 mmol (3.4 Äquiv.) Morpholin gelöst. Die Lösung wird danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und säulenchromatographisch (Dichlormethan/ Methanol 96:4) gereinigt.

Eine Lösung aus dem erhaltenen 10.8 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-7-methylmorpholin zusammen mit 11.4 mmol (1.1 Äquiv.) Hexamethylentetramin in 10 mL Eisessig wird zu einer siedenden Lösung aus 11.4 mmol (1.1 Äquiv.) Urotropin und 8 mL Eisessig getropft und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt.

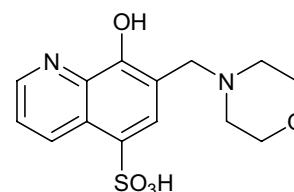
Damit das 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehyd aus dem entstandenen 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-7-carbaldehyd erhalten werden kann, werden 200 mL Wasser zugegeben und der Feststoff abfiltriert, unter reduziertem Druck getrocknet, mit 50%iger Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Zur Herstellung von 8-Hydroxychinolin-5-chlor-7-carbaldehyd werden die ersten beiden Syntheseschritte analog mit 5-Chlor-8-hydroxychinolin durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck destillativ entfernt, wenig Wasser zugegeben und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Der Feststoff wird aus Aceton umkristallisiert.

8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-7-methylmorpholin (29-H)

Ausbeute: 99% eines gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, D₂O, a9012719): δ = 8.88 (dd, J = 1.1/8.7 Hz, 1H), 8.68 (dd, J = 1.1/4.4, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.62 (dd, J = 4.4/8.7, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.78 (m, 4H), 3.10 (m, 4H).



IR-Spektrum: ν = 3447, 3273, 2967, 2461, 2098, 1630, 1573, 1495, 1445, 1374, 1273, 1209, 1156, 1113, 1083, 1038, 985, 954, 908, 863, 790, 729, 692, 657 cm⁻¹.

positiv-ESI-MS: m/z = 325.0 [C₁₄H₁₁N₂O₅S]⁺ (korrektes Isotopenpattern).

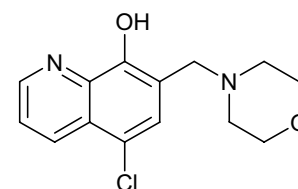
Elementaranalyse: ber. für: C₁₄H₁₆N₂O₅S·H₂O: C: 49.11 H: 5.30 N: 8.18 gef.: C: 48.49 H: 5.42 N: 8.24.

8-Hydroxychinolin-5-chlor-7-methylmorpholin (27-H)

Ausbeute: 96% eines roten Feststoffes.

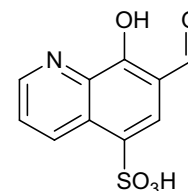
Schmelzpunkt: 102°C.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, a8082704): δ = 8.82 (dd, J = 1.7/4.1 Hz, 1H), 8.41 (dd, J = 1.7/8.6 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 4.1/8.6 Hz, 1H), 7.32 (s, 1H), 3.70 (t, J = 4.7 Hz, 4H), 2.57 (t, J = 4.7 Hz, 4H).

**8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-7-carbaldehyd (30-H)**

Ausbeute: 76% eines orangen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, D₂O, a9012609): δ = 8.81 (br s, 1H), 8.64 (br s, 1H), 8.26 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.72 (br s, 1H), 3.53 (br s, 1H).



IR-Spektrum: ν = 3132, 2975, 2840, 2642, 2323, 2181, 2102, 1986, 1948, 1802, 1669, 1607, 1569, 1537, 1509, 1471, 1433, 1404, 1346, 1294, 1268, 1243, 1223, 1195, 1151, 1126, 1045, 980, 956, 905, 818, 781, 738, 685 cm⁻¹.

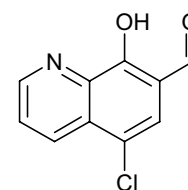
negativ-ESI-MS: m/z = 252.1 [C₁₀H₆NO₅S]⁻ (korrektes Isotopenpattern).

8-Hydroxychinolin-5-chlor-7-carbaldehyd (28-H)

Ausbeute: 18% eines gelben Feststoffes.

Schmelzpunkt: 210°C.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-*d*₆, a8091019): δ = 10.55 (s,



2H), 9.11 (dd, $J = 1.2/4.2$ Hz, 1H), 8.57 (dd, $J = 1.2/8.6$ Hz, 1H), 7.93 (dd, $J = 4.2/8.6$ Hz, 1H), 7.82 (s, 1H).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6 , a8091019): $\delta = 188.5$ (CH), 158.8 (C), 150.3 (CH), 140.7 (C), 133.5 (CH), 129.8 (C), 126.1 (CH), 123.2 (CH), 120.2 (C), 119.2 (C).

IR-Spektrum: $\nu = 3358, 1662, 1501, 1423, 1381, 1325, 1212, 1169, 950, 891, 800, 730, 654, 532, 487$ cm^{-1} .

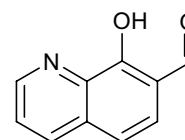
positiv-ESI-MS: $m/z = 208.3$ [$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl}]^+\text{H}^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C: 55.45 H: 3.26 N: 6.47 gef.: C: 55.96 H: 3.00 N: 6.72.

8-Hydroxychinolin-7-carbaldehyd (31-H)

Ausbeute: 42 % eines gelben Feststoffes.

Schmelzpunkt: 178°C.



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , a6010927): $\delta = 10.44$ (s, 1H), 8.89 (dd, $J = 1.5/4.2$ Hz, 1H), 8.30 (dd, $J = 1.5/8.4$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 4.2/8.4$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H).

IR-Spektrum: $\nu = 3292, 2854, 2291, 2103, 1951, 1673, 1622, 1570, 1504, 1459, 1429, 1384, 1337, 1272, 1216, 1130, 1040, 996, 831, 795, 767, 726, 696, 661$ cm^{-1} .

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 173$ [M] $^+$.

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$: C: 66.40 H: 4.07 N: 7.69 gef.: C: 67.03 H: 4.31 N: 7.82.

5.3.2 Komplexierung von 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Komplexe mit 1-(8-Hydroxychinolin-7-yl)methylketon und 8-Hydroxychinolin-7-carbaldehydderivaten:

Zu 0.30 mmol (6.0 Äquiv.) eines Liganden werden 0.10 mmol (2.0 Äquiv.) des zweiwertigen Metallacetats und 0.05 mmol (1.0 Äquiv.) Lithiumcarbonat gegeben, mit 15 mL Dimethylformamid versetzt und über Nacht bei 50°C gerührt. Danach wird das Dimethylformamid unter reduziertem Druck entfernt und die Komplexe mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1377.0$ [$\text{Li}_3(\mathbf{28})_6\text{Co}_2$] $^+$, 1423.9 [$\text{Li}(\mathbf{28})_6\text{Co}_3$] $^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{60}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Cl}_6\text{Co}_2\text{Li}_3\cdot\text{OAc}\cdot 8\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{MeOH}$: C: 46.37 H: 3.83 N: 4.92 gef.: C: 46.26 H: 3.82 N: 4.97.

5.4 8-Hydroxychinolin-7-aminoderivate

5.4.1 Synthese der Liganden

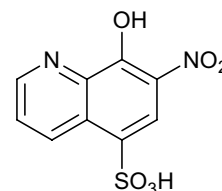
5.4.1.1 Synthese der nitro- bzw. aminohaltigen 8-Hydroxychinolinderivate

In 100 mL konz. Schwefelsäure werden 41.1 mmol (1.0 Äquiv.) 8-Hydroxychinolin (**1a-H**) gelöst, anschließend auf 0°C gekühlt und 41.1 mmol (1.0 Äquiv.) konz. Salpetersäure (bzw. 82.2 mmol (2.0 Äquiv.) für 5,7-Dinitro-8-hydroxychinolin (**34-H**)) so langsam zugegeben, dass die Temperatur nicht über 10°C steigt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung auf Eis gegossen, der entstandene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Synthese für die 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäuremonohydrat (**1b-H**) erfolgt analog. Es werden die 7-Nitro-8-hydroxychinolinderivate gebildet.

7-Nitro-5-sulfonsäure-8-hydroxychinolin (**36-H**)

Ausbeute: 10.8 g (84%) eines orangen Feststoffes.

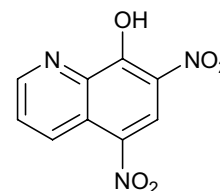
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, a7061457): $\delta = 9.32$ (dd, $J = 1.5/8.7$ Hz, 1H), 9.03 (dd, $J = 1.5/4.5$ Hz, 1H), 8.45 (s, 1H), 7.55 (dd, $J = 4.5/8.7$ Hz, 1H).



5,7-Dinitro-8-hydroxychinolin (**34-H**)

Ausbeute: 9.19 g (82%) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, a8070420): $\delta = 9.84$ (dd, $J = 1.3/8.8$ Hz, 1H), 9.29 (s, 1H), 8.95 (dd, $J = 1.3/5.2$ Hz, 1H), 8.29 (dd, $J = 5.2/8.8$ Hz, 1H).



MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 235$ [M] $^+$.

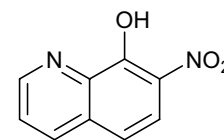
Die Entfernung der Sulfonsäuregruppe erfolgt durch Versetzung von 7.69 mmol 7-Nitro-5-sulfonsäure-8-hydroxychinolin (**36-H**) mit 6.4 mL halbkonzentrierter

Schwefelsäure. Nach dem Erhitzen für zwei Stunden unter Rückfluss wird die Lösung auf Eis gegossen und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

7-Nitro-8-hydroxychinolin (37-H)

Ausbeute: 7.43 g (82%) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, a7061909): δ = 9.05 (dd, J = 1.7/4.4 Hz, 1H), 8.17 (dd, J = 1.7/8.5 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 4.4/8.5 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 9.3 Hz, 1H).

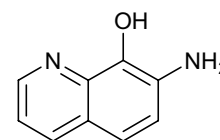


Zur Herstellung der Aminoderivate werden in der Siedehitze 37.5 mmol (1 Äquiv.) 7-Nitro-8-hydroxychinolin (37-H) mit 561 mg Pd-C (10%) in 185 mL Ethanol gelöst und 75.0 mmol (1 Äquiv.) Hydrazin-Monohydrat (96%) langsam zugegeben und für weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Feste Bestandteile werden abfiltriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, mit wenig Wasser versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen unter reduziertem Druck entfernt. Die Synthese des 5,7-Diamino-8-hydroxychinolins (35-H) erfolgt analog unter Verwendung der doppelten Menge des Katalysators und Hydrazin-Monohydrats.

7-Amino-8-hydroxychinolin (38-H)

Ausbeute: 5.64 g (94%) eines gelben Feststoffes.

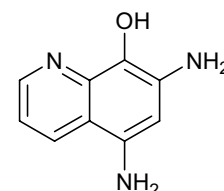
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7062027): δ = 8.62 (dd, J = 1.5/4.2 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 1.5/8.2 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 4.2/8.2 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 4.20 (br s, 2H).



5,7-Diamino-8-hydroxychinolin (35-H)

Ausbeute: 5.12 g (78%) einer roten Flüssigkeit.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₃OD, a8081226): δ = 8.99 (dd, J = 1.6/4.7 Hz, 1H), 8.63 (dd, J = 1.6/5.0 Hz, 1H), 7.49 (dd, J = 4.7/5.0 Hz, 1H), 7.23 (s, 1H).



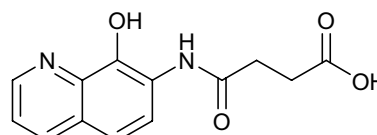
MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 175 [M]⁺.

5.4.1.2 Synthese der Amide des 7-Amino-8-hydroxychinolin

In Dichlormethan werden 1.25 mmol 7-Amino-8-hydroxychinolin und 1.25 mmol Bernsteinsäureanhydrid gegeben und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

3-(8-Hydroxyquinolin-7-ylcarbamoyl)propionsäure (48-H)

Ausbeute: 228 mg (70%) eines schwarzroten Feststoffes.



¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆, a8073045):

δ = 9.55 (br s, 1H), 8.83 (dd, J = 1.5/4.3 Hz, 1H), 8.27 (dd, J = 1.5/8.5 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.51 (dd, J = 4.3/8.5 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 2.71 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.54 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.41 (br s, 1H).

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 260 [M]⁺.

IR-Spektrum: ν = 3853, 3744, 3452, 3324, 2929, 2366, 2341, 1730, 1633, 1526, 1423, 1391, 1299, 1211, 1166, 911, 832, 700, 618, 536, 485 cm⁻¹.

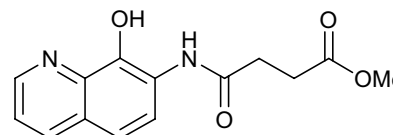
Von der 3-(8-Hydroxyquinolin-7-ylcarbamoyl)propionsäure werden 0.25 mmol in Methanol gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für vier Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat und Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird wenig Wasser zugegeben, mehrfach mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit.

3-(8-Hydroxyquinolin-7-ylcarbamoyl)propionsäuremethylester (49-H)

Ausbeute: 21.2 mg (31%) eines schwarzen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a8073138): δ =

8.61 (dd, J = 1.4/4.2 Hz, 1H), 7.95 (dd, J = 1.4/8.1 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 4.2/8.1 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.98 (br s, 1H), 3.63 (s, 3H), 2.75 (m, 2H), 2.57 (m, 2H).



MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 274 [M]⁺.

N-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-benzoesäureamid wird durch Erhitzen für eine Stunde unter Schutzgas von 1.25 mmol (1.0 Äquiv.) Benzoesäure und 1.37 mmol

(1.1 Äquiv.) Carbonyldiimidazol in trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 1.25 mmol (1.0 Äquiv.) 7-Amino-8-hydroxychinolin wird die Lösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittel wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und aus Dichlormethan umkristallisiert.

(N)-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-benzoesäureamid (47-H)

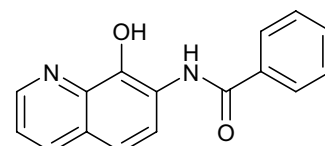
Ausbeute: 72.6 mg (22%) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7080930): $\delta = 8.78$

(s, 1H), 8.16 (dd, $J = 1.4/8.3$ Hz, 1H), 8.00 (s, 2H), 7.98

(dd, $J = 1.4/8.3$ Hz, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $J = 4.2/8.4$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 4.2/8.4$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 3.98 (br s, 1H).

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 264$ [M]⁺.



5.4.1.3 Synthese der Harnstoffderivate des 7-Amino-8-hydroxychinolin

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Harnstoffderivate:

Unter Schutzgas werden 1.25 mmol (1.0 Äquiv.) 7-Amino-8-hydroxychinolin in trockenem Chloroform oder Dimethylformamid gelöst und mit 1.25 mmol (1.0 Äquiv.) des entsprechenden Isocyanats bzw. Thioisocyanats langsam versetzt. Die Lösung wird über Nacht zum Sieden bzw. auf 90°C erhitzt.

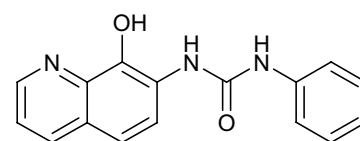
Substanzen, bei denen über Nacht ein Feststoff ausgefallen ist, wird dieser abfiltriert und unter reduziertem Druck getrocknet. Die übrigen Lösungen werden unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Feststoff mit wenig Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit und unter reduziertem Druck getrocknet.

1-Phenyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (39-H)

Ausbeute: 202 mg (58%) eines farblosen Feststoffes.

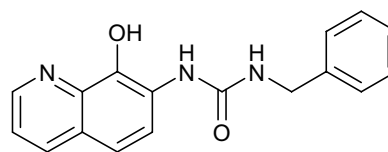
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, a7073103): $\delta =$

9.44 (s, 1H), 8.82 (dd, $J = 4.1/1.5$ Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.50 (dd, $J = 4.1/8.6$ Hz, 1H), 8.26 (dd, $J = 8.6/1.5$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.41 (m, 2H), 7.29 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 6.97 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H).



1-Benzyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (40-H)**Ausbeute:** 128 mg (35%) eines bläulichen Feststoffes.**¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆, b7110749):**

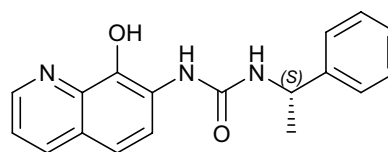
$\delta = 8.80$ (dd, $J = 1.7/4.1$ Hz, 1H), 8.49 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 8.23 (dd, $J = 1.7/8.2$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.34 (m, 5H), 4.35 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H).



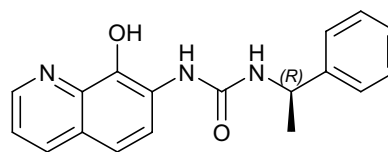
¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, DMSO-*d*₆, b7110749): $\delta = 155.7$ (C), 148.7 (CH), 140.6 (C), 139.4 (C), 138.3 (C), 136.2 (C), 128.7 (CH), 127.5 (2CH), 127.2 (CH), 126.5 (C), 123.9 (C), 120.7 (CH), 119.9 (CH), 117.5 (CH), 43.4 (CH₂).

MS (EI-DIP, 70eV): $m/z = 293$ [M]⁺.**IR-Spektrum:** $\nu = 3296, 3030, 1636, 1556, 1503, 1465, 1431, 1406, 1376, 1334, 1274, 1233, 1189, 1090, 1049, 964, 824, 786, 746, 700, 664, 572, 527, 468$ cm⁻¹.**Elementaranalyse:** ber. für: C₁₇H₁₅N₃O₂·0.5H₂O: C: 67.13 H: 5.60 N: 13.73 gef.: C: 67.54 H: 5.33 N: 13.90.**1-(S)-Phenylmethyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (41S)****Ausbeute:** 150 mg (39%) eines farblosen Feststoffes.**Schmelzpunkt:** 180°C (Zersetzung).**¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7062073):** $\delta =$

8.64 (dd, $J = 1.5/4.2$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.02 (dd, $J = 1.5/8.2$ Hz, 1H), 7.28 (m, 7H), 4.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.50 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

**1-(R)-Phenylmethyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (41R)****Ausbeute:** 161 mg (42%) eines farblosen Feststoffes.**Schmelzpunkt:** 180°C (Zersetzung).**¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7103163):** $\delta =$

8.65 (dd, $J = 1.5/4.2$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.02 (dd, $J = 1.5/8.2$ Hz, 1H), 7.28 (m, 7H), 4.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.49 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

**IR-Spektrum:** $\nu = 3335, 3286, 2974, 1643, 1553, 1502, 1461, 1429, 1371, 1348, 1270, 1233, 1186, 1137, 1087, 951, 826, 788, 751, 700, 672, 539, 491$ cm⁻¹.**MS (EI-DIP, 70eV):** $m/z = 307$ [M]⁺.**Elementaranalyse:** ber. für: C₁₈H₁₇N₃O₂·2.5CHCl₃: C: 62.24 H: 4.94 N: 11.83 gef.: C: 62.00 H: 4.99 N: 12.18.

1-Diphenylmethyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (44-H)

Ausbeute: 434 mg (94%) eines schwarzgrauen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 195°C (Zersetzung).

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆, a8011538):

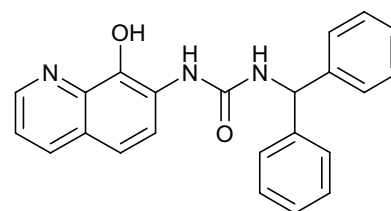
δ = 8.79 (dd, J = 1.4/4.1 Hz, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.48 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.22 (dd, J = 1.4/8.2 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.35 (m, 8H), 7.25 (m, 2H), 6.04 (d, J = 8.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, DMSO-*d*₆, a8011538): δ = 154.8 (C), 148.6 (CH), 143.7 (C), 139.4 (C), 138.3 (C), 136.2 (CH), 128.9 (2CH), 128.8 (C), 127.3 (8CH), 126.4 (C), 123.9 (C), 120.4 (CH), 119.8 (CH), 117.6 (CH), 57.4 (CH).

IR-Spektrum: ν = 3316, 3027, 1642, 1588, 1547, 1502, 1460, 1434, 1406, 1376, 1334, 1272, 1230, 1186, 1090, 1047, 953, 830, 790, 739, 697, 543, 486 cm⁻¹.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 369 [M]⁺.

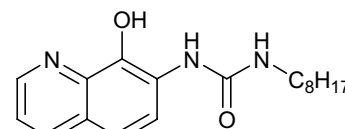
Elementaranalyse: ber. für: C₂₃H₁₉N₃O₂·0.25CHCl₃: C: 69.94 H: 4.86 N: 10.52 gef.: C: 69.62 H: 5.12 N: 10.50.

**1-Octyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (45-H)**

Ausbeute: 150 mg (38%) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆, a7073110): δ =

8.78 (dd, J = 1.8/4.0 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.22 (dd, J = 1.8/8.3 Hz, 2H), 7.37 (dd, J = 4.0/8.3 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.96 (m, 1H), 3.10 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 1.43 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.28 (d, J = 7.1 Hz, 10H), 0.86 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

**1-Octadecyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)harnstoff (46-H)**

Ausbeute: 563 mg (99%) eines farblosen Feststoffes.

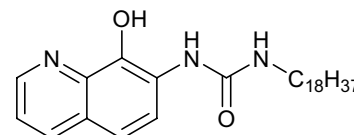
Schmelzpunkt: 102°C.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a7072616): δ =

8.72 (dd, J = 1.5/4.2 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 1.5/8.2 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 4.2/8.2 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 3.24 (t, J = 4.2 Hz, 2H), 1.58 (quin, J = 6.4 Hz, 2H), 1.20 (m, 30H), 0.81 (t, J = 6.4 Hz, 3H).

IR-Spektrum: ν = 3310, 2918, 2850, 1713, 1634, 1548, 1504, 1468, 1373, 1331, 1242, 1188, 1137, 828, 722 cm⁻¹.

positiv-ESI-MS: m/z = 456.0 [MH]⁺ (korrektes Isotopenpattern).

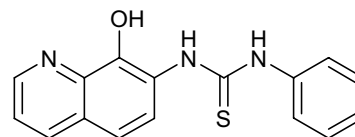


Elementaranalyse: ber. für: $C_{28}H_{45}N_3O_2$: C: 72.18 H: 9.72 N: 8.99 gef.: C: 72.38 H: 9.53 N: 8.52.

1-Phenyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)thioharnstoff (42-H)

Ausbeute: 151 mg (41%) eines rötlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: $>250^\circ\text{C}$ (Zersetzung).



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, a7080787): $\delta = 10.04$ (s, 1H), 9.46 (m, 1H), 8.92 (dd, $J = 4.3/1.6$ Hz, 1H), 8.85 (dd, $J = 4.3/1.6$ Hz, 1H), 8.45 (dd, $J = 8.4/1.6$ Hz, 1H), 8.32 (dd, $J = 8.4/1.6$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.14 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H).

IR-Spektrum: $\nu = 3991, 3323, 3175, 1706, 1627, 1590, 1545, 1503, 1471, 1407, 1359, 1337, 1300, 1252, 1187, 1092, 1047, 887, 823, 787, 758, 696, 652, 5615, 508, 484 \text{ cm}^{-1}$.

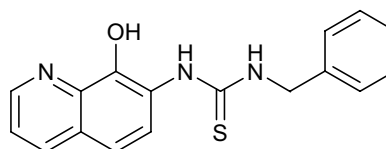
MS (EI-DIP, 70eV): 295 m/z $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: für $C_{16}H_{13}N_3OS$: C: 62.42, H: 4.26, N: 13.54 gef.: C: 62.40, H: 4.23, N: 13.44.

1-Benzyl-3-(8-hydroxychinolin-7-yl)thioharnstoff (43-H)

Ausbeute: 201 mg (52%) eines braunen Feststoffes.

Schmelzpunkt: $>250^\circ\text{C}$ (Zersetzung).



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, a7121702):

$\delta = 9.36$ (br s, 1H), 8.85 (m, 1H), 8.43 (m, 1H), 8.30 (m, 1H), 8.07 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.36 (m, 4H), 7.27 (m, 1H), 4.78 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, a7121702): $\delta = 181.6$ (C), 148.6 (CH), 145.6 (C), 139.4 (C), 139.0 (C), 136.4 (CH), 128.7 (2CH), 127.9 (2CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (C), 123.8 (C), 121.5 (CH), 116.7 (CH), 47.8 (CH_2).

IR-Spektrum: $\nu = 3264, 3043, 1631, 1588, 1547, 1502, 1476, 1403, 1334, 1250, 1189, 1093, 1043, 969, 829, 734, 700, 670, 487 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI-DIP, 70eV): m/z = 309 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: ber. für: $C_{17}H_{15}N_3OS$: C: 66.00 H: 4.89 N: 13.58 gef.: C: 65.91 H: 5.05 N: 13.41.

5.4.2 Komplexierung von 8-Hydroxychinolin-7-nitro-, 8-Hydroxychinolin-7-harnstoff- und 8-Hydroxychinolin-7-amidderivaten

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Komplexe mit 8-Hydroxychinolin-7-harnstoff- und 8-Hydroxychinolin-7-amidderivaten:

Zu 0.20 mmol (2.0 Äquiv.) eines Liganden werden 0.10 mmol (1.0 Äquiv.) des zweiwertigen Metallacetats gegeben mit 15 mL Dimethylformamid versetzt und über Nacht bei 50°C gerührt. Danach wird das Dimethylformamid unter reduziertem Druck entfernt und die Komplexe mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Komplex [(41S)₆Ni₃]

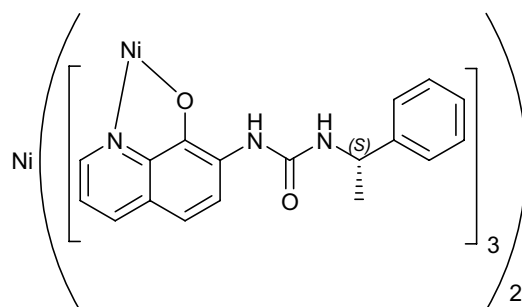
Ausbeute: 200 mg (99%) eines grünlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3961, 3914, 3871, 3854, 3652, 3630, 3344, 3053, 3029, 2969, 2930, 1691, 1605, 1534, 1502, 1448, 1426, 1368, 1319, 1258, 1218, 1192, 1136, 1101, 909, 826, 787, 750, 700, 676, 587, 543 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2376.0 [(41S)_7Ni_4]^+, 1706.5 [(41S)_5Ni_3]^+, 1365.4 [Na(41S)_4Ni_2]^+, 1034.3 [(41S)_3Ni_2]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $C_{108}H_{96}N_{18}O_{12}Ni_3 \cdot 7H_2O$: C: 60.61 H: 5.18 N: 11.78 gef.: C: 60.35 H: 4.89 N: 11.42.



Komplex [(41S)₆Co₃]

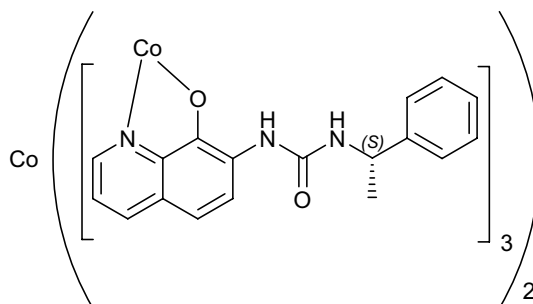
Ausbeute: 197 mg (98%) eines rötlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3550, 3377, 3059, 3028, 2971, 1673, 1600, 1536, 1501, 1455, 1422, 1369, 1320, 1262, 1198, 1137, 1109, 1072, 825, 757, 701, 669, 564 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2014.7 [(41S)_6Co^{III}_3]^+, 1977.7 [Na(41S)_6Co^{III}_2]^+, 1000.3 [Na(41S)_3Co^{III}]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $C_{108}H_{96}N_{18}O_{12}Co_3 \cdot 4H_2O$: C: 62.16 H: 5.02 N: 12.08 gef.: C: 61.90 H: 5.10 N: 11.74.



Komplex [(41S)₆Mn₃]

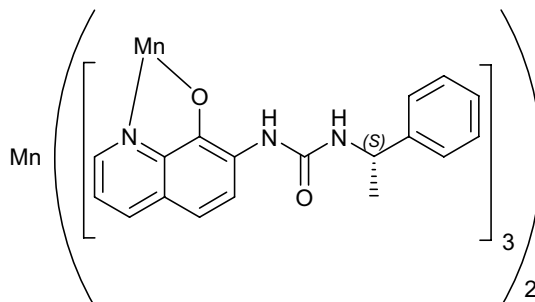
Ausbeute: 198 mg (99%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3402, 3309, 2968, 1696, 1602, 1527, 1498, 1445, 1365, 1320, 1294, 1252, 1193, 1100, 1075, 824, 749, 701, 674, 583 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2025.6 \text{ [Na(41S)}_6\text{Mn}_3\text{]}^+, 1696.4 \text{ [(41S)}_5\text{Mn}_3\text{]}^+, 1357.4 \text{ [Na(41S)}_4\text{Mn}_2\text{]}^+, 1024.3 \text{ [Na}_2\text{(41S)}_6\text{Mn}_3\text{]}^{2+}, 859.2 \text{ [Na(41S)}_5\text{Mn}_3\text{]}^{2+}, 694.7 \text{ [(41S)}_4\text{Mn}_3\text{]}^{2+}$ (korrektes Isotopenmuster).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Mn}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C: 60.93 H: 5.21 N: 11.84 gef.: C: 61.03 H: 4.93 N: 11.30.

**Komplex [(41S)₆Cu₃]**

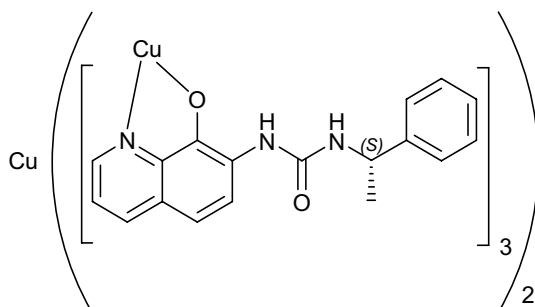
Ausbeute: 91.3 mg (45%) eines grünlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3317, 2969, 1641, 1599, 1555, 1501, 1458, 1423, 1374, 1322, 1229, 1203, 1111, 820, 782, 755, 702, 667, 558 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 2050.7 \text{ [Na(41S)}_6\text{Cu}_3\text{]}^+, 1375.4 \text{ [Na(41S)}_4\text{Cu}_2\text{]}^+, 698.2 \text{ [Na(41S)}_2\text{Cu]}^+$ (korrektes Isotopenmuster).

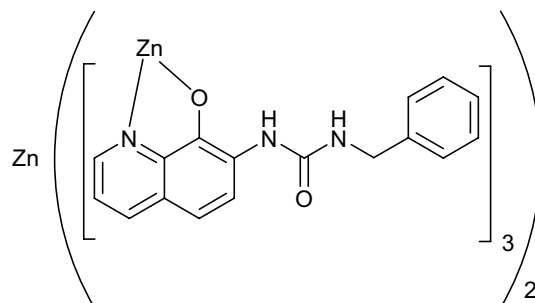
Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Cu}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C: 61.75 H: 4.99 N: 12.00 gef.: C: 61.90 H: 5.48 N: 12.05.

**Komplex [(40)₆Zn₃]**

Ausbeute: 181 mg (93%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a8012859): $\delta = 8.20 \text{ (dd, } J = 1.5/8.2 \text{ Hz, 1 H)}, 8.14 \text{ (d, } J = 9.2 \text{ Hz, 1H)}, 7.66 \text{ (dd, } J =$



1.5/4.7 Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 6.84 (dd, $J = 4.7/8.2$ Hz, 1H), 6.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.01 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.59 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 3.03 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.55 (br s, 2H).

IR-Spektrum: $\nu = 3408, 3265, 3029, 1695, 1603, 1536, 1500, 1499, 1366, 1321, 1257, 1195, 1101, 825, 746, 700, 676, 581, 523$ cm^{-1} .

negativ-ESI-MS: $m/z = 1891.5$ $[\text{Li}(\mathbf{40})_6\text{Zn}_2]^-$, 1907.4 $[\text{Na}(\mathbf{40})_6\text{Zn}_2]^-$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Zn}_2\text{Li}_3 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C: 60.24 H: 4.45 N: 6.11 gef.: C: 60.00 H: 4.31 N: 6.30.

Komplex $[(\mathbf{40})_6\text{Ni}_3]$

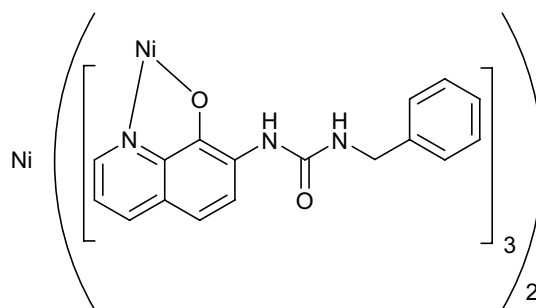
Ausbeute: 183 mg (95%) eines grünlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: $>250^\circ\text{C}$.

IR-Spektrum: $\nu = 3344, 3306, 3028, 1685, 1651, 1594, 1539, 1501, 1450, 1368, 1317, 1264, 1194, 1103, 823, 742, 699, 677, 580$ cm^{-1} .

negativ-ESI-MS: $m/z = 1927.3$ $[(\mathbf{40})_6\text{Ni}_3\text{-H}]^-$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{102}\text{H}_{84}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Ni}_3 \cdot 3\text{MeOH}$: C: 62.24 H: 4.78 N: 12.44 gef.: C: 62.43 H: 5.32 N: 12.98.



Komplex $[(\mathbf{40})_6\text{Mn}_3]$

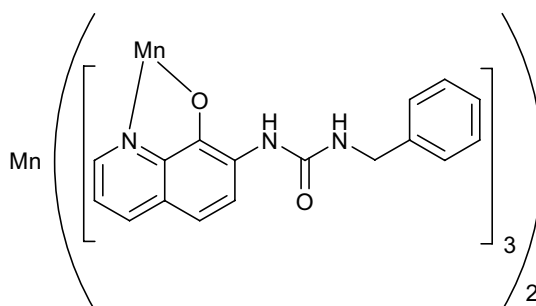
Ausbeute: 175 mg (91%) eines gelblichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: $>250^\circ\text{C}$.

IR-Spektrum: $\nu = 3402, 3305, 3028, 1695, 1586, 1534, 1500, 1444, 1367, 1319, 1260, 1194, 1101, 825, 787, 700, 675, 528$ cm^{-1} .

negativ-ESI-MS: $m/z = 1918.7$ $[(\mathbf{40})_6\text{Mn}_3\text{-H}]^-$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{102}\text{H}_{84}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Mn}_3 \cdot \text{Mn}(\text{OAc})_2$: C: 60.87 H: 4.34 N: 12.05 gef.: C: 60.76 H: 4.49 N: 11.95.



Komplex [(40)₆Co₃]

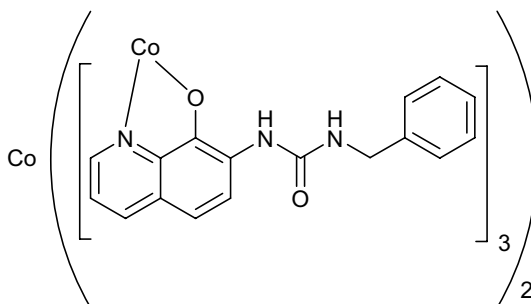
Ausbeute: 176 mg (91%) eines rötlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3323, 3059, 3030, 1682, 1596, 1542, 1500, 1455, 1423, 1368, 1319, 1262, 1196, 1107, 823, 747, 699, 669, 558 \text{ cm}^{-1}$.

negativ-ESI-MS: $m/z = 1929.5 [(\mathbf{40})_6\text{Co}_3\text{-H}]^-$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{102}\text{H}_{84}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Co}_3 \cdot \text{Co}(\text{OAc})_2$: C: 60.40 H: 4.30 N: 11.96
gef.: C: 60.65 H: 4.28 N: 11.67.

**Komplex [(45)₆Ni₃]**

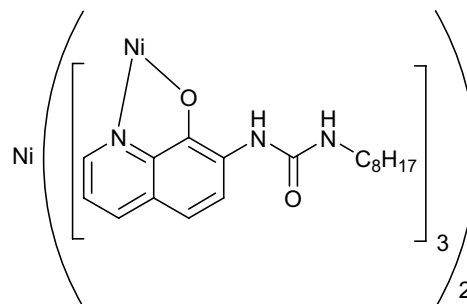
Ausbeute: 198 mg (96%) eines grünlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3344, 3306, 3028, 1685, 1651, 1594, 1539, 1501, 1450, 1368, 1317, 1264, 1194, 1103, 823, 742, 699, 677, 580 \text{ cm}^{-1}$.

negativ-ESI-MS: $m/z = 2060.4 [(\mathbf{45})_6\text{Ni}_3\text{-H}]^-$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{102}\text{H}_{84}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Ni}_3 \cdot 3\text{MeOH}$: C: 62.24 H: 4.78 N: 12.44
gef.: C: 62.43 H: 5.32 N: 12.98.

**Komplex [(39)₆Ni₃]**

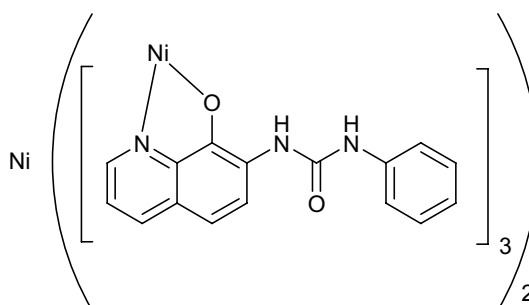
Ausbeute: 88.6 mg (48%) eines grünlichen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3327, 3052, 1658, 1597, 1550, 1499, 1448, 1374, 1312, 1251, 1194, 1108, 824, 752, 693, 506 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1961.7 [\text{Li}(\mathbf{39})_6\text{Ni}_3 \cdot \text{CCl}_3]^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Ni}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: C: 57.42, H: 4.52 N: 12.56 gef.:
C: 57.94, H: 3.99, N: 12.48.



Komplex [(39)₆Mn₃]

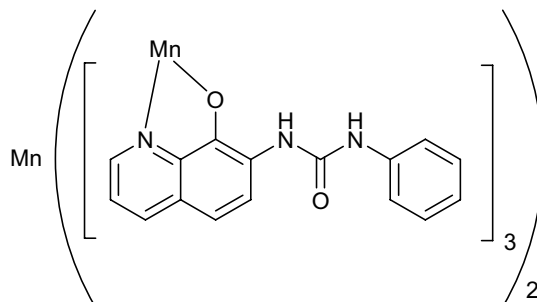
Ausbeute: 55.0 mg (30%) eines grünen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3384, 3316, 1712, 1598, 1532, 1499, 1445, 1367, 1310, 1250, 1181, 1100, 827, 752, 727, 677, 506, 470 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1855.4 \text{ [Na(39)}_6\text{Mn}_3\text{]}^+, 1554.4 \text{ [(39)}_5\text{Mn}_3\text{]}^+, 1244.7 \text{ [Na(39)}_4\text{Mn}_2\text{]}^+, 943.9 \text{ [(39)}_3\text{Mn}_2\text{]}^+$ (korrektes Isotopenpattern).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Mn}_3 \cdot 2.5\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C: 59.55, H: 4.57, N: 12.69 gef.: C: 59.64, H: 4.76, N: 12.94.

**Komplex [(39)₆Co₃]**

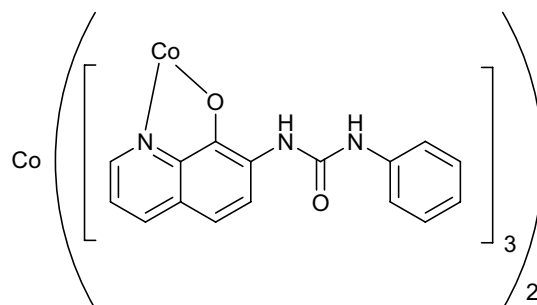
Ausbeute: 88.7 mg (48%) eines gelb-braunen Feststoffes.

Schmelzpunkt: >250°C.

IR-Spektrum: $\nu = 3314, 1645, 1596, 1552, 1499, 1456, 1424, 1375, 1304, 1255, 1203, 1113, 819, 753, 695, 641, 569, 503 \text{ cm}^{-1}$.

positiv-ESI-MS: $m/z = 1844.0 \text{ [(39)}_6\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{]}_2^+, 1230.3 \text{ [(39)}_4\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{]}^+, 951.9 \text{ [(39)}_3\text{Co}^{\text{II}}\text{]}_2^+$ (korrektes Isotopenpattern).

negativ-ESI-MS: $m/z = 1785.9 \text{ [(39)}_6\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{]}^-$ (korrektes Isotopenpattern).



6. Literaturverzeichnis

- 1 F. Wöhler, *Poggendorfs Ann. Physik*, **1828**, 12, 253.
- 2 (a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91 (b) J. M. Lehn, *Science* **1985**, 227, 849 (c) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347 (d) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041 (e) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053.
- 3 F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1992**.
- 4 (a) A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 579 (b) D. Philp, F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1243 (c) C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913 (d) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. A. Don Santos, J.-L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121.
- 5 (a) E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, 28, 2985 (b) P. Ehrlich, *Studies on Immunity*, Wiley, New York, **1906** (c) J.-P. Behr, *The Lock and Key Principle. The State of the Art – 100 years on*, Wiley, New York, **1994** (d) F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2456 (e) D. E. Koshland Jr. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2468.
- 6 C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495.
- 7 (a) M. Bolli, J. C. Litten, R. Schütz, C. J. Leumann, *Chem. & Biol.* **1996**, 3, 197 (b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375 (c) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446 (d) J. F. Stoddart, D. Philp, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242 (e) M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1095 (f) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120 (g) J. Donohue, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 502 (h) D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 83 (i) G. Cooke, V. M. Rotello, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 275 (j) V. Jubian, R. P. Dixon, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1343 (k) P. Siessl, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 509 (l) Y. Kato, M. M. Conn, J. Rebek Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3279 (m) G. Ebert, *Biopolymere*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1993** (n) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 851 (o) J. F. Stoddart, D. Philp, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242 (p) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643 (q) K. Hager, A. Franz, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2663 (r) A. El-Ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2327.

-
- 8 (a) E. C. Constable, *Chem. Ind. (London)*, **1994**, 56 (b) E.C. Constable, *Metals and Ligands Reactivity*, VCH, Weinheim, **1995** (c) L. Fabbrizi, A. Poggi (Hrsg.), *Transition metals in supramolecular chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994** (d) A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, *Perspectives in coordination chemistry*, VCH, Weinheim, **1992**.
- 9 J. S. Linsey, *New. J. Chem.* **1991**, 15, 153.
- 10 F. F. Runge, *Poggendorfs Ann.* **1834**, 31, 68.
- 11 J.I. Seeman, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 1400.
- 12 G. Collin, H. Höke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Ed.*, **2009**, Wiley-VCH.
- 13 Z. H. Skraup, *Chem. Monatsschr.* **1881**, 2, 139.
- 14 O. Doebner, W. V. Miller, *Chem. Ber.* **1883**, 16, 1664.
- 15 (a) C. C. Cheng, S. J. Yan, *Org. React.* **1982**, 28, 37 (b) C.-S. Jia, Z. Zhang, S.-J. Tu, G.-W. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 104.
- 16 (a) D. Duvelleroy, C. Perrio, C. Parisel, M.-C. Lasne, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3794 (b) L. Limpach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 969 (c) M. Conrad, L. Limpach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 944.
- 17 L. S. Povarov, *Russian Chem. Rev.* **1967**, 36, 656.
- 18 (a) W. Pfitzinger, *J. Prakt. Chem.* **1886**, 33, 100 (b) C. Beyer, *J. Prakt. Chem.* **1886**, 33, 393.
- 19 F.-R. Alexandre, A. Berecibar, R. Wrigglesworth, T. Besson, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 1413.
- 20 J. P. Phillips, *Chem. Rev.* **1956**, 271
- 21 K. Witt, *Supramolekulare Chemie von Amid- und Harnstoffsubstituierten 8-Hydroxychinolin-Derivaten*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2001**
- 22 M. Fiege, *8-Hydroxychinolinderivate als Baustein für die hierarchische Bildung helix-artiger Komplexe*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, **2006**.
- 23 (a) H. Zinner, H. Fiedler, *Arch. Pharmaz.* **1958**, 291, 330 (b) J. Polanski, F. Zouhiri, L. Jeanson, D. Desmaele, J. d'Angelo, J.-F. Mouscadet, R. Gieleciak, J. Gasteiger, M. Le Bret, *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 4647 (c) C. Bénard, F. Zouhiri, M. Normand-Bayle, M. Danet, D. Desmaele, H. Leh, J.-F. Mouscadet, G. Mbemba, C.-M. Thomas, S. Bonnefant, M. Le Bret, J. d'Angelo, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **2004**, 14, 2473.
- 24 C. Deraeve, M. Pitie, H. Mazarguil, B. Meunier, *New J. Chem.* **2007**, 31, 193.

- 25 (a) A. Y. Shen, S.N. Wu, C. T. Chiu, *J. Pharm. Pharmacol.* **1999**, *51*, 543 (b) A. F. Helin, C. A. Vanderwerf, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 229 (c) S. Sakai, Y. Shigemasa, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8145.
- 26 (a) R. G. W. Hollingshead, *Oxine and its derivatives*, Butterworths, London, **1954** (b) Desmaële, J. d'Angelo, J. F. Mouscadet, R. Gieleciak, J. Gasteiger, M. Le Bret, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 4647.
- 27 (a) E. C. Constable, *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 10013 (b) W. R. Whinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, *12*, 135 (c) L. J. Charbonnière, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *Chem. Commun.* **1994**, 1419 (d) L. J. Charbonnière, M. F. Gilet, K. Bernauer, A. F. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 39 (e) J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2565 (f) C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4139 (g) A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530 (h) G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1626 (i) R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483.
- 28 (a) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 512 (b) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285 (c) M. Albrecht, *Synlett*, **1996**, 565 (d) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309 (e) M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264
- 29 (a) R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H. D. Stachel, J. Lentmeier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085 (b) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221 (c) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977 (d) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299.
- 30 (a) A. Lutz, T. R. Ward, M. Albrecht, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 12197 (b) A. Lutz, T. R. Ward, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *81*, 207 (c) L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature*, **1995**, *374*, 790 (d) J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880.
- 31 M. Albrecht, M. Fiege, O. Osetska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 812.
- 32 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- 33 A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267.
- 34 (a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2565 (b) C. L. Atkins, J. B. Neilands,

- Biochemistry*, **1968**, *7*, 3734 (c) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987.
- 35 (a) C. J. Carrano, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5371 (b) R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540 (c) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221.
- 36 (a) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076 (b) F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813 (c) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1993**, *90*, 5394.
- 37 (a) M. Albrecht, O. Blau, E. Wegelius, K. Rissanen, *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 667 (b) M. Albrecht, R. Fröhlich, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 797.
- 38 M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10371.
- 39 (a) C. Caris, P. Baret, J. L. Pierre, G. Serratrice, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 4659 (b) P. Baret, C. G. Beguin, H. Boukhalfa, C. Caris, J. P. Laulhere, J. L. Pierre, G. Serratrice, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9760 (c) F. Launay, V. Alain, E. Destandau, N. Ramos, E. Bardez, P. Baret, J.-L. Pierre, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1269.
- 40 (a) S. Comby, D. Imbert, A. S. Chauvin, J. C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 732 (b) S. Comby, D. Imbert, C. Vandevyver, J. C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 936.
- 41 R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Sauvage, S. Fuangswasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4752.
- 42 M. Albrecht, O. Osetska, J. Klankermayer, R. Fröhlich, F. Gumy, J. C. G. Bünzli, *Chem. Commun.* **2007**, 1834.
- 43 M. Albrecht, M. Fiege, M. Baumert, M. de Groot, R. Fröhlich, L. Russo, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 609.
- 44 (a) W. H. Meek, C. H. Fuchsman, *J. Chem. Eng.* **1969**, *14*, 388 (b) A. S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 583 (c) Z. Eckstein, B. Kanik, E. Leszczynska, E. Lipczynska-Kochany, J. Pajak, M. Zawadzka, *Pol. J. Chem.* **1979**, *53*, 2373.
- 45 (a) R. D. Sommer, A. L. Rheingold, A. J. Goshe, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3940 (b) K. Nobusawa, A. Ikeda, Y. Tanaka, M. Hashizume, J. Kikuchi, M. Shirakawa, T. Kitahara, N. Fujita, S. Shinkai, *Chem. Commun.*

- 2008**, 1801 (c) H. Hennig, U. Dietze, E. Uhlemann, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1968**, 358, 264 (d) A. A. El- Bindary, A. Z. El-Sonbati, *Gaz. Chim. Ital.* **1997**, 127, 597.
- 46 S. Chandrasekaran, J. Turner, *Synth. Comm.* **1982**, 12, 727.
- 47 (a) H. A. Staab, A. Mannschreck, *Chem. Rev.* **1962**, 95, 1284 (b) H. A. Staab, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1326 (c) H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 75, 609 (d) H. A. Staab, M. Lüking, F. Dürr, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1275.
- 48 M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, L. Bagnoli, F. Marini, C. Santi, *Synlett*, **2003**, 655.
- 49 H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 407.
- 50 (a) M. Czugler, R. Neumann, E. Weber, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 100, 313 (b) J. Zhang, R. G. Xiong, Z. F. Chen, X. Z. You, G. H. Lee, S. M. Peng, *Chem. Lett.* **2001**, 676.
- 51 (a) A. Buryak, K. Severin, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8149 (b) A. Buryak, K. Severin, *J. Comb. Chem.* **2006**, 8, 540 (c) M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 48 (d) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345 (e) M. Albrecht, O. Blau, J. Zauner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3165 (f) M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Prod. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 4867 (g) C. A. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1072.
- 52 (a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, 84, 2656 (b) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1993**, 90, 5394.
- 53 J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. I. Keiter, *Anorganische Chemie*, **1993**, de Gruyter, Berlin.
- 54 D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 59, 1.
- 55 L. G. Sillén, A. E. Martell, *Stability constants*, Special Publications No 17, London, **1964**.
- 56 (a) I. Chu, H. Zhang, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5736 (b) R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Sauvage, S. Fuangswadi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4752 (c) G. P. Xue, P. B. Sauvage, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, *J. Heterocyclic Chem.* **2001**, 38, 1453 (d) A. V. Bordunov, J. S. Bradshaw, X. X. Zhang, N. K. Dalley, X. Kou, R. M. Izatt, *Inorg. Chem.* **1996**, 7229 (e) R. T. Bronson, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, R. D. Lamb, N. K. Dalley, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, P. B. Sauvage, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 11139 (f) L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti,

- N. Zaccheroni, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, P. B. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5451 (g) Z. Yang, X. X. Zhang, J. S. Bradshaw, P. B. Sauvage, K. E. Krakowiak, N. K. Dalley, N. Su, R. T. Bronson. R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3162.
- 57 (a) R. Neumann, E. Weber, A. Möckel, G. Subklew, *J. prakt. Chem.* **1998**, 340, 614 (b) E. Uhlemann, W. Mickler, E. Ludwig, *J. prakt. Chem.* **1981**, 323, 521.
- 58 (a) T. M. A. Ismail, *J. Coord. Chem.* **2005**, 58, 141 (b) R. N. Sein, S. K. Ray, *J. Chem. Soc. A*, **1932**, 1658 (c) H. Hennig, U. Dietze, E. Uhlemann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1968**, 358, 264 (d) H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4998 (e) R. M. Dodson, W. P. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2767.
- 59 H. Fiedler, *Arch. Pharmaz.* **1964**, 297, 108.
- 60 H.R. Snyder, S. Swaminathan, H. J. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 74, 6110.
- 61 (a) M. Albrecht, O. Blau, *Synthesis*, **1997**, 213 (b) M. Albrecht, O. Blau, K. Witt, E. Wegelius, M. Nissinen, K. Rissanen, R. Fröhlich, *Synthesis*, **1999**, 1819.
- 62 Q. Fernando, W. L. W. Ludekens, K. Gnanasoorian, *Analyt. Chim. Acta*, **1956**, 14, 297.
- 63 K. Matsumura, S. Sasaki, E. Tada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3093.
- 64 A. F. Helin, C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 229.
- 65 (a) M. Albrecht, K. Witt, P. Weis, E. Wegelius, R. Fröhlich, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 341, 25 (b) M. Albrecht, K. Witt, R. Fröhlich, O. Kataeva, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 561.
- 66 M. Albrecht, K. Witt, H. Röttele, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2001**, 1330.
- 67 (a) A. K. Das, A. Rueda, L. R. Falvello, S. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4365 (b) J. Heinicke, N. Peulecke, K. Karaghiosoff, P. Mayer, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2137 (c) M. H. W. Lam, S. T. C. Cheung, K. Fung, W. Wong, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4618 (d) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, S. G. Leary, *New J. Chem.* **2006**, 30, 592 (e) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1452 (f) G. B. Deacon, P. C. Junk, S. G. Leary, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2647 (g) F. Artizzu, P. Deplano, L. Marchio, M. L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe, F. Quochi, R. Orru, F. Cordella, F. Meinardi, R. Tubino, A. Mura, G. Bongiovanni, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 846.

-
- 68 (a) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3485 (b) M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2005**, 157 (c) S. Yamada, M. Yasui, T. Nogami, T. Ishida, *Dalton Trans.* **2006**, 1622.
- 69 (a) T. Pathmalingam, S. I. Gorelsky, T. J. Burchell, A.-C. Bédard, A. M. Beauchemin, R. Clérac, M. Murugesu, *Chem. Commun.* **2008**, 2782 (b) A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7627.
- 70 (a) H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999** (b) W. Haberditzl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 277 (c) H. Lueken, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8233.
- 71 P. Kreitmeier, *Einführung in die apparativen Methoden in der organischen Chemie*, Universität Regensburg, **2001**.
- 72 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.

7. Anhang

7.1 Danksagung

Ich möchte allen danken, die mir diese Dissertation ermöglicht haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. Markus Albrecht für die interessante Themenstellung und das hohe Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die Aufgabenstellung ermöglichte mir eine vielseitige, abwechslungsreiche und selbständige Tätigkeit. Die vielen Diskussionen und wertvollen Anregungen haben entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley, Frau Dr. Marianne Engesser und Herrn Dipl. Chem. Sascha S. Zhu für die Kooperationsarbeit im Zusammenhang mit den ESI- MS-Experimenten.

Herrn Dr. Roland Fröhlich für die Messungen der Kristallstrukturen und die interessanten Gespräche rund um das Thema „Kristalle“ und noch darüber hinaus.

Herrn Prof. Dr. Paul Kögerler und Dr. Manfred Speldrich für die Messungen im Zusammenhang mit den magnetochemischen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Raabe für die Messung der CD-Spektren.

Herrn Prof. Dr. Elmar Weinhold und Herrn Dipl. Chem. Thomas Macherey für die Messung der UV-Spektren.

Frau Silke Küpper, Frau Gertrud Schellenberg und Frau Christel Dittmer sowie Herrn Dr. Wolfgang Bettray für die Aufnahme der IR- und MS-Spektren. Frau Claudia Schleep für die schnellen Messungen der Elementaranalyse, die vielen wertvollen Gespräche und Frau Anette Müller und Herrn Dr. Jan Runsink für die Messung der NMR-Spektren.

Jürgen Purwin und Heinz Wollgarten für die schnelle Reparatur und Hilfen, nicht nur bei technischen Problemstellungen.

Björn Dreindl und Rolf Winkels für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Chemikalienbestellung und das stets freundliche Entgegenkommen.

Hasso Jussen für die freundliche Unterstützung nicht nur mit Glasfacharbeit.

Den Mitarbeitern der Arbeitskreise Lützen, Schalley und Engesser für die schöne Zeit und interessanten Gespräche während der Treffen und der G4-Gipfel.

Frau Susanne Grünebaum und Frau Magdalena Gerencer für die angenehmen Gesprächen.

Frau Dipl. Chem. Miriam Baumert für die angenehme Zeit im Studium und die gute Zusammenarbeit während der Dissertation.

Meinen Forschungsstudenten für die geleistete Arbeit: Christine Scherzinger, Andreas Kapelski, Roy Dolmans, Heiko Kulinna, Sabine Schäfer, Caroline Riedel, Miliias Crumbach und Johannes Lambert.

Herrn Dr. Andreas Wilden, Herrn Dr. Christian Severins und Herrn Dipl. Chem. Thomas Abel danke ich nicht nur für die Korrektur meiner Arbeit, sondern auch, dass sie während des Studiums gute Freunde geworden sind, die mir stets mit interessanten Gesprächen, Diskussionen, Hilfestellungen sowie aufmunternden Worten geholfen haben.

Frau Dipl. Chem. Susanne Fiege, ohne die ich nicht das wäre, was ich heutzutage bin.

Meinen Eltern, die mich während meines Studiums stets unterstützt und gefördert haben sowie mit aufmunternden Worten zur Seite standen.

und nicht zu letzt bei allen derzeitigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis.

7.2 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Marcel Fiege
Geboren am: 23.10.1978 in Mechernich
Nationalität: Deutsch
Familienstand: verheiratet

Werdegang

1985 – 1989 Kath. Grundschule Zülpich
1989 – 1999 Frankengymnasium Zülpich (1999 Abitur)
1999 – 2000 Zivildienst; Deutschen Roten Kreuz, Kreisverband Euskirchen e.V.

Studium

23.08.2000 – 28.05.2006	Chemie Diplom, RWTH Aachen
01.12.2005 – 28.05.2006	Diplomarbeit, RWTH Aachen, Prof. Dr. M. Albrecht „8-Hydroxychinolinderivate als Baustein für die hierarchische Bildung Helicat-artiger Komplexe“
01.06.2006 – gegenwärtig	Promotion, RWTH Aachen, Prof. Dr. M. Albrecht „Hierarchische Selbstorganisation von Helicaten mit substituierten 8-Hydroxychinolinliganden“