

Karen Witt

**Supramolekulare Chemie
von Amid- und Harnstoff-
substituierten
8-Hydroxychinolin-Derivaten**



Cuvillier Verlag Göttingen

Supramolekulare Chemie
von
Amid- und Harnstoff-
substituierten
8-Hydroxychinolin-Derivaten

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

Dissertation

von Karen Witt
aus Berlin

Universität Karlsruhe (TH) 2001

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. M. Albrecht

2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. D. Fenske

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Witt, Karen:

Supramolekulare Chemie von Amid- und Harnstoff-substituierten
8-Hydroxychinolin-Derivaten / von Karen Witt. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Karlsruhe, Univ. (TH), Diss., 2001

ISBN 3-89873-489-7

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-489-7

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1998 bis August 2001 am Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter der Leitung von Priv. Doz. Dr. Markus Albrecht angefertigt.

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

„Di(8-Hydroxyquinoline) derivatives for supramolecular chemistry. Synthesis and solid state superstructures“, M. Albrecht, O. Blau, K. Witt, E. Wegelius, M. Nissinen, K. Rissanen, R. Fröhlich, *Synthesis* **1999**, *10*, 1819.

„Solid-state structures of amide-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives“, M. Albrecht, K. Witt, E. Wegelius, K. Rissanen, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 591.

„Stereoselektive formation of a trinuclear hexa-stranded helicate-type zinc(II) complex“, M. Albrecht, K. Witt, H. Röttele, R. Fröhlich“, *Chem. Comm.* **2001**, *15*, 1330.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Prinzipien der Supramolekularen Chemie	1
1.2. Wasserstoffbrücken-Bindungen	2
1.3. Koordinative Bindungen	4
2. Aufgabenstellung	7
3. Synthesen	9
3.1. Schlüsselverbindungen für die Synthese der Amid- und Harnstoff-substituierten 8-Hydroxychinolin-Derivate	10
3.1.1. Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure 1 . .	11
3.1.2. Synthese des 7-Amino-8-hydroxychinolins 3	11
3.1.3. Synthese von 7- und 2-Aminomethyl-8-hydroxychi- nolin 5 und 6	12
3.2. Amid-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate	14
3.2.1. Derivate mit einer 8-Hydroxychinolin-Einheit	15
3.2.2. Derivate mit zwei 8-Hydroxychinolin-Einheiten . . .	17
3.2.3. Aminosäure-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate	21
3.3. Harnstoff-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate	22
3.4. Charakterisierung der Verbindungen	24
3.4.1. NMR-Daten der 8-Hydroxychinolincarbonsäure- Amide	24
3.4.2. NMR-Daten der Amino- und Aminomethyl-8-hy- droxychinoline 3 , 4 , 5 und 6 und ihrer Derivate . . .	27
3.4.3. Röntgenstruktur-Analyse	34
4. Komplexierungsstudien	48
4.1. Synthese der Komplexe	49
4.2. Charakterisierung der Komplexe	52

4.2.1.	Synthese und Strukturen der Zinkkomplexe 77 und 89	52
4.2.2.	Charakterisierung der Komplexe durch NMR-Spektroskopie	57
4.2.3.	Diskussion der fluoreszenzspektroskopischen Daten .	74
4.3.	Derivate mit zusätzlichen Bindungsstellen in der Seitenkette	76
4.3.1.	Diphenylphosphan als zusätzliche Bindungsstelle . .	76
4.3.2.	Aminoalkohol als zusätzliche Bindungsstelle	79
5.	Zusammenfassung und Ausblick	82
6.	Experimenteller Teil	85
6.1.	Allgemeine Bemerkungen	85
6.2.	8-Hydroxychinolin-Derivate	86
6.2.1.	Synthese der Bausteine	86
6.2.2.	Amide der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure	92
6.2.3.	Amide der 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäure	95
6.2.4.	Amide des 7-Amino-8-hydroxychinolin	98
6.2.5.	Harnstoffe des 7-Amino-8-hydroxychinolin	106
6.2.6.	Derivate des 7-Aminomethyl-8-hydroxychinolins . . .	109
6.2.7.	Amide des 2-Amino-8-hydroxychinolins	112
6.2.8.	8-Hydroxychinolin-Derivate mit zusätzlich funktionalisierten Seitenketten	113
6.3.	Komplexe	121
6.3.1.	Komplexe der Monoamide	121
6.3.2.	Komplexe der Diamide	125
6.3.3.	Komplexe der Harnstoffe	127
	Literaturverzeichnis	131
	A. Kristallographische Daten	137

1. Einleitung

1.1. Prinzipien der Supramolekularen Chemie

Ein wichtiger Aspekt der Chemie besteht im gezielten Aufbau definierter dreidimensionaler Strukturen. Im Fall von organischen Molekülen ist man inzwischen in der Lage, so komplexe Naturstoffe wie Taxol oder Vancomycin durch Knüpfung kovalenter Bindungen zu synthetisieren. Dabei ist sowohl die Entwicklung neuer Synthesemethoden als auch die Weiterentwicklung bekannter Reaktionen eine reizvolle Aufgabe, durch die das Verständnis von Struktur und Reaktivität erweitert wird. Da der Arbeitsaufwand mit der Größe des Moleküls deutlich ansteigt, ist die Größe von Molekülen, die durch regio- und stereoselektive Bildung kovalenter Bindungen synthetisiert werden können, allerdings begrenzt.

Neben kovalenten Wechselwirkungen, die zur Bildung von Molekülen führen, treten nicht-kovalente Wechselwirkungen auf, die Atome, Ionen oder Moleküle zu höher organisierten Einheiten verbinden, deren Eigenschaften sich von der Summe der Eigenschaften der einzelnen Komponenten unterscheiden. Für diese höher organisierten Einheiten wurde der Begriff Übermolekül geprägt [1–3]. Ein Beispiel dafür ist die Dimerisierung von Essigsäure in wasserfreiem Benzol [4].

Nicht-kovalente Wechselwirkungen sind van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipol-Wechselwirkungen, π -Stapelwechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder koordinative Bindungen zu Metallen. Nicht-kovalente Wechselwirkungen zu untersuchen und nutzbar zu machen ist Aufgabe der Supramolekularen Chemie, die auch als „Chemie über das Molekül hinaus“ bezeichnet wird [5]. Aus kleinen Bausteinen lassen sich so größere geordnete Strukturen aufbauen [6–9].

Schon früh erkannten Fischer [10] und Ehrlich [11] Prinzipien, die es Molekülen möglich machen, Übermoleküle zu bilden, und Werner entwickelte das Konzept der Nebenvalenz, um Komplexbildungen und die Protonierung von Aminen zu erklären [12]. Bei der Bildung eines Über-

1. Einleitung

moleküls führt molekulare Erkennung zwischen geeigneten Untereinheiten durch viele schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen zu einem thermodynamisch stabilen Produkt. Ein Fehler führt zu einem weniger stabilen Übermolekül. Da die Bildung des Übermoleküls reversibel ist, zerfällt dieses wieder in die Einzelteile und kann neu zusammengesetzt werden. Auf diese Weise ist es möglich, Fehler zu korrigieren. Prozesse wie die Replikation von DNA weisen daher eine geringe Fehlerrate auf, da nur jeweils zwei der vier Nukleobasen stabile Dimere miteinander bilden und eine Fehlpaarung erkannt und korrigiert werden kann. In der kovalenten Synthese besteht eine Möglichkeit zur Korrektur kaum, da die Bildung der kovalenten Bindungen oft nicht reversibel sind [13].

Die in der Biologie lange bekannten Konzepte wie Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen oder Selbstorganisation [13–16] können auf geeignete künstliche Systeme übertragen werden und ermöglichen Synthesen von maßgeschneiderten Übermolekülen mit definierten Strukturen und Funktionen, in denen künstliche Rezeptor-Moleküle Substrate fest und selektiv binden.

1.2. Wasserstoffbrücken-Bindungen

Moleküle mit polaren X-H-Bindungen können mit Atomen Y, die ein nicht-bindendes Elektronenpaar besitzen, energetisch günstige Wechselwirkungen eingehen, wobei X und Y Atome mit größerer Elektronegativität als Wasserstoff sind, also C, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br und I. Zwischen X und Y bildet sich eine Wasserstoffbrücke aus, die mit zunehmendem Dipolmoment der X-H-Bindung und des freien Elektronenpaares an Y stabiler wird. Die X-H-Gruppe wird im allgemeinen als Protonendonator (D), das Y-Atom als Protonenakzeptor (A) bezeichnet [17].

Wegen ihrer hohen Selektivität und Richtungsabhängigkeit ist die Wasserstoffbrücke besonders geeignet, Moleküle zu Übermolekülen zu verbinden. Sie wird schon 1920 bei der Assoziation von Wassermolekülen beschrieben [18]. Ihre Stärke liegt zwischen 1.2 und 12.8 kcal/mol [19]. Die Eigenschaften von Substanzen mit Wasserstoffbrückenbindungen hängen von der Stärke, der Symmetrie und der Polarität dieser Bindungen ab [20]. Der Abstand zwischen Wasserstoffbrücken-Donor und -Akzeptor ist kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (O 1.50 Å, N 1.70 Å [21] bzw. O 1.54 Å, N 1.60 Å [22]), ist also beispielsweise bei einer Wasserstoffbrücke zwischen N und O kleiner als 3.20 Å bzw. 3.14 Å.

Ein Molekül mit geeignet angeordnetem Wasserstoffbrücken-Donor

und Akzeptor kann mit einem gleichen Molekül ein Dimer bilden, das man auch als Homodimer bezeichnet. Beispiele dafür sind Carbonsäuren, Phenole und Amine. Heterodimere können aus zwei verschiedenen Molekülen entstehen, von denen eines mit einem Wasserstoffbrücken-Donor, das andere mit einem Akzeptor substituiert ist, zum Beispiel aus Pyridinen und Carboxylaten. Die Stabilität der Übermoleküle lässt sich erhöhen, wenn einzelne Erkennungsmotive kovalent miteinander verknüpft sind, die Zahl der Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen also erhöht wird [23, 24].

Es gibt inzwischen eine Vielzahl von Beispielen zur nicht-kovalenten Synthese mit Wasserstoffbrücken [17] und Untersuchungen zur Selektivität und Selbstorganisation von supramolekularen Strängen [25], der Selbstorganisation von weiteren supramolekularen Architekturen [26] und der Selbstorganisation von heteroaromatischen Molekülen [27]. Im Festkörper beeinflussen Wasserstoffbrücken entscheidend die Ausbildung der Struktur. Bestimmte Bindungsmotive lassen sich ausnutzen, um gezielt Strukturen im Festkörper zu erzeugen („crystal-engineering“) [28, 29].

Anhand einiger Regeln kann man abschätzen, welches Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv im Kristall entsteht. Jedes acide Proton, das zur Verfügung steht, bildet im Kristall Wasserstoffbrücken aus [30]. Jeder gute Akzeptor wird zum Ausbilden von Wasserstoffbrücken eingesetzt, wenn Donoren zur Verfügung stehen [31]. Der beste Donor und der beste Akzeptor bilden bevorzugt untereinander Wasserstoffbrücken aus. Falls sich durch intramolekulare Wasserstoffbrücken sechsgliedrige Ringe bilden können, ist dies gegenüber intermolekularen Wasserstoffbrücken bevorzugt [32].

Die Wasserstoffatome einer Wasserstoffbrücken-Bindung können auch mit mehr als einem Donor-Atom in Wechselwirkung treten. Man spricht dann von gegabelten oder Drei-Zentren-Bindungen. Diese Bindungen sind in der Regel länger als Zwei-Zentren-Bindungen und weichen stärker von der Linearität ab [33].

8-Hydroxychinolin bildet im Festkörper Homodimere, in denen zwei Moleküle durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton der Hydroxygruppe und dem Chinolinstickstoff miteinander verknüpft sind. Das Proton ist gleichzeitig intramolekular an den Chinolinstickstoff gebunden, sodass zwei gegabelte Wasserstoffbrücken entstehen [34]. Von diesem selbstkomplementären Bindungsmotiv ausgehend erhält man Polymere im Festkörper, wenn die Hydroxychinolineinheiten durch Alkylbrücken miteinander verbunden werden. Die Polymere unterscheiden sich im Festkörper dadurch, dass eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylbrücke zu einer doppelt gewundenen, eine ungerade An-

1. Einleitung

zahl zu einer Zick-zack-Struktur führen. Das dimere Bindungsmotiv der Hydroxychinolineinheiten bleibt dabei erhalten [35].

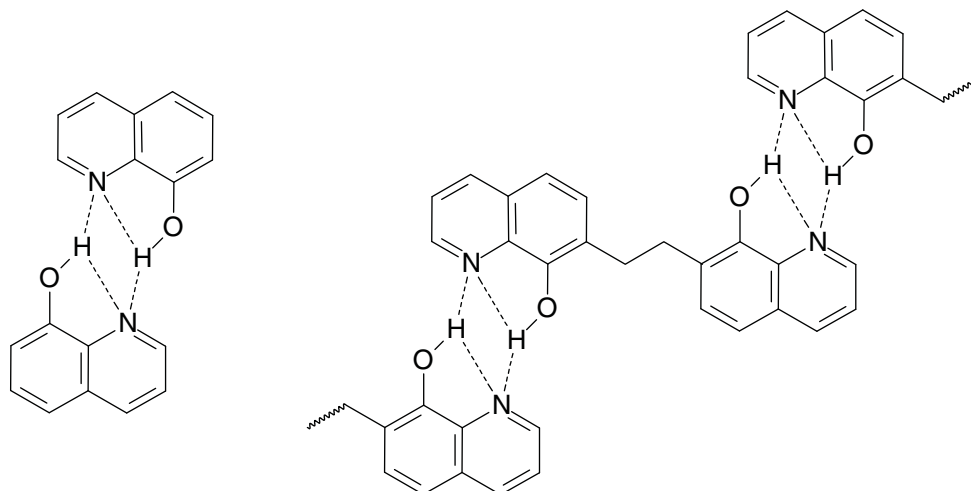


Abbildung 1.1.: Links: Wasserstoffbrücken im 8-Hydroxychinolin-Dimer; rechts: in einem alkylverbrückten Dihydroxychinolinderivat

1.3. Koordinative Bindungen

Koordinative Bindungen entstehen durch Wechselwirkungen zwischen Metallionen oder -atomen und Teilchen mit freien Elektronenpaaren. Nach dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Konzept) sind Wechselwirkungen zwischen chemisch harten Metallionen und harten Donoren sowie zwischen weichen Metallionen und weichen Donoren besonders günstig [36]. Dies erlaubt, mit bestimmten Liganden aus einer Mischung von Metallionen selektiv eine Sorte von Metallionen zu komplexieren [37]. Dabei spielen auch geometrische Faktoren eine Rolle. Zum Beispiel binden Kronenether je nach Ringgröße bevorzugt das Alkalimetall-Ion, das am besten in die Bindungsstelle passt.

Die charakteristischen und bevorzugten Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrien der Übergangsmetalle lassen sich mit der inhärenten Bindungseigenschaft mehrzähliger Liganden zum Aufbau definierter Übermoleküle nutzen [38]. Dabei können durch Chelat-Liganden mit starken koordinativen Bindungen am Metallzentrum Koordinationsstellen blockiert und der Winkel vorgegeben werden, in dem die verbrückenden Liganden zueinander stehen. Nach dieser Methode ist es beispielsweise

möglich, molekulare Quadrate oder Dreiecke herzustellen. Konformative Änderungen innerhalb des Komplexes sind stark eingeschränkt, und das Metallzentrum kann keine weiteren koordinativen Bindungen knüpfen. Katalytische Aktivität oder die Bildung erweiterter Verbände werden daher nur von den Liganden bestimmt [39].

Die Symmetrie der freien Koordinationsstellen bestimmt die Struktur des Übermoleküls. Liganden mit mehreren Bindungsstellen können mit Metallionen oder -atomen Oligomere, Polymere oder Übermoleküle mit definierter Zusammensetzung bilden. Durch eine fixierte Orientierung der Chelat-Einheiten zueinander kann die Bildung von Oligomeren und Polymeren zugunsten von Übermolekülen mit definierter Zusammensetzung zurückgedrängt werden. Labile Metall-Donor-Wechselwirkungen lassen dabei eine Korrektur von Fehlern zu [39]. Sind die Ligandenstränge helixförmig um die Metallatome angeordnet, bezeichnet man diese Art von Komplexen als Helicate [40].

Das Anion des 8-Hydroxychinolins steht als Ligand in Bezug auf die chemische Härte zwischen den weicheren Bipyridin- und den härteren Brenzkatechinateinheiten. Es bildet mit einer Reihe von Metallen stabile Komplexe, wobei die Hydroxyfunktion deprotoniert wird, der Ligand also für jede Chinolinat-Einheit eine negative Ladung erhält. In Bezug auf die Ladung steht das Chinolinat ebenfalls zwischen den neutralen Bipyridin- und den zweifach negativ geladenen Brenzkatechinateinheiten. Die komplexbildende Einheit ist in ein starres aromatisches Gerüst eingebaut und damit für die Bindung von Metallen präorganisiert.

Viele 8-Hydroxychinolinderivate werden zur Extraktion oder zur Bestimmung der Konzentration von Metallen eingesetzt, es gibt aber auch Beispiele, bei denen die Untersuchung der gebildeten Übermoleküle im Vordergrund stehen. Ein 8-Hydroxychinolin-Derivat mit langer Alkylkette kann zum Transport von Cu^{2+} -Ionen eingesetzt werden [41]. Alkylverbrückte Dihydroxychinolin-Derivate bilden mit Cu^{2+} -Ionen [42] oder Ga^{3+} -Ionen Komplexe [43, 44]. Längere Alkylbrücken (C_8H_{16} , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) führen vermutlich zu Polymerbildung [42], während bei kürzeren (C_2H_4) die Bildung von dreisträngigen zweikernigen Helicaten begünstigt ist [43, 44]. Verschiedene Azakronenether (z.B. **I**), die mit 8-Hydroxychinolin-Einheiten substituiert sind, bilden unterschiedlich stabile Komplexe mit verschiedenen Metallen [45–49]. Ein Beispiel für ein Amid-substituiertes 8-Hydroxychinolinderivat ist ein Podand mit drei Hydroxychinolin-Einheiten **II**, der mit Eisen stabile Komplexe bildet [50].

1. Einleitung

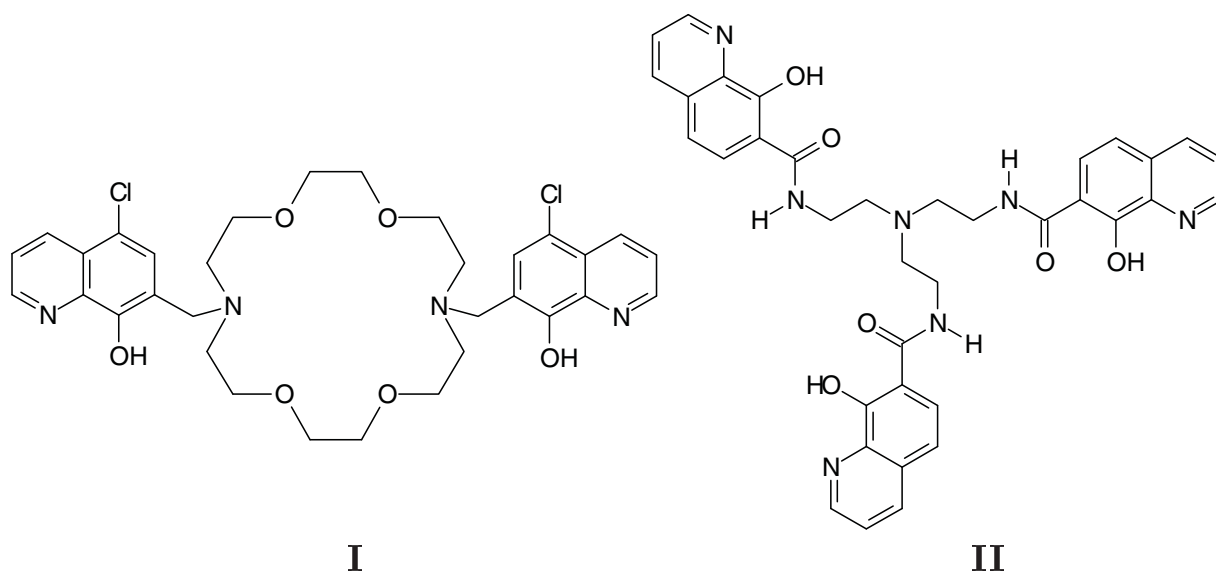


Abbildung 1.2.: Beispiele für Hydroxychinolinderivate in der Supramolekularen Chemie

2. Aufgabenstellung

8-Hydroxychinolin-Derivate sind durch die Fähigkeit, sowohl Wasserstoffbrücken als auch koordinative Bindungen zu Metallen zu bilden, interessante Bausteine zum Aufbau von Übermolekülen.

Alkylverbrückte Dihydroxychinolin-Derivate bewahren das dimere Bindungsmotiv des nicht substituierten 8-Hydroxychinolins im Festkörper, wobei die Struktur des entstehenden polymeren Stranges durch die Länge der Brücke bestimmt wird [35]. Dieses Bindungsmuster wird gestört, wenn die Flexibilität der Brücke durch eine Doppelbindung eingeschränkt wird. In diesem Fall werden Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton einer Hydroxyfunktion und dem Sauerstoff einer benachbarten Hydroxyfunktion ausgebildet [51]. Das Netzwerk von Wasserstoffbrücken lässt sich also relativ leicht beeinflussen. Dies sollte auch durch zusätzliche Wasserstoffbrücken-Donoren und Akzeptoren möglich sein.

Substituiert man 8-Hydroxychinolin mit funktionellen Gruppen, die sowohl Wasserstoffbrücken-Donoren als auch Akzeptoren enthalten, gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten, wie sich das Wasserstoffbrücken-Netzwerk aufbauen kann. Das dimere Bindungsmotiv kann erhalten bleiben und die zusätzliche funktionelle Gruppe unabhängig von der Hydroxychinolineinheit Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenen Molekülen ausbilden. Andererseits können die Wasserstoffbrücken auch zwischen der zusätzlichen funktionellen Gruppe und der 8-Hydroxychinolin-Einheit entstehen und damit die Dimerisierung verhindern. Wenn sich die zwei Bindungsmotive unabhängig voneinander ausbilden, kann dies hierarchisch erfolgen. Die stabileren Wasserstoffbrücken bilden sich zuerst aus, die weniger stabilen passen sich der dadurch vorgegebenen Struktur an.

Die zusätzliche funktionelle Gruppe soll in dieser Arbeit in 2- und 7-Position eingeführt werden, damit auch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und der Hydroxychinolin-Einheit untersucht werden können. Die Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren sind dadurch linear an einer Seite (der „Front“) des Moleküls angeordnet.

An verschieden substituierten 8-Hydroxychinolin-Derivaten soll unter-

2. Aufgabenstellung

sucht werden, welche Faktoren die Ausbildung eines dimeren Bindungsmotives begünstigen. Das Bindungsmotiv besteht aus einer intra- und einer intermolekularen Wasserstoffbrücke, die sich eventuell getrennt voneinander beeinflussen lassen. Die Erkenntnisse über die Stabilität des dimeren Bindungsmotiv des 8-Hydroxychinolins können für den gezielten Aufbau von supramolekularen Verbindungen genutzt werden.

Amide und Harnstoffe haben in einer funktionellen Gruppe sowohl Wasserstoffbrücken-Donoren als auch -Akzeptoren und zeigen charakteristische Wasserstoffbrücken-Motive [52, 53]. Da sie sich leicht synthetisieren lassen, sollen sie als Substituenten an dem 8-Hydroxychinolingerüst eingeführt werden. Die lineare Anordnung der Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren an einer Seite des Moleküls ermöglicht es prinzipiell, zwei Moleküle über mehrere Wasserstoffbrücken zu Dimeren zu verbinden.

Die verschiedenen Amid- und Harnstoff-substituierten Derivate ermöglichen systematische Untersuchungen zum Einfluss der Position und Art der Substitution auf die Bildung von Metall-Komplexen und ihre Struktur [54, 55]. Komplexe von Amid-substituierten Hydroxychinolin-Derivaten wurden bisher noch wenig auf ihre Struktur hin untersucht. Eine Amid- oder Harnstoff-Funktion könnte eventuell interessante Strukturen über Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisieren, die mit alkylsubstituierten Derivaten nicht aufgebaut werden können. Über Diamine und Dicarbonsäuren sollen Dihydroxychinolin-Derivate hergestellt werden, die mit Metallen entweder Oligomere mit definierter Größe oder Polymere bilden können.

3. Synthesen

Für die geplanten Untersuchungen sollen 8-Hydroxychinolin-Derivate synthetisiert werden, die Amid- bzw. Harnstoff-Substituenten tragen. Sie sollen sich im Verknüpfungspunkt zwischen den Substituenten und dem Hydroxychinolinring unterscheiden. Zusätzlich wird in 7-Position durch Einführen einer Methylgruppe der Abstand zwischen dem Amid- bzw. Harnstoff-Substituenten und dem aromatischen System variiert. Man erhält so Paare von Verbindungen mit derselben funktionellen Gruppe, die sich entweder im Verknüpfungspunkt (Abbildung 3.1, zweite und dritte Spalte) oder im Abstand zwischen der funktionellen Gruppe und der Hydroxychinolin-Einheit (Abbildung 3.1, erste und zweite Spalte) unterscheiden.

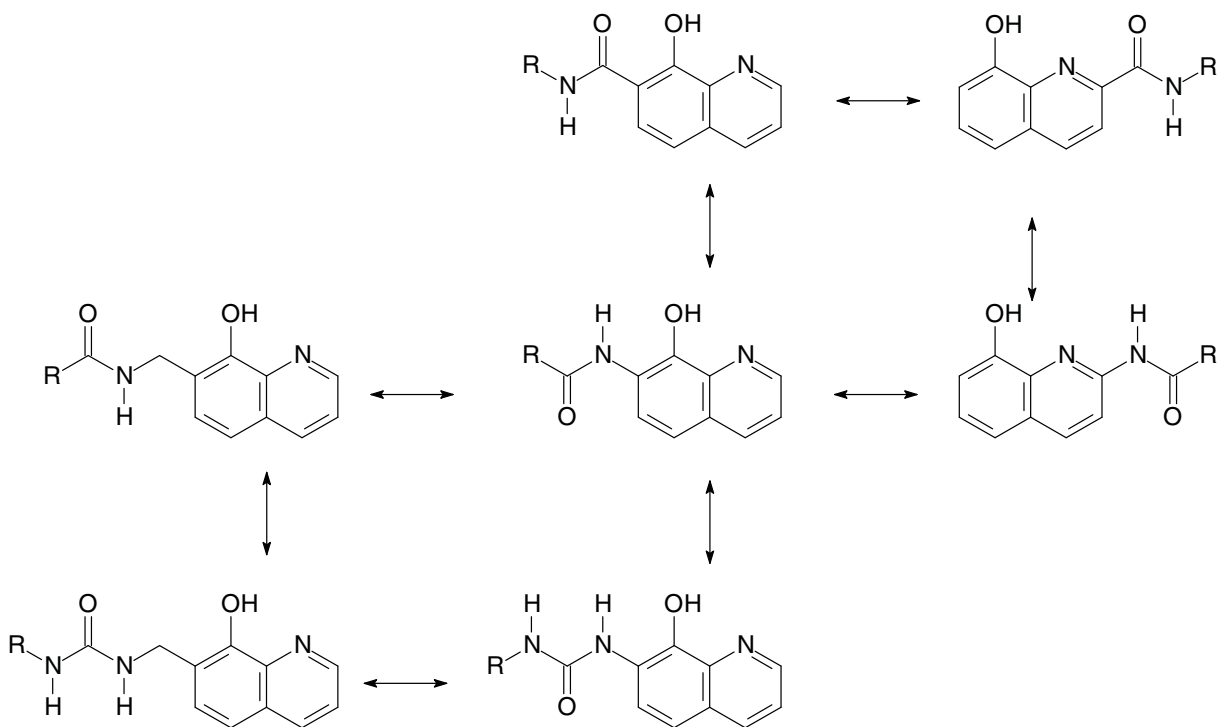


Abbildung 3.1.: Zielverbindungen; innerhalb einer Zeile wird die Position des Substituenten variiert, innerhalb einer Spalte der Substituent

3. Synthesen

Außerdem kann der Amid-Substituent entweder über das Carbonyl-Kohlenstoffatom oder das Stickstoffatom an den Hydroxychinolin-Ring gebunden werden. Diese Variationsmöglichkeit führt wieder zu Paaren von Verbindungen, die einen Amid-Substituenten in der gleichen Position am Hydroxychinolin-Ring tragen. Hier unterscheidet sich innerhalb eines Paares die Art der Bindung, mit der Substituent und Hydroxychinolin-Ring verknüpft sind (Abbildung 3.1, erste und zweite Zeile).

Als dritte Variationsmöglichkeit wird anstelle der Amid-Funktion eine Harnstoff-Funktion eingeführt, die eine Wasserstoffbrücken-Donor-Funktion mehr als ein Amid hat.

3.1. Schlüsselverbindungen für die Synthese der Amid- und Harnstoff-substituierten 8-Hydroxychinolin-Derivate

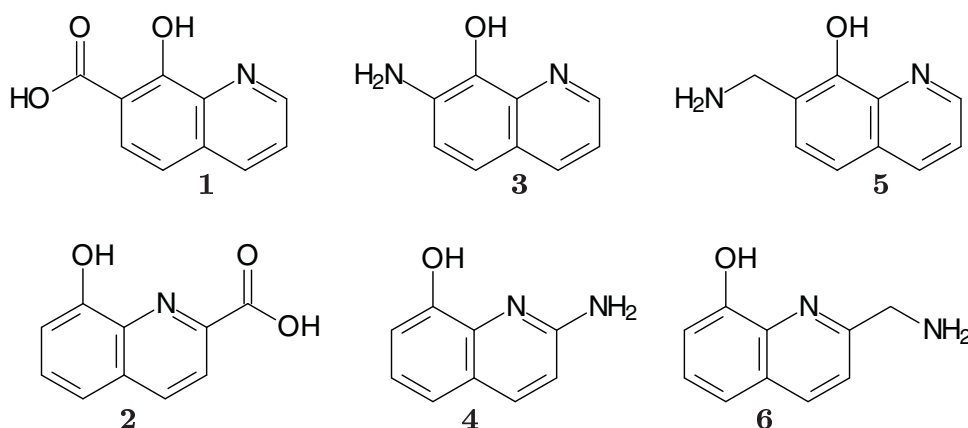


Abbildung 3.2.: Schlüsselverbindungen zur Synthese von Amid- und Harnstoff-substituierten 8-Hydroxychinolin-Derivaten

Für die Synthese von Amid-substituierten 8-Hydroxychinolin-Derivaten sind sowohl Amino- als auch Carbonsäure-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate geeignete Edukte. Die funktionelle Gruppe soll so eingeführt werden, dass intramolekulare Wechselwirkungen zwischen der Hydroxychinolin-Einheit und dem zusätzlichen Substituenten möglich sind, das heißt in 2- und 7-Position. Durch eine Methylengruppe zwischen dem aromatischen System und der Amid- bzw. Harnstoff-Gruppe wird der Abstand zwischen den beiden funktionellen Gruppen

im System variiert. Die Amine lassen sich sowohl für die Synthese von Harnstoffen als auch von Amiden nutzen.

Die Carbonsäuren **1** und **2** und die Amine **3**, **4**, **5** und **6** sind die Schlüsselverbindungen für die geplanten Synthesen. 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäure **2** und 2-Amino-8-hydroxychinolin **4** sind kommerziell erhältlich, die Synthesen von **1**, **3**, **5** und **6** sind durch bekannte Reaktionen möglich.

3.1.1. Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1**

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** lässt sich in einer Stufe durch Carboxylierung von 8-Hydroxychinolin **7** in einer Kolbe-Schmitt-Reaktion nach literaturbekannter Vorschrift aus Natriumchinolinat bei 40 bar CO₂ und 180°C in 52% Ausbeute synthetisieren [50, 56].

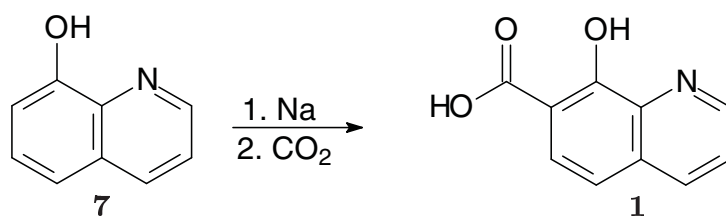


Abbildung 3.3.: Synthese der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1**

3.1.2. Synthese des 7-Amino-8-hydroxychinolins **3**

7-Amino-8-hydroxychinolin **3** lässt sich in drei Stufen ausgehend von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure **8** analog zur literaturbekannten Synthese darstellen. Die Sulfonsäuregruppe dient als Schutzgruppe, die eine Nitrierung in 5-Position verhindert. Zunächst wird in 7-Position mit einem Äquivalent konzentrierter Salpetersäure nitriert, wobei man die Nitroverbindung **9** in einer Ausbeute von 70% erhält [57]. Anschließend wird die Sulfonsäuregruppe quantitativ mit halbkonzentrierter Schwefelsäure abgespalten [58] und das entstandene 8-Hydroxy-7-nitrochinolin **10** zum Amin **3** reduziert [58]. Unter den verschiedenen Möglichkeiten, Nitrogruppen zu reduzieren, hat sich die Reduktion mit Hydrazin-Hydrat als Wasserstoffquelle bewährt [59]. Zu starke Reduktionsmittel können auch den Heterocyclus des Chinolingerüsts angreifen und damit zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Die Reduktion ist mit 49% Ausbeute der schwächste Schritt, die Ausbeute über drei Stufen beträgt 34%. Da die Reaktionen

3. Synthesen

mit mehreren Gramm Substanz durchgeführt werden können, ist eine ausreichende Menge des Amins **3** für weitere Reaktionen zugänglich.

3.1.3. Synthese von 7- und 2-Aminomethyl-8-hydroxychinolin **5** und **6**

Um Aminomethylgruppen in 2- und 7-Position einzuführen, kann man auf bekannte Bromomethylverbindungen zurückgreifen. Im Fall des 7-Bromomethyl-8-hydroxychinolins **11** [43] beginnt die Synthese mit einer Aminomethylierung mit Formalin **12** und Morpholin **13**, um eine CH₂-Gruppe in der gewünschten Position einzuführen. Dabei wird mit Morpholin **13** ein sekundäres Amin verwendet, um weitere Methylierungsreaktionen zu unterdrücken. Die freie Hydroxygruppe lenkt die Substitution in die ortho-Position, sodass eine Schutzgruppe in 5-Position nicht nötig ist. Das Reaktionsprodukt **14** wird ohne weitere Reinigung einer Acetylierung unterworfen, bei der sowohl der Morpholin-Rest durch ein Acetat ersetzt als auch die Hydroxyfunktion als Essigsäureester geschützt wird. Die Ausbeute von **15** beträgt 88% über zwei Stufen. Anschließend wird mit HBr in Eisessig die Acetat-Gruppe des Alkylesters durch Bromid substituiert. Um die teilweise freigesetzte aromatische Hydroxyfunktion wieder zu schützen, wird nach Ende der Reaktionszeit Essigsäureanhydrid zugegeben. Man erhält die Bromomethylverbindung **11**, die nach der Aufarbeitung nicht weiter gereinigt werden muss, in 93% Ausbeute. Bei diesem Reaktionsschritt konnte die Ausbeute gegenüber der Literatur (39%) deutlich verbessert werden. Die Reaktionen lassen sich mit Mengen von 10 g

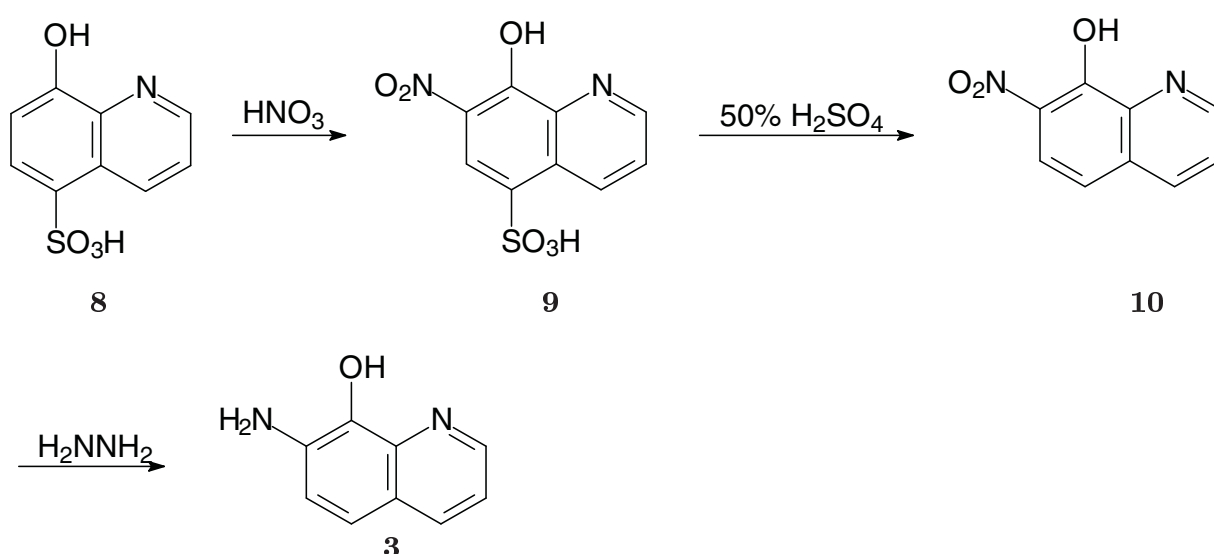


Abbildung 3.4.: Synthese des 7-Amino-8-hydroxychinolins **3**

problemlos durchführen. Die gesamte Ausbeute über drei Stufen beträgt 82% (Literatur 28% [43]).

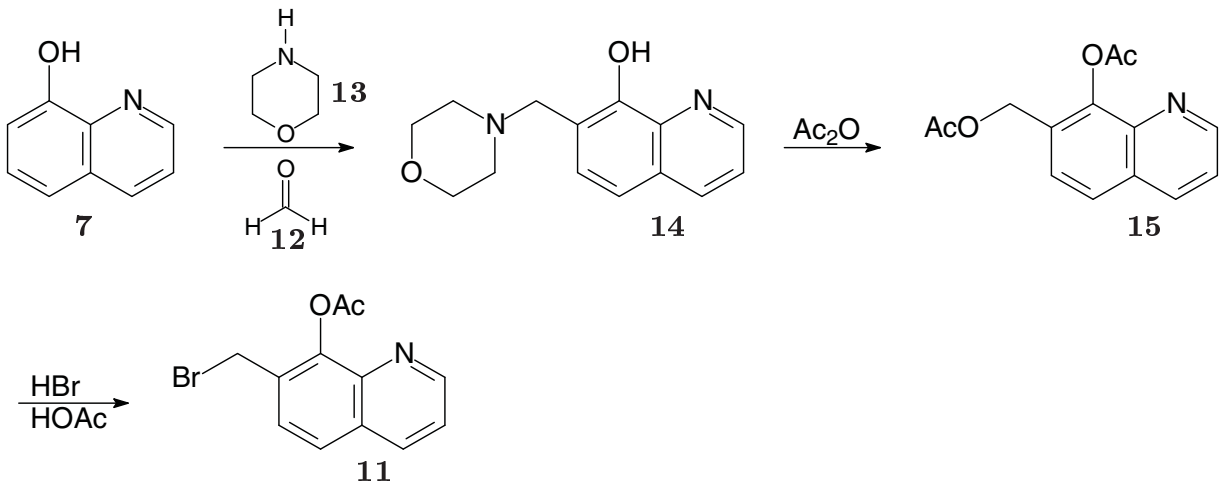


Abbildung 3.5.: Synthese des 7-Bromomethyl-8-acetoxychinolins **11**

Die entsprechende 2-Bromomethylverbindung **16** [44] lässt sich ausgehend von 2-Methyl-8-hydroxychinolin **17** in zwei Stufen synthetisieren. Die Hydroxyfunktion wird zunächst quantitativ in den Essigsäureester **18** überführt. Durch eine Wohl-Ziegler-Bromierung mit Azobisisobutyronitril (AIBN) **19** und *N*-Bromsuccinimid (NBS) **20** lässt sich der gewünschte Bromsubstituent in 38% Ausbeute einführen. Bei dieser Reaktion ist es wichtig, eine Schutzgruppe zu verwenden, die den Aromaten desaktiviert, da bei einem aktivierten System in einer elektrophilen aromatischen Substitution auch der Phenolring des Hydroxychinolins angegriffen werden kann. Ebenso muss man darauf achten, Spuren von Säuren und Wasser fernzuhalten, da diese eine elektrophile aromatische Substitution ebenfalls begünstigen. Neben dem einfach bromierten Produkt **16** entsteht auch 2-Dibromomethyl-8-hydroxychinolin, daher kann man die Ausbeute nicht durch Erhöhung der *N*-Bromsuccinimid-Äquivalente verbessern. Die Ausbeuten sind mit denen von Blau (**18** quantitativ, **16** 34% [44]) vergleichbar.

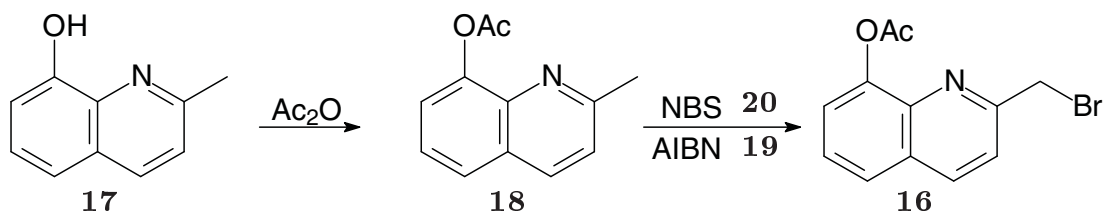


Abbildung 3.6.: Synthese des 2-Bromomethyl-8-acetoxychinolins **16**

3. Synthesen

Die so erhaltenen Bromomethylverbindungen **11** und **16** können mit Phthalimidkalium **21** in einer Gabriel-Synthese [60, 61] in zwei Stufen in die entsprechenden Amine überführt werden. Die Spaltung der alkylierten Phthalimide zum Amin erfolgt mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und führt zum zweifachen Hydrobromid, wobei die Hydroxyfunktion ebenfalls freigesetzt wird. Während **6** nach einem Tag Reaktionszeit freigesetzt ist, benötigt **5** zwei Tage zur kompletten Spaltung. Beim Abkühlen kristallisiert Phthalsäure aus, die durch Filtration abgetrennt wird. Man kann bei der Aufarbeitung der Verbindung **5** das Filtrat vom Lösungsmittel befreien und den Rückstand aus Ethanol oder Methanol umkristallisieren. Das Dihydrobromid ist so in 64% Ausbeute zugänglich. Bei der analogen Verbindung **6** ist es günstiger, die wässrige Lösung nach der Entfernung der Phthalsäure auf einen pH-Wert von ca. 8 einzustellen. Das Produkt fällt als Sesquihydrobromid aus der wässrigen Lösung aus und kann abfiltriert werden. Die Ausbeute beträgt 45%.

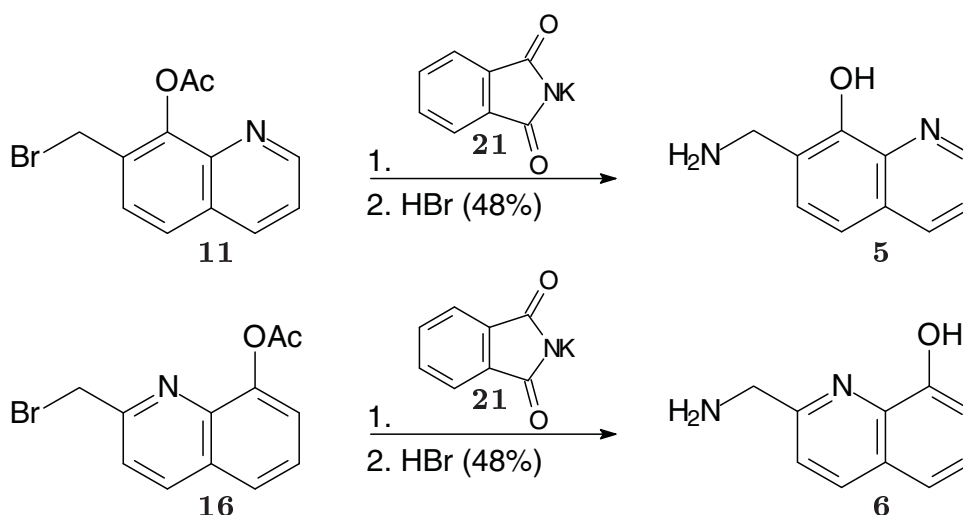


Abbildung 3.7.: Synthese des 2- und 7-Aminomethyl-8-hydroxychinolins **5** und **6**

3.2. Amid-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

Carboxamide lassen sich auf Carbonsäuren und Amine zurückführen, die miteinander nach bekannten Methoden [62, 63] gekuppelt werden können. Unter den verschiedenen Möglichkeiten, Amide zu synthetisieren, hat sich für die Hydroxychinolin-Derivate die Methode von Staab [64] bewährt. Die

3.2. Amid-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

Carbonsäure wird zunächst mit Carbonyldiimidazol **22** in das Imidazolid **III** überführt und in situ mit einem Amin umgesetzt. Als Nebenprodukte entstehen CO_2 und zwei Äquivalente Imidazol **23**, die sich leicht abtrennen lassen.

Nach dieser Methode lassen sich die Amide der 8-Hydroxychinolin-7- und -2-carbonsäure **1** und **2** darstellen, ebenso die Amide des 7- und des 2-Amino-8-hydroxychinolins **3** und **4**. Die freie Hydroxygruppe muss dabei nicht geschützt werden. Als Lösungsmittel sind CHCl_3 , THF und Dioxan geeignet, die sich in ihrem Siedepunkt unterscheiden und damit unterschiedliche Reaktionstemperaturen ermöglichen.

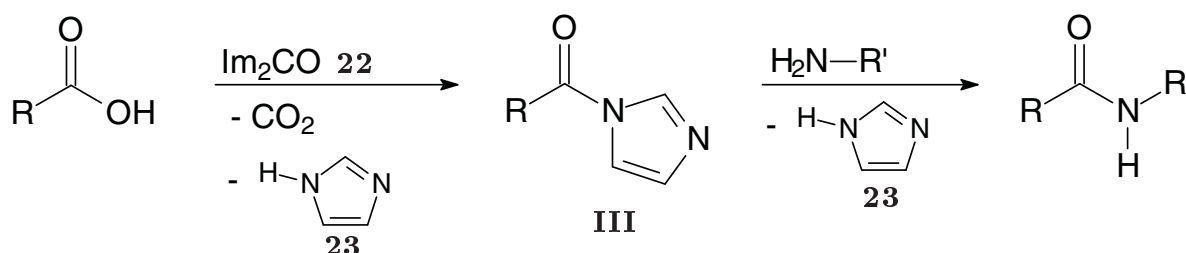


Abbildung 3.8.: Synthese von Amiden nach der Methode von Staab

3.2.1. Derivate mit einer 8-Hydroxychinolin-Einheit

Für die Synthese der 8-Hydroxychinolincarbonsäure-Monoamide **24** und **25** wird Hexylamin **26** als Alkylamin mit einer mittleren Kettenlänge ausgewählt, um in organischen Lösungsmitteln lösliche, gleichzeitig aber kristallisierbare Amide zu erhalten. Die Ausbeuten sind mit 89% (**24**) und 63% (**25**) akzeptabel.

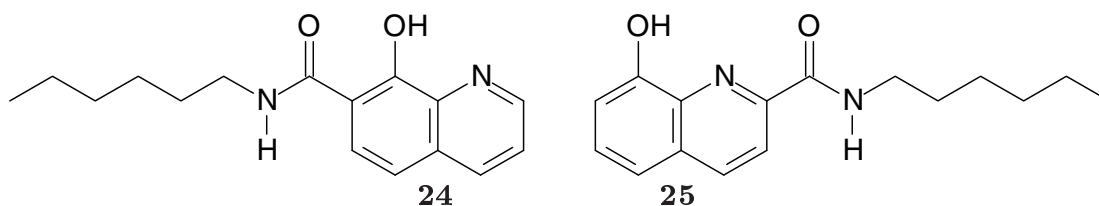


Abbildung 3.9.: N-Hexylamide **24** und **25**

7-Acetamido-8-hydroxychinolin **27** lässt sich mit stöchiometrischen Mengen Essigsäureanhydrid und 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** analog zu

3. Synthesen

einer literaturbekannten Synthese [65] in einer Ausbeute von 93% herstellen. Die größere Nucleophilie der Aminogruppe und die sterische Hinderung der Hydroxygruppe ermöglichen die gezielte Acylierung des Stickstoffs neben einer freien Hydroxygruppe.

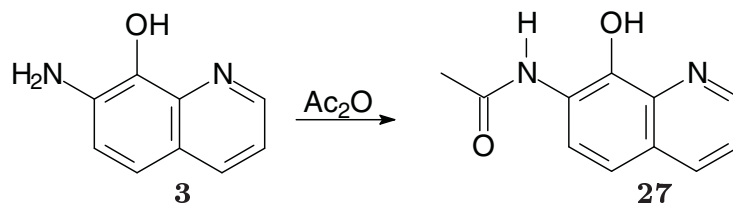


Abbildung 3.10.: Synthese des 7-Acetamido-8-hydroxychinolins **27**

Neben dem Acetamid **27** sollen noch ein Amid einer aromatischen Carbonsäure und ein Amid einer Alkylcarbonsäure mit mittlerer Kettenlänge synthetisiert werden, die über die Imidazole der entsprechenden Carbonsäuren zugänglich sind. Als einfachste aromatische Carbonsäure wird Benzoesäure **28** ausgewählt sowie Caprylsäure **29** als Alkylcarbonsäure. Die Ausbeuten sind mit je 63% vergleichbar mit denen der Monoamide der 8-Hydroxychinolincarbonsäuren.

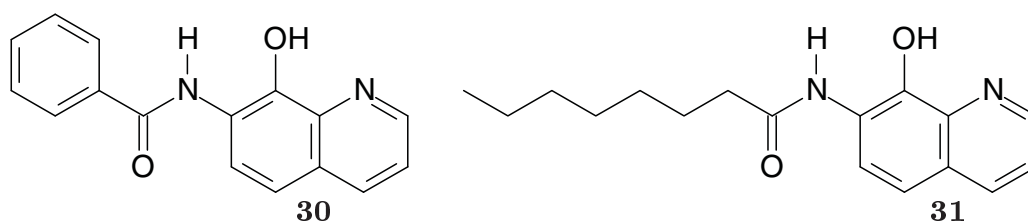


Abbildung 3.11.: Synthese des Benzoe- und Caprylamids **30** und **31**

2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32** lässt sich durch Umsetzung von 2-Amino-8-hydroxychinolin **4** mit dem kommerziell erhältlichen *N*-Acetylimidazolid **33** in 89% Ausbeute darstellen. Hier ist die Hydroxygruppe nicht sterisch durch die Aminogruppe abgeschirmt, sodass bei der alternativen Reaktion mit Essigsäureanhydrid auch Esterbildung beobachtet wird.

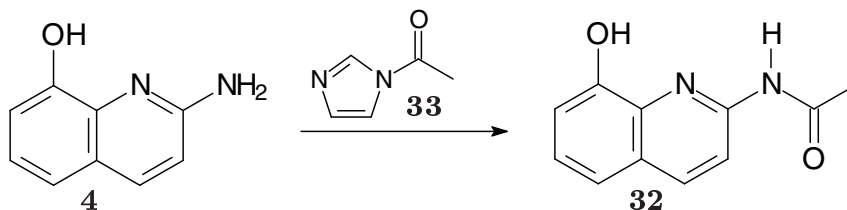


Abbildung 3.12.: Synthese des 2-Acetamido-8-hydroxychinolins **32**

3.2. Amid-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

Analog zu **31** lässt sich das *N*-(8-Hydroxychinolin-2-yl)-caprylsäureamid **34** aus Caprylsäure **29** und 2-Amino-8-hydroxychinolin **4** in 38% Ausbeute synthetisieren.

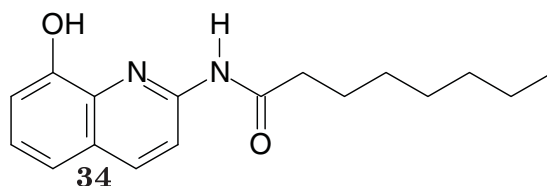


Abbildung 3.13.: *N*-(8-Hydroxychinolin-2-yl)-caprylsäureamid **34**

Aus dem Aminomethylderivat **5** lässt sich mit *N*-Acetylimidazol **33** ein Amid-substituiertes Derivat **35** in 74% Ausbeute darstellen, bei dem die Amid-Gruppe nicht direkt an das Chinolin-Gerüst gebunden ist. Zum Freisetzen der protonierten Aminofunktion wird Imidazol **23** zugesetzt.

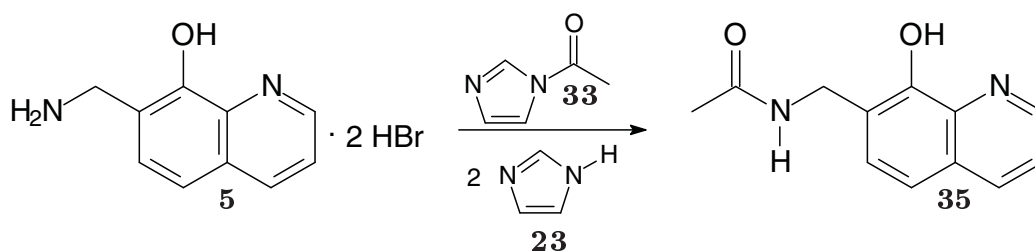


Abbildung 3.14.: Synthese des Amids **35**

Durch die oben beschriebenen Synthesen stehen verschiedene Amid-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Die Substituenten befinden sich entweder in 2- oder in 7-Position, sind also direkt zur Hydroxychinolin-Einheit benachbart.

3.2.2. Derivate mit zwei 8-Hydroxychinolin-Einheiten

Dihydroxychinolin-Derivate können aus zwei unterschiedlichen Hydroxychinolin-Derivaten aufgebaut werden. Man erhält dabei Moleküle von niedriger Symmetrie, bei denen sich die beiden Hydroxychinolin-Einheiten unterscheiden.

Die beiden 8-Hydroxychinolincarbonsäuren **1** und **2** lassen sich mit dem 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** zu zwei direkt über eine Amidbrücke verknüpften Derivaten mit zwei 8-Hydroxychinolineinheiten kuppeln. Die Ausbeuten sind mit 81% (**36**) und 72% (**37**) gut. Diese Amide sind nur in

3. Synthesen

sehr polaren Lösungsmittel wie DMSO gut, in etwas weniger polaren wie Methanol oder Chloroform schlecht löslich. Durch die eingeschränkte Rotation um die Amidbindung sollten die beiden Hydroxychinolin-Einheiten entgegengesetzt zueinander fixiert sein.

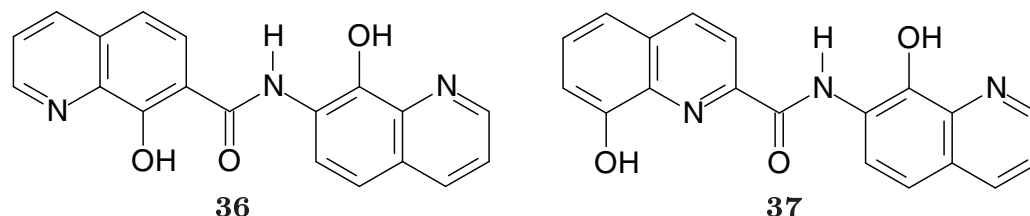


Abbildung 3.15.: Dihydroxychinolinmonoamide **36** und **37**

Ein weiteres Dihydroxychinolin-Derivat **38** lässt sich aus der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** und dem Aminomethyl-8-hydroxychinolin **5** in 85% Ausbeute synthetisieren. Hier ist die Brücke zwischen den beiden Hydroxychinolin-Einheiten durch die zusätzliche Methylengruppe im Vergleich zum analogen Derivat **36** flexibler.

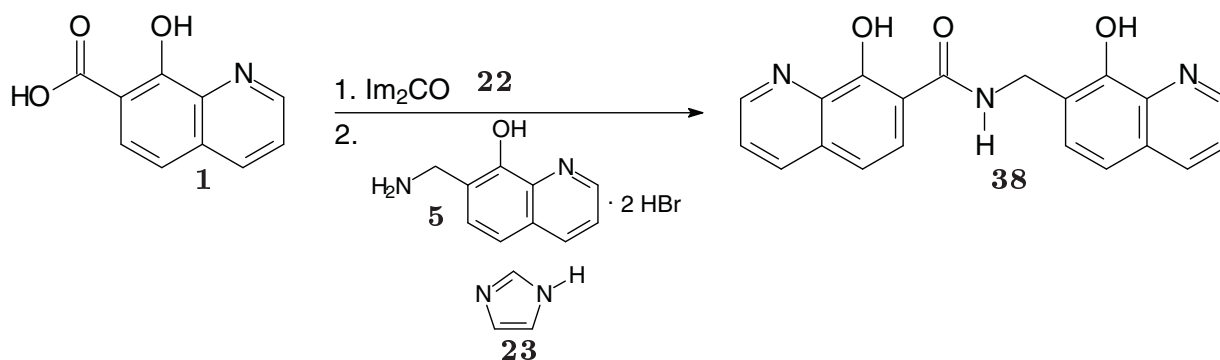


Abbildung 3.16.: Synthese des Dihydroxychinolinmonoamids **38**

Zwei gleiche Hydroxychinolineinheiten lassen sich durch die Kupplung von zwei Äquivalenten einer Hydroxychinolincarbonsäure mit einem Diamin oder einer Dicarbonsäure mit zwei Äquivalenten eines Amino-8-hydroxychinolins verknüpfen. Man erhält so symmetrische Di(hydroxychinolin)-Derivate.

3.2. Amid-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

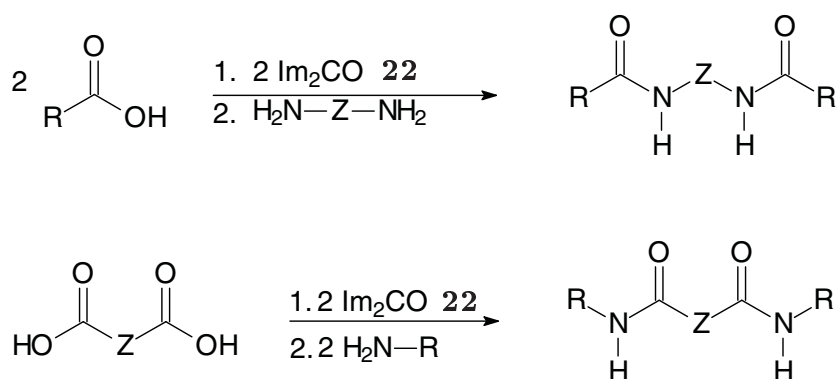


Abbildung 3.17.: Synthese von Diamiden aus Diaminen oder Dicarbonsäuren; Z=Alkyl- oder Aryl-Brücke, R=8-Hydroxychinolinrest

Durch die Kupplung von 1,2-Ethylen- und 1,3-Propylendiamin **39** und **40** mit den beiden 8-Hydroxychinolincarbonsäuren **1** und **2** sind so die vier Diamide **41**, **42**, **43** und **44** zugänglich, die sich in der Länge der Brücke und der Substitutionsstelle am Chinolingerüst unterscheiden. Die Ausbeuten betragen 64% (**41**), 43% (**42**), 29% (**43**) und 33% (**44**). Da hier zwei Amidbindungen geknüpft werden, liegen die Ausbeuten in dem Bereich, den man von den Ausbeuten der Monoamide her für eine doppelte Amidkupplung erwartet.

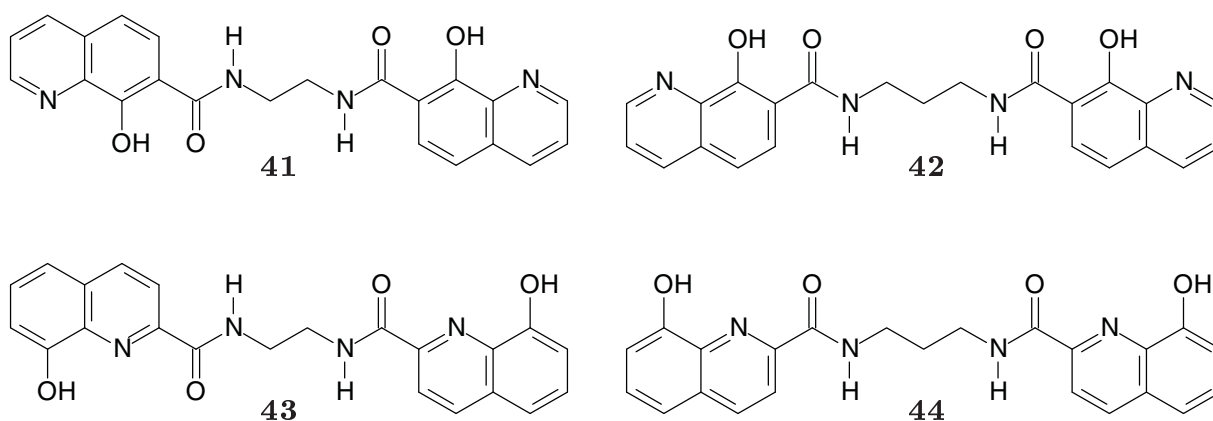


Abbildung 3.18.: Ethylen- und Propylen-verbrückte Diamide **41**, **42**, **43** und **44**

Bei der Verbrückung von zwei Äquivalenten 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** über eine Dicarbonsäure gelingt es nicht, in Analogie zu den oben beschriebenen alkylverbrückten Derivaten das Bernsteinsäurediamid **45**

3. Synthesen

zu erhalten. Weder die Kupplung von Bernsteinsäure **46** mit Carbonyldiimidazol **22** und zwei Äquivalenten desamins **3** noch die Reaktion von zwei Äquivalenten desamins **3** mit Bernsteinsäuredichlorid **47** führen zu der gewünschten Verbindung. Es ist zwar möglich, durch Reaktion mit Bernsteinsäureanhydrid **48** das Monoamid **49** in einer Ausbeute von 46% zu erhalten. Die freie Carbonsäuregruppe von **49** lässt sich aber nicht mit einem weiteren Äquivalent Amin **3** zum gewünschten Produkt umsetzen.

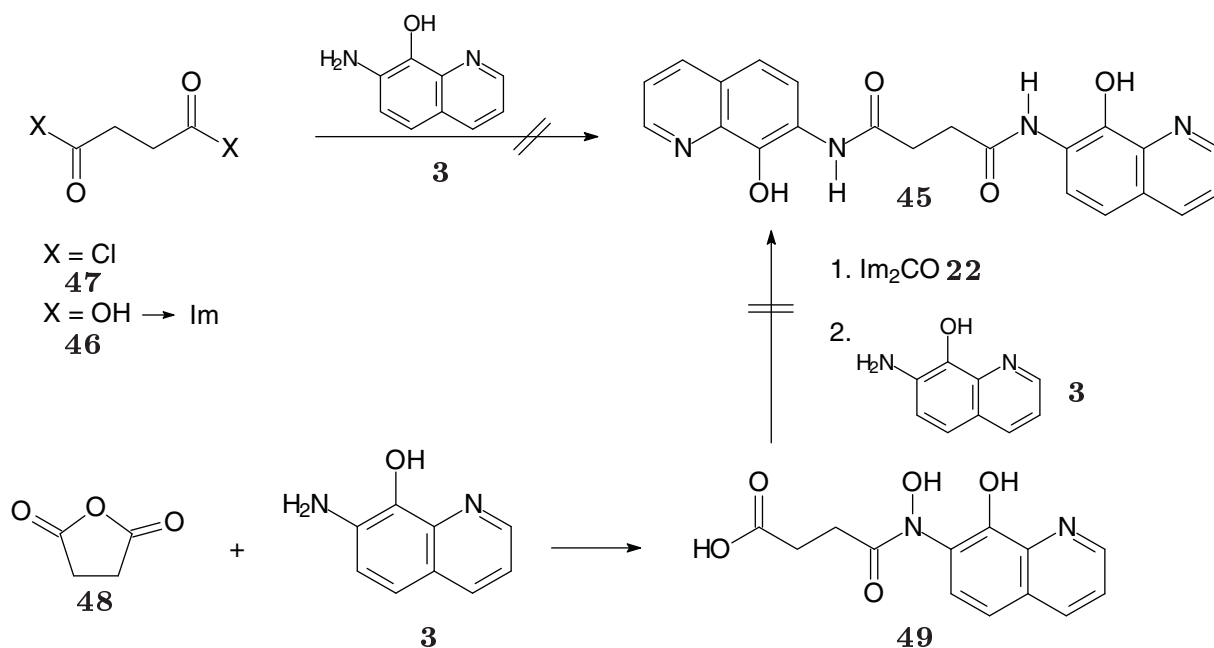


Abbildung 3.19.: Syntheseversuche des Bernsteinsäurediamids **45**

Bei Iso- und Terephthalsäure **50** und **51** sind die beiden Carbonsäuregruppen durch den aromatischen Ring starr miteinander verbunden. Man erhält durch zweifache Amidkupplung die beiden Diamide in 79% (**52**) und 70% (**53**) Ausbeute. Hier erfolgt aus sterischen Gründen keine Imidbildung, die möglicherweise bei der geplanten Synthese des Bernsteinsäurediamids **45** eine Rolle spielt.

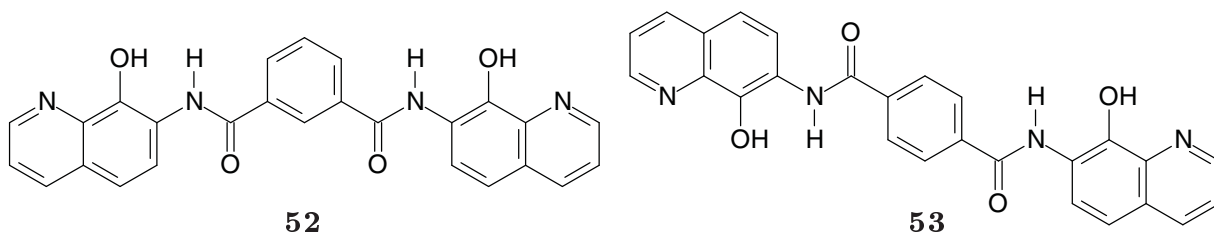


Abbildung 3.20.: Isophthal- und Terephthalsäurediamid **52** und **53**

3.2.3. Aminosäure-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

Kuppelt man **3** mit Aminosäuren, so erhält man Verbindungen, die eine Möglichkeit zur weiteren Derivatisierung an der Aminofunktion der Aminosäure-Gruppe bieten. Mit *N*-acylierten Aminosäuren wird eine weitere Wasserstoffbrücken-Donor- und eine -Akzeptor-Funktion eingeführt. 7-*N*-(*N*'-Acetylglycyl)-8-hydroxychinolin **54** besitzt neben der Hydroxychinolin-Einheit zwei Amid-Funktionen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken genutzt werden können. In chiralen α -Aminosäure-Derivaten ist ein stereogenes Zentrum direkt benachbart zur Amino- und Carbonsäurefunktion. Dieses Zentrum kann die Ausbildung von Wasserstoffbrücken sterisch beeinflussen.

Für die Amid-Kupplung muss der *N*-Terminus der Aminosäure geschützt vorliegen, um die Bildung von Polymeren zu unterdrücken. Es werden *t*-Butyloxycarbonyl-geschützte Aminosäuren eingesetzt, da sich die Schutzgruppe quantitativ mit HCl in Diethylether in kurzer Zeit entfernen lässt, ohne dass das Produkt noch gereinigt werden muss. *N*-Butyloxycarbonylglycin **55** wird als einfachste geschützte Aminosäure, *N*-Butyloxycarbonylvalin **56** als alkylsubstituierte geschützte Aminosäure mit einem sperrigen Rest ausgewählt. Die Amidknüpfung gelingt gut mit 90% (**57**) und 78% (**58**). Um ein einfaches Hydroxychinolin-Derivat mit zwei Amidfunktionen untersuchen zu können, wird aus *N*-Acetylglycin **59** und 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** 7-*N*-(*N*'-Acetylglycyl)-8-hydroxychinolin **54** synthetisiert. Die Ausbeute beträgt 87%.

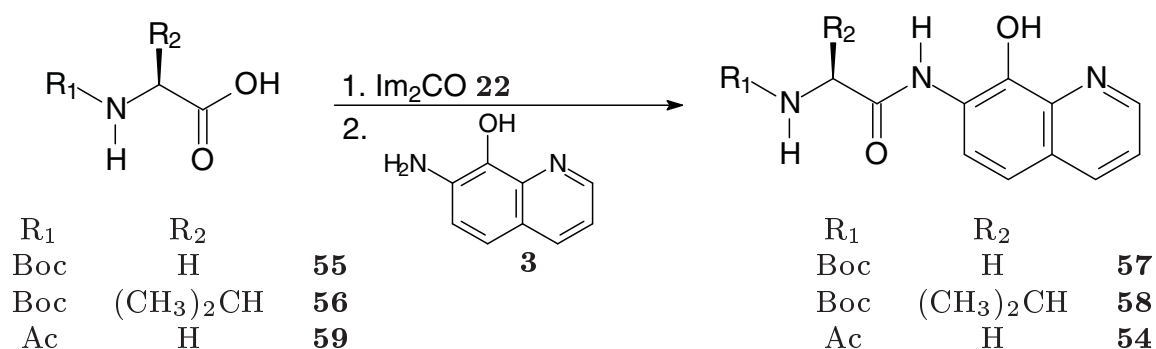


Abbildung 3.21.: Synthese der Aminosäure-substituierten Amide **57**, **58** und **54**

3. Synthesen

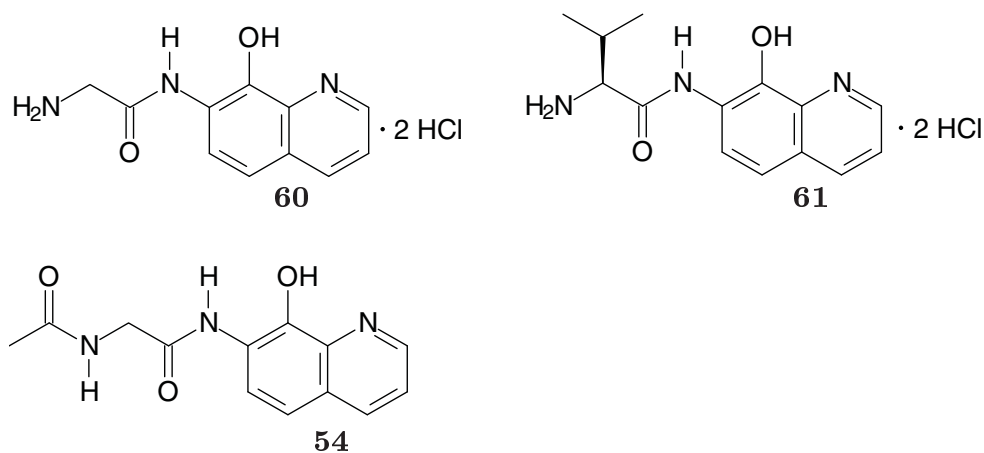


Abbildung 3.22.: Aminosäure-substituierte Amide

Die Reaktion der freien Aminofunktionen von **60** und **61** mit **1** zu Aminosäure-verbrückten Dihydroxychinolinderivaten führt nach der Imidazolid-Methode nur zu Zersetzung.

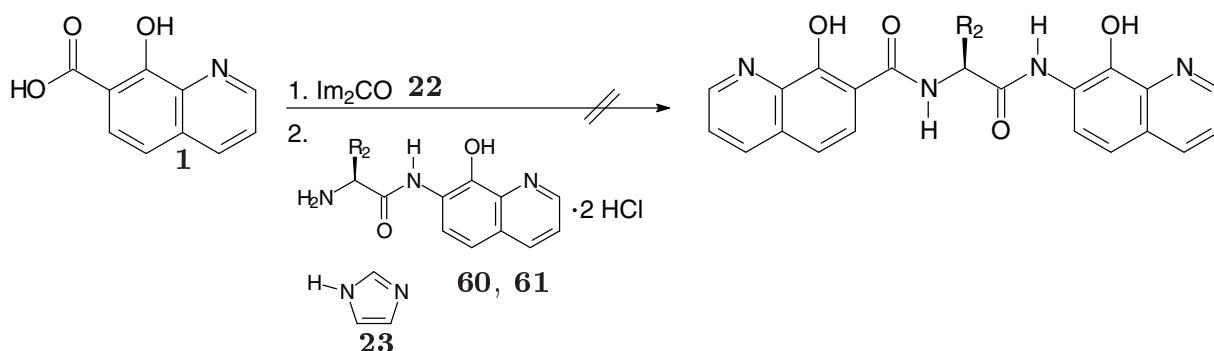


Abbildung 3.23.: Geplante Synthese der Aminosäure-verbrückten Dihydroxychinolinderivate **60** ($\text{R}_2=\text{H}$) und **61** ($\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)

3.3. Harnstoff-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

Unsymmetrische Harnstoffe lassen sich einfach durch Reaktion eines Iso-cyanats mit einem Amin darstellen [66]. Dabei ist es erforderlich, die Reaktionsmischung bis zur Aufarbeitung wasserfrei zu halten. Wenn die beiden Edukte gelöst sind und das Produkt ausfällt, erhält man die gewünschten Harnstoffe bereits so sauber, dass weitere Reinigung nicht nötig ist. Die Harnstoffe des 7-Amino-8-hydroxychinolins **3** werden in siedendem

3.3. Harnstoff-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivate

CHCl_3 synthetisiert, da bei Raumtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu niedrig ist.

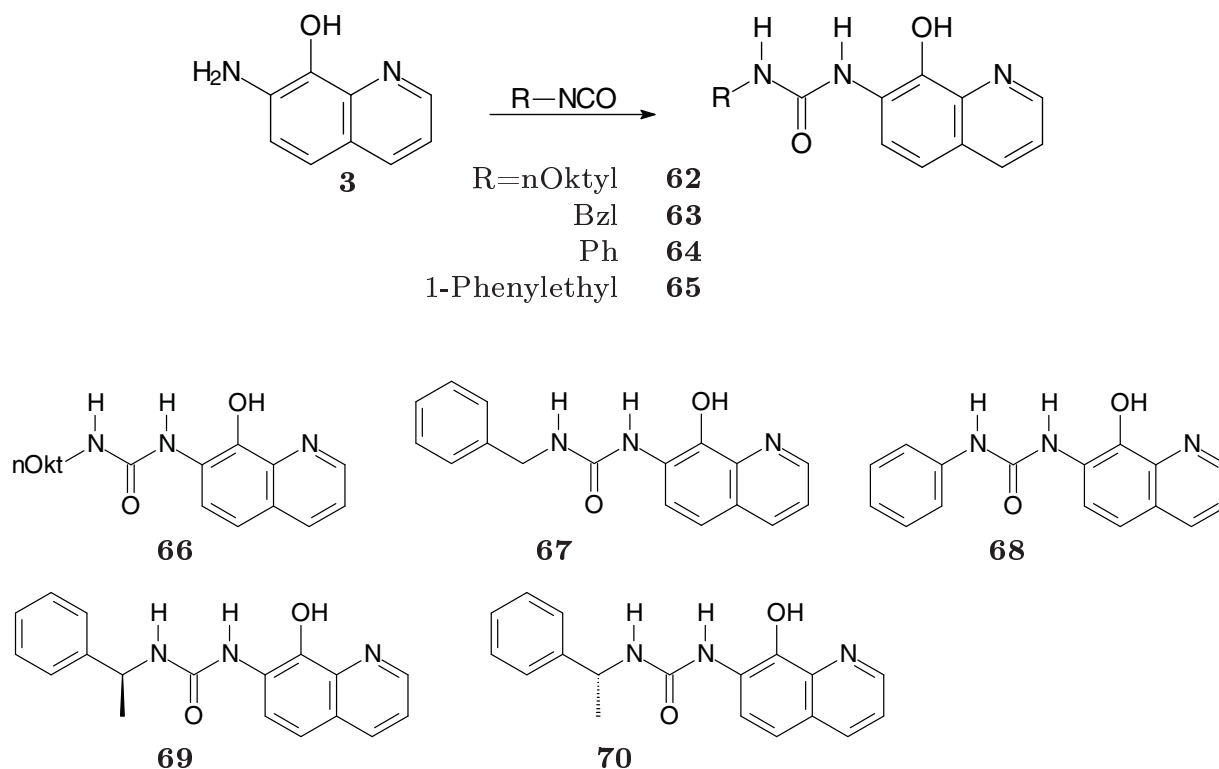


Abbildung 3.24.: Synthese der Harnstoffe

Verschiedene kommerziell erhältliche Isocyanate bieten Zugang zu einer Reihe von Derivaten, die sich in einem der beiden Reste des Harnstoffs unterscheiden. Da Harnstoffe in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sein können, wurde für das alkylsubstituierte Derivat **66** n-Oktylisocyanat **62** ausgewählt, um Untersuchungen und Reaktionen in organischen Lösungsmitteln durchführen zu können. Die Ausbeute ist mit 37% relativ gering. Eine Verlängerung der Reaktionszeit und eine geringere Lösungsmittelmenge könnte eventuell die Ausbeute noch steigern. Benzyl- und Phenylisocyanat **63** und **64** führen zu den Derivaten **67** (55%) und **68** (87%) mit aromatischen Seitenketten, die sich in ihrer Beweglichkeit unterscheiden. Mit (*S*)- und (*R*)-Phenylethylisocyanat **65** lassen sich beide Enantiomere eines chiralen Harnstoffs **69** und **70** (76% und 28%) synthetisieren. Die niedrige Ausbeute des *R*-Isomers ist wahrscheinlich auf verunreinigtes Isocyanat zurückzuführen.

Auch das 7-Aminomethyl-hydroxychinolin **5** lässt sich nach dieser Methode in einen unsymmetrischen Harnstoff **71** mit einer Ausbeute von 57% überführen. Der Vergleich mit dem entsprechend substituierten Harnstoff

3. Synthesen

66 gibt Aufschluss darüber, wie sich die Eigenschaften ändern, wenn die Harnstoff-Gruppe nicht direkt an das Chinolin-Gerüst gebunden ist.

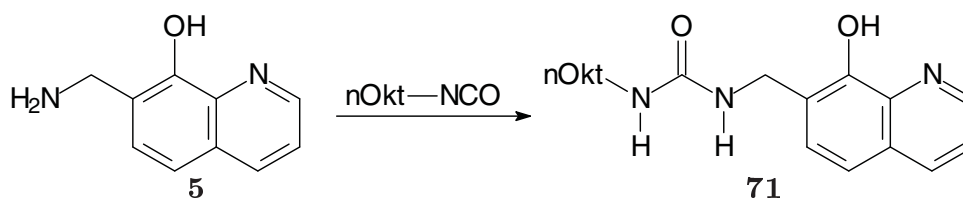


Abbildung 3.25.: Synthese des Harnstoffs **71**

3.4. Charakterisierung der Verbindungen

3.4.1. NMR-Daten der 8-Hydroxychinolincarbonsäure-Amide

Über ^1H -NMR-Spektroskopie kann man Hinweise auf die Struktur einer Verbindung in Lösung erhalten. Wenn Protonen, die Wasserstoffbrücken ausbilden können, zu sehr tiefem Feld verschoben sind, ist dies ein Hinweis auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Durch Vergleich von analogen Verbindungen kann man auch Hinweise auf die Orientierung von Gruppen erhalten, die einen anisotropen Effekt auf benachbarte Protonen ausüben, da der anisotrope Effekt von dem Winkel abhängt, in dem das Proton und die Gruppe zueinander stehen [67].

Tabelle 3.1.: ^1H -NMR-Daten der Carboxamide

	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	NH/OH	LM
1	8.92	7.81	8.64	7.92	7.32	-	-	DMSO-d ₆
24	8.82	7.45	8.12	8.12	7.32	-	8.45/7.90	CDCl ₃
41	8.90	7.63	8.34	7.97	7.41	-	13.20/9.06	DMSO-d ₆
42	8.81	7.58	8.24	7.91	7.32	-	-	CD ₃ OD
25	-	8.35/8.26		7.36	7.51	7.21	8.48/8.38	CDCl ₃
43	-	8.50/8.15		7.47	7.55	7.16	10.08/9.91	DMSO-d ₆
44	-	8.35/8.19		7.39	7.53	7.15	-	CD ₃ OD

3.4. Charakterisierung der Verbindungen

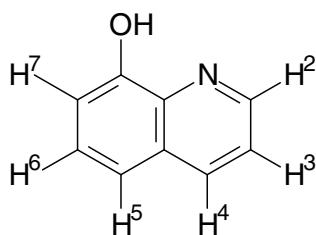


Abbildung 3.26.: Zuordnung der Hydroxychinolin-Protonen

Die Zuordnung der Signale der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** erfolgt über die Kopplungskonstanten und die chemische Verschiebung sowie Vergleich mit literaturbekannten Daten [50]. Das Doppeldublett bei 8.92 ppm wird durch H² erzeugt. Die Kopplungskonstante zwischen H² und H³ ist mit 4.6 Hz relativ klein für eine ortho-Kopplung.

Die Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamids **24** unterscheiden sich etwas von denen der Carbonsäure **1**, da das Spektrum in CDCl_3 gemessen ist. Die Singulets bei 8.45 und 7.90 ppm lassen sich den Protonen der OH- und NH-Gruppe zuordnen. H² erzeugt ein Dublett bei 8.81 ppm. Das Dublett bei 8.12 ppm lässt sich H⁴ und H⁵ zuordnen, das Dublett bei 7.32 ppm H⁶ und das Doppeldublett bei 7.45 ppm H³. Die Signale der Alkylkette sind zum großen Teil voneinander getrennt. Am weitesten zu tiefem Feld verschoben ist die Amid-substituierte CH_2 -Gruppe (Dublett eines Triplets bei 3.52 ppm). Die Tieffeldverschiebung nimmt mit zunehmender Entfernung zur Amidgruppe ab (Quintett bei 1.66 ppm, breites Signal bei 1.41 ppm, Multiplett von zwei CH_2 -Gruppen bei 1.41 ppm und Triplett der CH_3 -Gruppe bei 0.88 ppm).

Die Verschiebungen der aromatischen Protonen des in 7-Position Ethen-verbückten Dihydroxychinolindiamids **41** liegen fast im gleichen Bereich wie die der Carbonsäure **1**. Das Signal bei 3.62 ppm lässt sich der Alkylbrücke zuordnen. Die Signale der Hydroxyfunktion und des Amid-Protons sind zu sehr tiefem Feld verschoben (13.20 und 9.06 ppm). Dies lässt auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxyfunktion und dem Sauerstoffatom der Carbonylfunktion schließen. Diese Wasserstoffbrücke sollte sehr stabil sein, da durch sie ein sechsgliedriger Ring geschlossen wird. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxyfunktion und dem Stickstoff des Chinolin-Gerüsts ist ebenfalls denkbar, allerdings wird durch diese Wasserstoffbrücke nur ein fünfgliedriger Ring geschlossen.

3. Synthesen

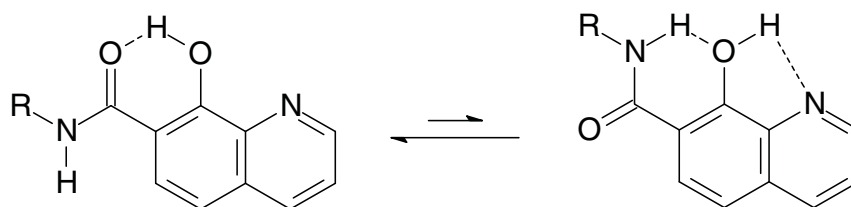


Abbildung 3.27.: Verschiedene Orientierungen der Amid-Gruppe in Amiden der Carbonsäure **1**

Vergleicht man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des in 7-Position Propylen-verbrückten Liganden **42** mit dem des Ethylen-verbrückten Liganden **41**, stellt man fest, dass die Spektren im aromatischen Bereich sehr ähnlich sind, obwohl sie in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessen wurden. Die Signale bei 3.63 (Triplet) und 2.04 ppm (Quintett) lassen sich den Protonen der Propylen-Brücke zuordnen.

Vergleicht man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxamids **25** mit der analogen in 7-Position substituierten Verbindung **24**, stellt man fest, dass bei **25** H^3 und H^4 durch die elektronenziehende Amid-Gruppe zu tieferem Feld verschoben werden (8.35 und 8.26 ppm). Das Signal von H^5 (7.36 ppm) ist bei **25** zu höherem Feld verschoben als bei **24**, da sich bei **24** die elektronenziehende Gruppe auf H^5 auswirkt. Die Verschiebung von H^6 ist bei **25** fast gleich wie bei **24**. Die Amid-Gruppe in 7-Position wirkt sich also auf die chemische Verschiebung von H^5 , aber nicht von H^6 aus. Ist die Amid-Gruppe in 2-Position substituiert, werden H^3 und H^4 zu tieferem Feld verschoben.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in 2-Position Ethylen- und Propylen-verbrückten Dihydroxychinolin-Diamide **43** und **44** sind im aromatischen Bereich einander sehr ähnlich. Wie bei dem Monoamid **25** sind H^3 und H^4 durch die Amid-Gruppe in 2-Position zu tieferem Feld verschoben als bei den in 7-Position substituierten Amiden **41** und **42**. Die Signale bei 10.08 und 9.91 ppm im Spektrum von **43** lassen sich den OH- und NH-Protonen zuordnen. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ist hier nur zwischen der Hydroxyfunktion und dem Chinolin-Stickstoff möglich.

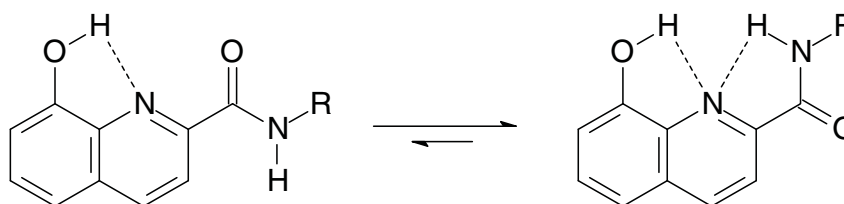


Abbildung 3.28.: Verschiedene Orientierungen der Amid-Gruppe in Amiden der Carbonsäure **2**

3.4.2. NMR-Daten der Amino- und Aminomethyl-8-hydroxychinoline 3, 4, 5 und 6 und ihrer Derivate

Tabelle 3.2.: ¹H-NMR-Daten der Amino- und Aminomethyl-8-hydroxychinolinderivate

	R	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	LM		
A	3	H	8.68	7.15	8.00	7.09/7.22		-	CDCl ₃	
	27	CH ₃ CO	8.72	7.33	8.11	7.35	8.53	-	CDCl ₃	
	30	PhCO	8.83	7.56	8.28	7.47	8.06	-	CDCl ₃	
	31	nHeptCO	8.81	7.46	8.28	7.35	8.67	-	DMSO-d ₆	
	54	AcNHCH ₂ CO	8.79	7.44	8.21	7.37	8.10	-	CD ₃ OD	
B	66	nOkt	8.77	7.36	8.20	7.33	8.45	-	DMSO-d ₆	
	67	PhCH ₂	8.78	7.37	8.22	7.34	8.46	-	DMSO-d ₆	
	68	Ph	8.81	7.41	8.25	7.40	8.51	-	DMSO-d ₆	
	69	1-Phenylethyl	8.70	7.35	7.90	7.35	8.16	-	CD ₃ OD	
C	5	H	9.03	7.84	8.16	7.67/7.75		-	DMSO-d ₆	
	35	CH ₃ CO	8.76	7.41	8.12	7.29/7.46		-	CDCl ₃	
	71	nOktNHCO	8.83	7.50	8.28	7.35/7.41		-	DMSO-d ₆	
D	4	H	-	6.78	7.85	7.08	6.98	6.86	DMSO-d ₆	
	32	CH ₃ CO	-	8.21	8.24	7.30	7.04	7.27	DMSO-d ₆	
	34	nHeptCO	-	8.19/8.23		7.32-7.29		7.05	7.32-7.29	CD ₃ OD
E	6		-	7.35/8.32		7.41 ^a	7.47	7.16 ^a	CD ₃ OD	

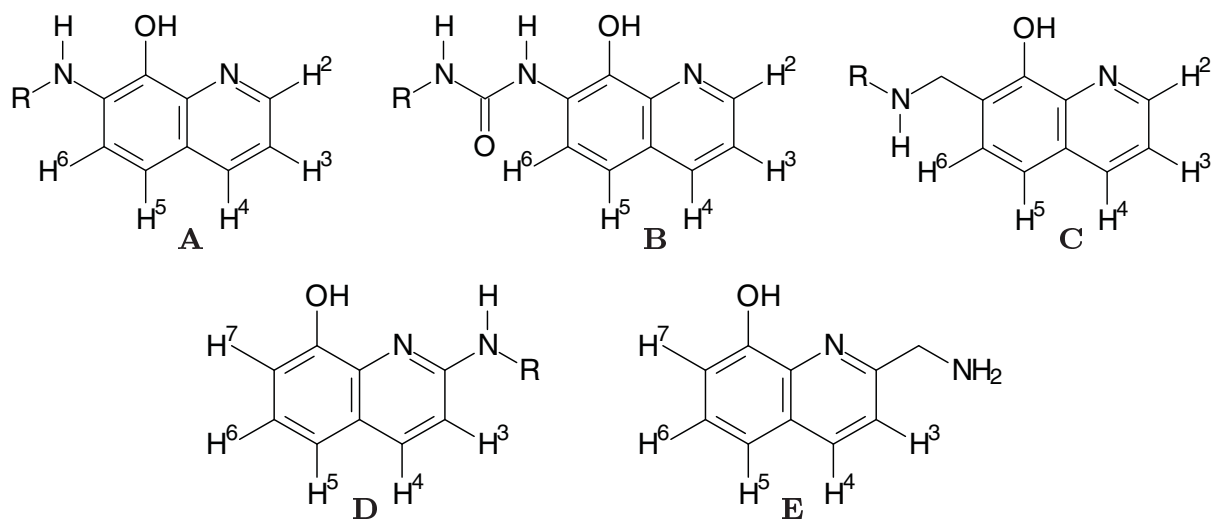


Abbildung 3.29.: Amino- und Aminomethyl-8-hydroxychinolinderivate

^aZuordnung auch umgekehrt möglich

Die Verschiebungen der aromatischen Protonen verschiedener Amid-

3. Synthesen

und Harnstoff-substituierter 8-Hydroxychinolin-Derivate liegen zum großen Teil in typischen Bereichen [68] und sind kaum abhängig vom Lösungsmittel und dem Rest des Substituenten. Die Zuordnung erfolgt durch 2-dimensionale NOESY-Spektroskopie (**31**, **4** und **32**) sowie Vergleich der Verschiebungen mit den übrigen Verbindungen und Analyse der Kopplungskonstanten. Die Verschiebungen von H⁶ sollte durch einen Substituenten in 7-Position am stärksten beeinflusst werden, die von H³ durch einen Substituenten in 2-Position.

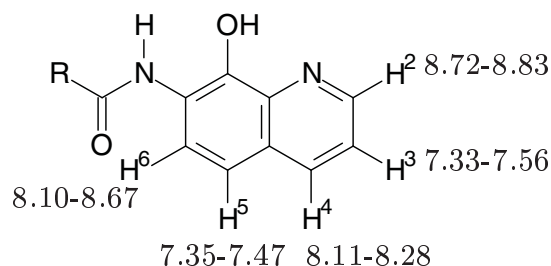


Abbildung 3.30.: Einfluss verschiedener Reste R auf die Verschiebung der Hydroxychinolin-Protonen der in 7-Position Amid-substituierten Verbindungen **27**, **30**, **31** und **54**; Angabe der Verschiebungen in ppm

Vergleicht man die in 7-Position Amid-substituierten Derivate **27**, **30**, **31** und **54** untereinander, stellt man fest, dass sich die Verschiebungen im aromatischen Bereich kaum ändern, unabhängig vom Lösungsmittel und den Carbonsäureresten der Amide. H² ist am weitesten zu tiefem Feld verschoben (8.72-8.83 ppm) und ist zu einem Doppeldublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante der ortho-Kopplung zu H³ liegt im Bereich von 3.5-4.3 Hz, die der meta-Kopplung zu H⁴ im Bereich von 1.1-1.6 ppm. Die Signale von H³ liegen im Bereich von 7.33-7.56 ppm und sind ebenfalls zu einem Doppeldublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante zu H⁴ liegt bei 8.3 Hz. Durch die unterschiedlichen ortho-Kopplungen von H³ zu H² und H⁴ kann man die Signale von H² und H⁴ schon aufgrund der Kopplungskonstanten unterscheiden. H⁴ führt im Bereich von 8.11-8.28 ppm zu Doppeldubletts. Die Zuordnung der Signale von H⁵ und H⁶ erfolgt bei dem Caprylsäureamid **31** durch NOE-Experimente, bei denen cross-peaks zwischen H⁵ und H⁴ beobachtet werden. Die Signale von H⁵ (7.35-7.47 ppm) sind durch Kopplung mit H⁶ zu Dubletts mit Kopplungskonstanten von 8.9-9.0 Hz aufgespalten. Die zum Substituenten benachbarten H⁶-Protonen unterscheiden sich am stärksten untereinander (Acetamid **27** 8.53, Benzoessäureamid **30** 8.06, Caprylsäureamid **31** 8.67 und Acetylglycylamid **54** 8.10 ppm). Der Rest der Carbonsäureamids wirkt sich bei den

3.4. Charakterisierung der Verbindungen

in 7-Position Amid-substituierten Derivaten etwas auf die Verschiebung des benachbarten H⁶-Protons aus, auf die übrigen aromatischen Protonen nicht.

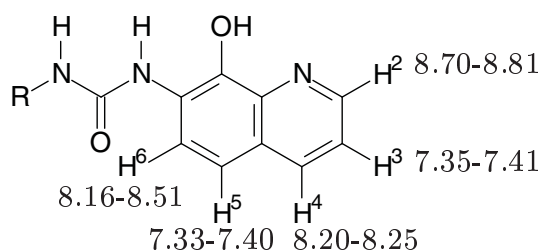


Abbildung 3.31.: Einfluss verschiedener Reste R auf die Verschiebung der Hydroxychinolin-Protonen der in 7-Position Harnstoff-substituierten Verbindungen **66**, **67**, **68** und **69**; Angabe der Verschiebungen in ppm

Die in 7-Position Harnstoff-substituierten Derivate **66**, **67**, **68** und **69** führen zu ¹H-NMR-Spektren, die ebenfalls untereinander sehr ähnlich sind. Die Signale von H² liegen im Bereich von 8.70-8.81 ppm und sind zu Doppeldoublets mit Kopplungskonstanten von 4.1-4.2 ppm (Kopplung zu H³) und 1.6 Hz (Kopplung zu H⁴) aufgespalten. Die Doppeldoublets im Bereich von 7.35-7.41 ppm lassen sich H³ zuordnen. Die Kopplungskonstante der Kopplung von H³ zu H⁴ ist mit 8.1-8.3 Hz deutlich größer als die Kopplung zwischen H³ und H², wie man es auch bei den Amiden **27**, **30**, **31** und **54** beobachtet. Die Signale von H⁴ liegen bei dem nOktyl-, dem Benzyl- und dem Phenyl-substituierten Harnstoff **66**, **67** und **68** im Bereich von 8.20-8.25 ppm, das Signal des Phenylethyl-substituierten Harnstoffes **69** ist weniger zu tiefem Feld verschoben (7.90 ppm). Die Zuordnung von H⁵ zu den Signalen im Bereich von 7.33-7.40 ppm erfolgt durch Vergleich der Verschiebungen mit den H⁵-Protonen der Amide. Die Kopplungskonstante der Kopplung zu H⁶ beträgt 8.9-9.0 Hz. Die Verschiebungen von H⁶ sind bei dem nOktyl-, dem Benzyl- und dem Phenyl-substituierten Harnstoff **66**, **67** und **68** fast gleich (8.45-8.51 ppm), das Signal des Phenylethyl-substituierten Harnstoffes **69** ist zu etwas höherem Feld verschoben (8.16 ppm). Die Verschiebungen der Hydroxychinolin-Protonen wird bei den Harnstoff-substituierten Derivaten **66**, **67**, **68** und **69** von dem Substituenten am anderen Stickstoffatom der Harnstoff-Funktion kaum beeinflusst. Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Amid-substituierten Derivate liegen im gleichen Bereich wie die der Harnstoff-substituierten Derivate.

3. Synthesen

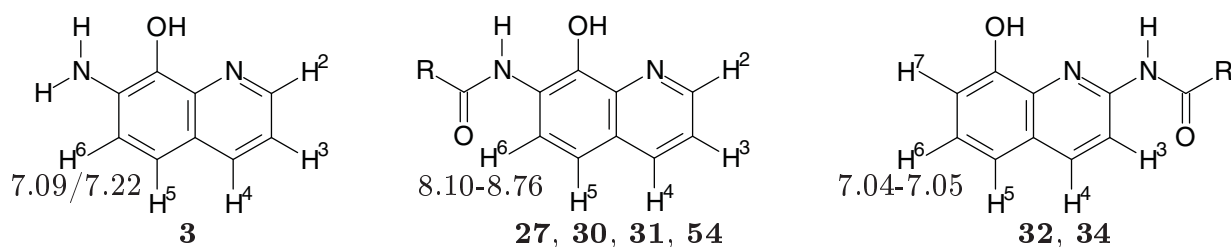


Abbildung 3.32.: Änderung der Verschiebung von H^6 bei Änderung des Substituenten in 7-Position von NH_2 zu $AcNH$ zu H ; Angabe der Verschiebungen in ppm

Der Einfluss eines Amid-Substituenten in 7-Position auf die Verschiebung des benachbarten H^6 -Protons entspricht dem Einfluss eines Harnstoff-Substituenten. Ein Vergleich der Verschiebungen von H^6 der Amid-substituierten Derivate **27**, **30**, **31** und **54** (8.10-8.67 ppm) mit der Verschiebung von H^6 des 7-Amino-8-hydroxychinolins **3** (7.09/7.22 ppm) zeigt, dass ein Amid-Substituent im Vergleich zu einem Amino-Substituent zu einer Verschiebung des benachbarten Protons zu tiefem Feld führt. Vergleicht man die Verschiebung von H^6 der in 7-Position Amid-substituierten Derivate mit der Verschiebung von H^6 der in 2-Position Amid-substituierten Derivate **32** und **34**, stellt man fest, dass das Signal von H^6 durch einen Amid-Substituenten in 7-Position um mehr als 1 ppm zu tieferem Feld verschoben wird.

Dies kann man dadurch erklären, dass die Amidbindung bei den in 7-Position Amid-substituierten Derivaten in Lösung s-cis zu H^6 orientiert ist (**IV**). Die Carbonylfunktion kann so einen anisotropen Effekt auf H^6 ausüben, der zur beobachteten Verschiebung führt.

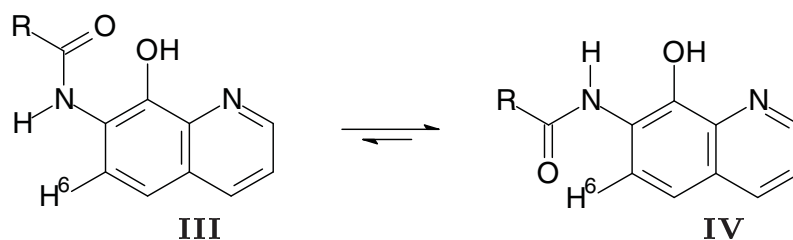


Abbildung 3.33.: Verschiedene Orientierungen der Amidbindung

3.4. Charakterisierung der Verbindungen

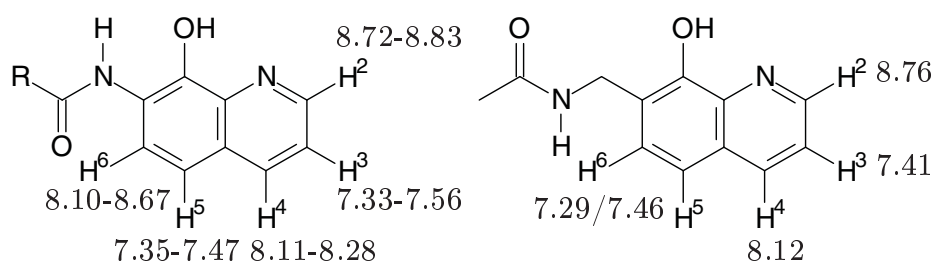


Abbildung 3.34.: Einfluss des Abstandes der Amid-Funktion auf die Verschiebungen; Angabe der Verschiebungen in ppm

Bei der in 7-Position Acetamidomethyl-substituierten Verbindung **35** ist die Amid-Funktion durch eine Methylengruppe vom Hydroxychinolin-Gerüst getrennt. Das Doppeldublett bei 8.76 ppm wird durch H^2 erzeugt. Die Kopplungskonstante für die Kopplung zu H^3 beträgt 4.2 Hz, die zu H^2 1.6 Hz. H^3 führt zu einem Doppeldublett bei 7.41 ppm, die Kopplungskonstante für die Kopplung zu H^4 beträgt 8.3 Hz. Das Doppeldublett bei 8.12 ppm lässt sich H^4 zuordnen. Die beiden Dubletts bei 7.46 und 7.29 ppm werden von H^5 und H^6 erzeugt, die Kopplungskonstante für die Kopplung zwischen H^5 und H^6 beträgt 8.4 Hz. Vergleicht man die Verschiebungen von **35** mit der Acetamid-substituierten Verbindung **27**, stellt man den größten Unterschied bei den Verschiebungen bei H^6 fest. Bei **27** wird H^6 durch den Substituenten in 7-Position zu tieferem Feld verschoben als bei **35**. Die Carbonylgruppe ist bei **35** zu weit von H^6 entfernt, um einen anisotropen Effekt ausüben zu können.

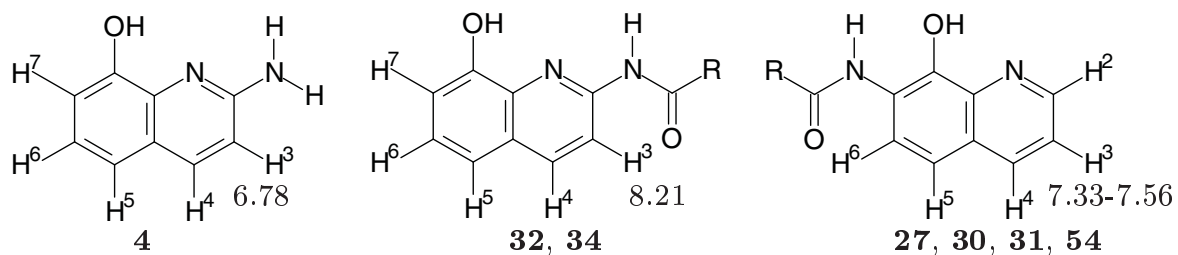


Abbildung 3.35.: Änderung der Verschiebung von H^3 bei Änderung des Substituenten in 2-Position von NH_2 zu $AcNH$ zu H ; Angabe der Verschiebungen in ppm

Ein ähnlicher anisotroper Effekt der Carbonylgruppe wird auch bei den in 2-Position substituierten Amidinen beobachtet. Er wirkt sich hier auf das H^3 -Proton aus. Vergleicht man die Verschiebung von **4**, **32** und **34**, so beobachtet man hier bei den H^3 -Protonen von **32** und **34** eine starke Tieffeldverschiebung von 8.21 ppm im Vergleich zu **4** (6.78 ppm). Der Einfluss, den die Carbonylgruppe auf die benachbarten aromatischen

3. Synthesen

Protonen ausübt, ist bei **32** und **34** in der gleichen Größenordnung wie bei den in 7-Position substituierten Derivaten. Man kann hier ebenfalls von einer *s-cis*-Orientierung der Carbonylgruppe ausgehen. Die Verschiebung von H⁶ (6.98 und 7.04 ppm) ist ähnlich wie bei **3**. Der Vergleich von **32** und **34** zeigt, dass die Spektren in Methanol-d₄ und DMSO-d₆ bei diesen Verbindungen im aromatischen Bereich sehr ähnlich sind.

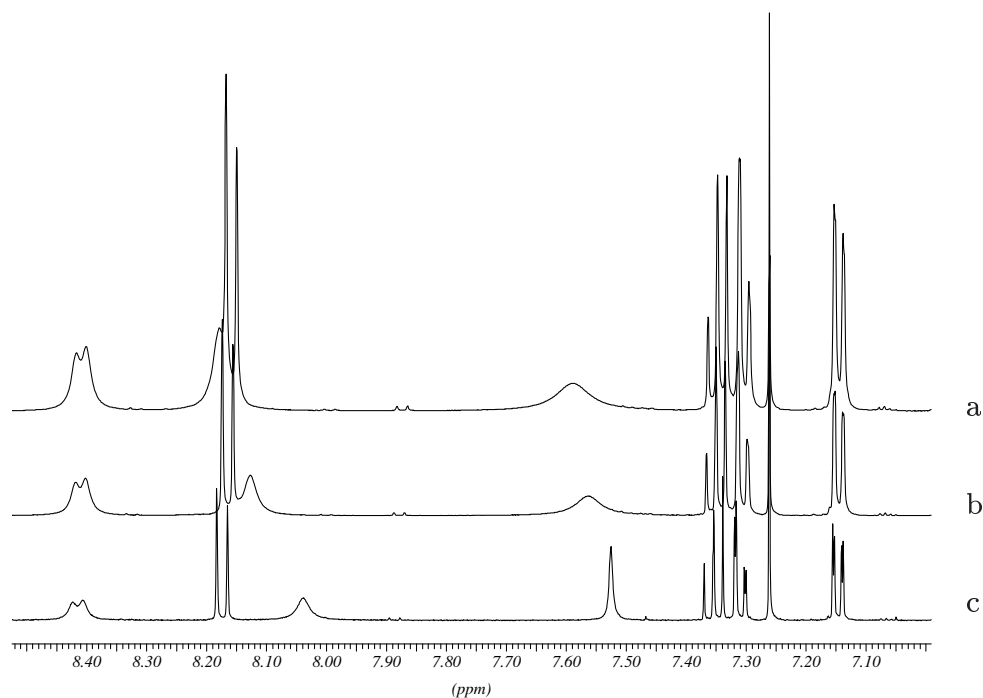


Abbildung 3.36.: ¹H-NMR-Spektren von **32** in CDCl₃ bei verschiedenen Konzentrationen; a: $c = 74.63 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}$, b: $c = 55.76 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}$, c: $c = 7.36 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}$

¹H-NMR-Spektren des 2-Acetamido-8-hydroxychinolins **32** bei verschiedenen Konzentrationen (siehe Abbildung 3.36, Seite 32) in CDCl₃ zeigen, dass die Verschiebung der NH- und der OH-Gruppe konzentrationsabhängig ist. Dies deutet auf Bildung von Wasserstoffbrücken in Lösung hin. Da die Löslichkeit von **32** in CDCl₃ zu gering ist, kann die Assoziationskonstante des Dimers in Lösung über NMR-Spektroskopie jedoch nicht bestimmt werden.

Der Chinolin-Stickstoff der in 7-Position aminomethylierten Verbindung **5** liegt protoniert vor, wodurch sich die Verschiebungen im Vergleich zu den oben diskutierten Spektren unterscheiden. Im Spektrum von **5** lässt sich das Dublett bei 9.03 ppm H² zuordnen, da es am weitesten zu hohem Feld verschoben ist und eine Kopplungskonstante von 4.4 Hz zeigt, die z.B

auch bei dem Signal des H²-Protons von **27** beobachtet wird. Durch die Protonierung wird die Verschiebung zu tiefem Feld verstärkt. Das breite Signal bei 8.16 ppm wird H⁴ zugeordnet. Die Kopplung ist nicht aufgelöst, eine Zuordnung jedoch über das Ausschlussprinzip und einen Vergleich mit den Daten der oben diskutierten Verbindungen möglich. Das Pseudotriplett bei 7.85 ppm wird H³ zugeordnet. Die Kopplung ist mit 4.4 Hz auch zu H⁴ relativ klein. Die Dubletts bei 7.75 und 7.67 ppm lassen sich H⁵ und H⁶ zuordnen. Beide sind im Vergleich mit **4** zu tiefem Feld verschoben, aber nicht so weit wie bei den in 7-Position Amid-substituierten Derivaten. Die NH₃⁺-Gruppe führt zu einem breiten Signal bei 8.31 ppm, die benachbarten benzyllischen Protonen werden zu einem Quartett bei 4.28 ppm aufgespalten. Eine bevorzugte Konformation des Substituenten lässt sich hier aus den ¹H-NMR-Daten nicht ableiten.

Die in 2-Position aminomethylierte Verbindung **6** liegt ebenfalls protoniert vor. Die Dubletts bei 8.32 und 7.53 ppm lassen sich H³ und H⁴ zuordnen. Eine Zuordnung von H⁵ und H⁷ zu den Dubletts bei 7.41 und 7.16 ppm kann über die Kopplungskonstanten nicht genauer erfolgen, da die Kopplungskonstanten zu H⁶ gleich groß sind. Das Signal von H⁶ ist zu einem Pseudotriplett bei 7.47 ppm aufgespalten und liegt in dem Bereich, den man auch bei der in 7-Position aminomethylierten Derivat **5** beobachtet. Die benzyllischen Protonen führen zu einem Singulett bei 4.54 ppm.

Ein Amid- oder Harnstoffsubstituent in 7-Position (Verbindungen **27**, **30**, **31**, **54**, **66**, **67**, **68**, **69**) bewirkt eine Verschiebung von H⁶ zu tieferem Feld verglichen mit einer Amino-Funktion (**3**), einem Wasserstoff-Substituenten (**32**) oder einer Acetamidomethyl-Funktion (**35**) in dieser Position. Dieser Effekt lässt darauf schließen, dass die Amid-Funktion so orientiert ist, dass H⁶ in den Anisotropie-Bereich der Carbonylfunktion gelangt. Durch diese Orientierung sind die Wasserstoffbrücken-Donorfunktionen dieser Hydroxychinolinderivate, die NH-Gruppen und die Hydroxyfunktion, parallel zueinander in die gleiche Richtung ausgerichtet.

Ein Amid-Substituent in 2-Position (**32**, **34**) bewirkt eine Verschiebung des H³-Signals zu tiefem Feld verglichen mit einer Amino-Funktion (**4**) oder einem Wasserstoffsubstituenten (**27**) in dieser Position. Die Amid-Gruppe ist hier so ausgerichtet, dass H³ in den Anisotropie-Bereich der Carbonylfunktion gerät. Die beiden Wasserstoffbrücken-Donorfunktionen, die NH-Gruppe und die Hydroxyfunktion, sind dadurch wie bei den in 7-Position substituierten Verbindungen parallel zueinander in die gleiche Richtung ausgerichtet.

3.4.3. Röntgenstruktur-Analyse

Führt man durch Substitution mit einer Carbonylfunktion weitere Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren in das 8-Hydroxychinolin-Gerüst ein, erhält man unterschiedliche Bindungsmotive, die durch die Position und die Art des Substituenten beeinflusst werden.

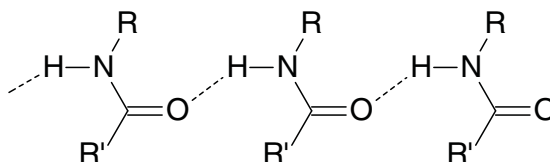


Abbildung 3.37.: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken zwischen Amididen

Ein häufig beobachtetes Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv von Amididen besteht aus einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Amid-Proton und dem Carbonyl-Sauerstoffatom. In der stabilsten Konformation sind der Wasserstoffbrücken-Donor und der -Akzeptor entgegengesetzt zueinander orientiert. Es bilden sich polymere Stränge aus, in denen ein Molekül durch jeweils eine Brücke mit zwei weiteren Molekülen verbunden ist [26, 52].

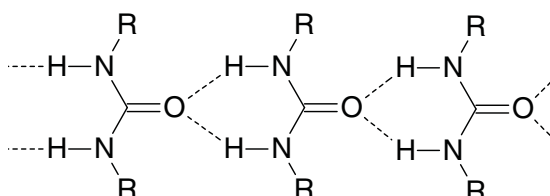


Abbildung 3.38.: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoffen

Das geläufigste Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv von Harnstoffen besteht aus zwei Wasserstoffbrücken zwischen den beiden NH-Protonen und dem Carbonyl-Sauerstoffatom. Das Sauerstoffatom ist Akzeptor für zwei Wasserstoffbrücken, wodurch die Wasserstoffbrücken gegabelt sind. Es bildet sich ein sehr stabiler sechsgliedriger Ring aus. Ein Harnstoffmolekül ist durch jeweils zwei Wasserstoffbrücken mit zwei weiteren Molekülen zu einem polymeren Strang verbunden [26].

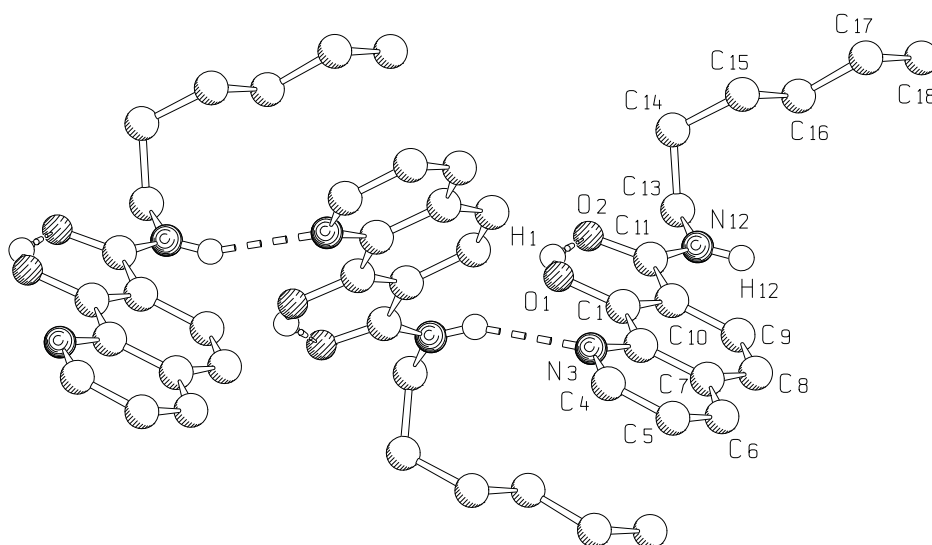
Struktur von *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **24**

Abbildung 3.39.: Struktur von **24** im Festkörper. Abstände: H^1-O^2 1.74 Å, O^1-O^2 2.19 Å, $H^{12}-N^3$ 2.28 Å, $N^{12}-N^3$ 3.09 Å

Das Wasserstoffbrückenmuster von *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **24** im Festkörper zeigt eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton der Hydroxygruppe und dem Carbonylsauerstoff, durch die ein sechsgliedriger Ring entsteht, sowie eine intermolekulare zwischen dem Proton der Amidfunktion und dem Chinolinstickstoff. Es entstehen lineare polymere Stränge, die von einer Wasserstoffbrücke zwischen zwei Molekülen zusammengehalten werden. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke zur Carbonylfunktion ist günstiger als eine intramolekulare zum Chinolin-Stickstoff und verhindert auch die Ausbildung eines dimeren Bindungsmotives. Durch den Substituenten bilden sich neue Wasserstoffbrücken aus. Das Bindungsmotiv des unsubstituierten 8-Hydroxychinolins **7** ist nicht mehr zu beobachten.

3. Synthesen

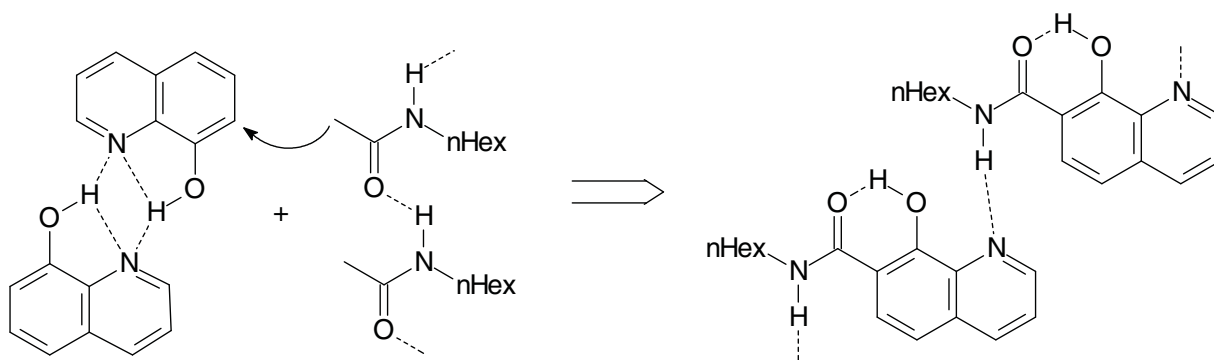


Abbildung 3.40.: Kombination von zwei selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungs-mustern zu neuem Bindungsmotiv bei *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **24**

Struktur von *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxamid **25**

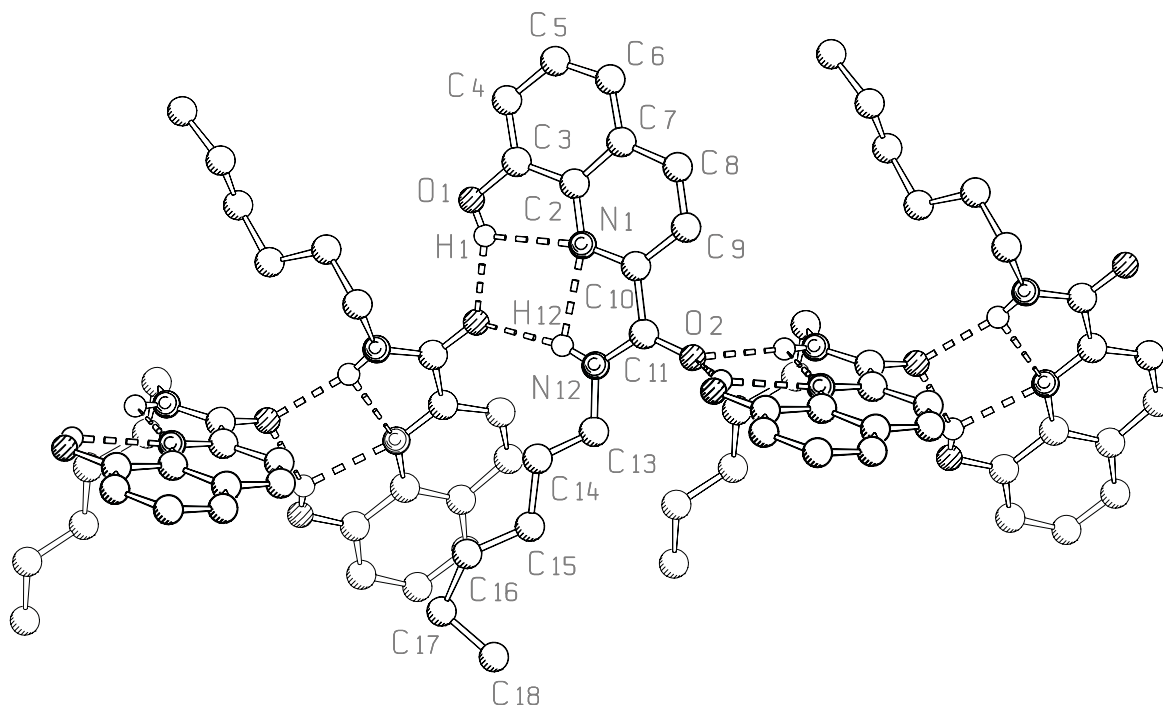


Abbildung 3.41.: Struktur von **25** im Festkörper

N-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxamid **25** bildet im Festkörper je zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken zu den beiden benachbarten Molekülen aus, bei denen der Carbonylsauerstoff für beide Brücken der Akzeptor ist. Die Donoren sind die Protonen der Amidfunktion und der Hydroxygruppe, die den Carbonylsauerstoff des nächsten Moleküls wie in einer Zange binden (Abstände: $\text{H}^1\text{-O}^2$ 1.98 Å, $\text{O}^1\text{-O}^2$ 2.73 Å, $\text{H}^{12}\text{-O}^2$ 2.23 Å,

$N^{12}-O^2$ 3.07 Å). Die Ausbildung von Dimeren wird unterdrückt, und es bildet sich ein polymerer Strang, bei dem die aufeinander folgenden Hydroxychinolineinheiten um 120° gegeneinander versetzt sind. Die einzelnen Stränge ordnen sich zu einem zweidimensionalen Gitter an, das durch Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen zusammengehalten wird.

Neben den beiden intermolekularen Wasserstoffbrücken bilden sich zwei intramolekulare zwischen der Hydroxyfunktion und dem Amidproton als Donoren und dem Chinolin-Stickstoff als Akzeptor aus. Da die Protonen an zwei Donoren gebunden sind, spricht man von gegabelten Wasserstoffbrücken. Die N-H-Abstände betragen 1.98 (H^1-N^1) und 2.27 Å ($H^{12}-N^1$), die O^1-N^1 - und N^1-N^{12} -Abstände 2.73 und 2.69 Å. Die intramolekularen Wasserstoffbrücken sind also fast so lang wie die intermolekularen. Bei dieser Struktur ist die intramolekulare Wasserstoffbrücke aus dem Bindungsmotiv von **7** erhalten, allerdings ist der Abstand deutlich kürzer (Abstände bei **7** 2.42 Å (OH-N) bzw. 2.82 Å OH-N).

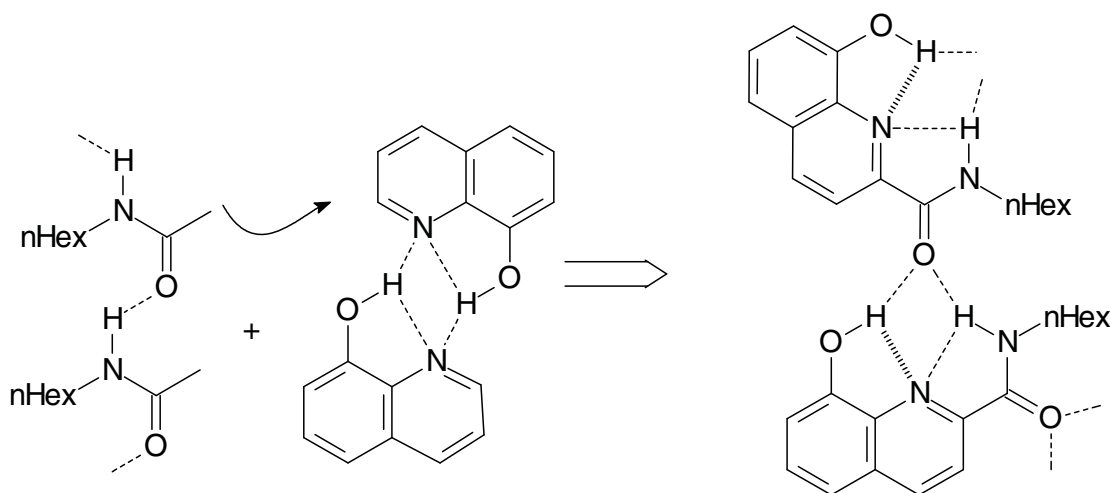


Abbildung 3.42.: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken von *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxamid **25** im Festkörper

Struktur von 2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32**

2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32** bildet, ähnlich wie das unsubstituierte 8-Hydroxychinolin **7**, im Festkörper Dimere aus, die über zwei gegabelte Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxyfunktion und dem Chinolinstickstoff verknüpft sind. Das Proton der Amidfunktion bildet zum Sauerstoff

3. Synthesen

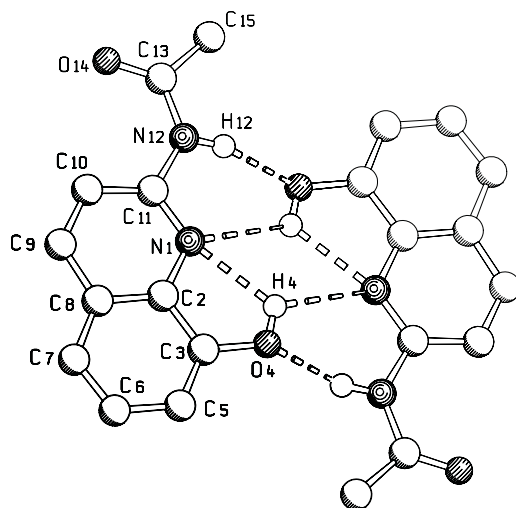


Abbildung 3.43.: Struktur von **32** im Festkörper

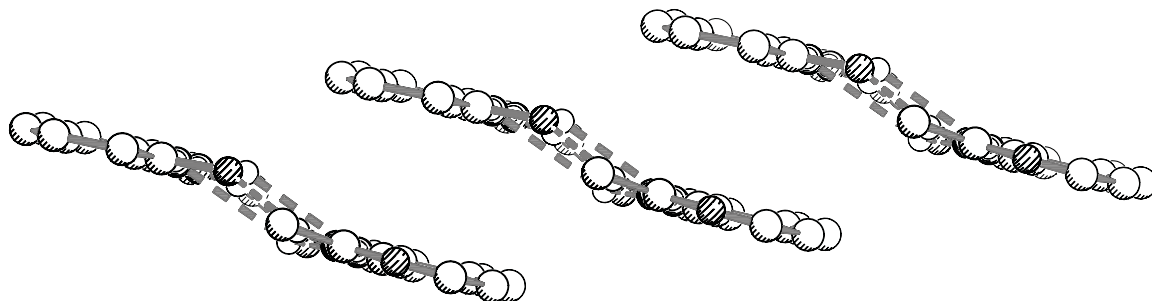


Abbildung 3.44.: Stapelung der Dimere von **32**

der Hydroxyfunktion des benachbarten Moleküls eine weitere intermolekulare Wasserstoffbrücke ($\text{H}^{12}\text{-O}^4$ -Abstand 2.05 \AA , $\text{N}^{12}\text{-O}^4$ -Abstand 2.91 \AA) aus. Die beiden Moleküle, die ein Dimer bilden, liegen parallel zueinander, aber nicht in einer Ebene. Als zusätzliche intermolekulare Wechselwirkung treten charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen auf. Dabei ordnen sich die Moleküle so an, dass der elektronenreiche Teil des 8-Hydroxychinolinringes über dem elektronenarmen Teil des nächsten Moleküls liegt. Es bilden sich nicht-kovalent verknüpfte lineare Stränge von dimerisierten Einheiten aus. Der Amid-Substituent kann hier die Dimerisierung der Hydroxychinolin-Einheiten unterstützen. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen H^4 und N^1 ist mit 2.76 \AA sehr lang, durch die zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen H^{12} und O^4 wird das Dimer stabilisiert.

Der Amid-Substituent steht hier für eine Verknüpfung von dime-

3.4. Charakterisierung der Verbindungen

ren 8-Hydroxychinolin-Einheiten durch Wasserstoffbrücken zu polymeren Strängen nicht mehr zur Verfügung, da das Amid-Proton in die Bildung der Dimere eingebunden ist. Das dimere Bindungsmotiv des 8-Hydroxychinolins **7** bleibt unter zusätzlicher Wechselwirkung mit den Amid-Protonen bei 2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32** erhalten.

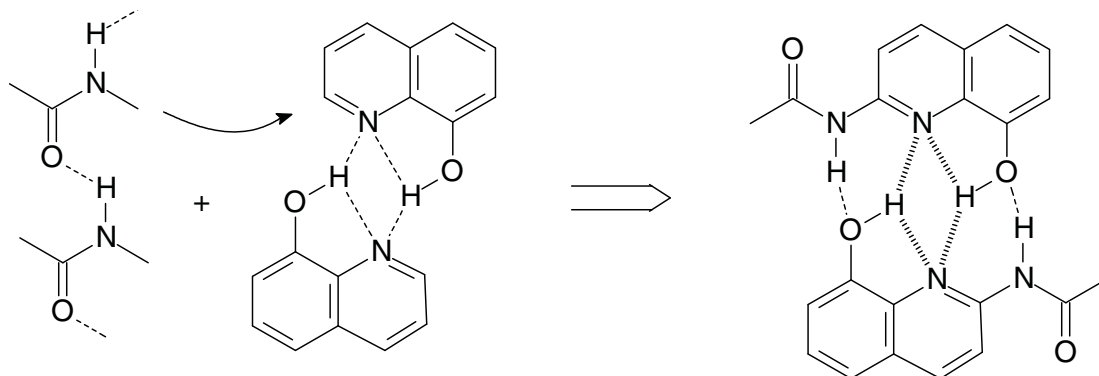


Abbildung 3.45.: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken von 2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32** im Festkörper

Struktur von 7-Acetamido-8-hydroxychinolin **27**

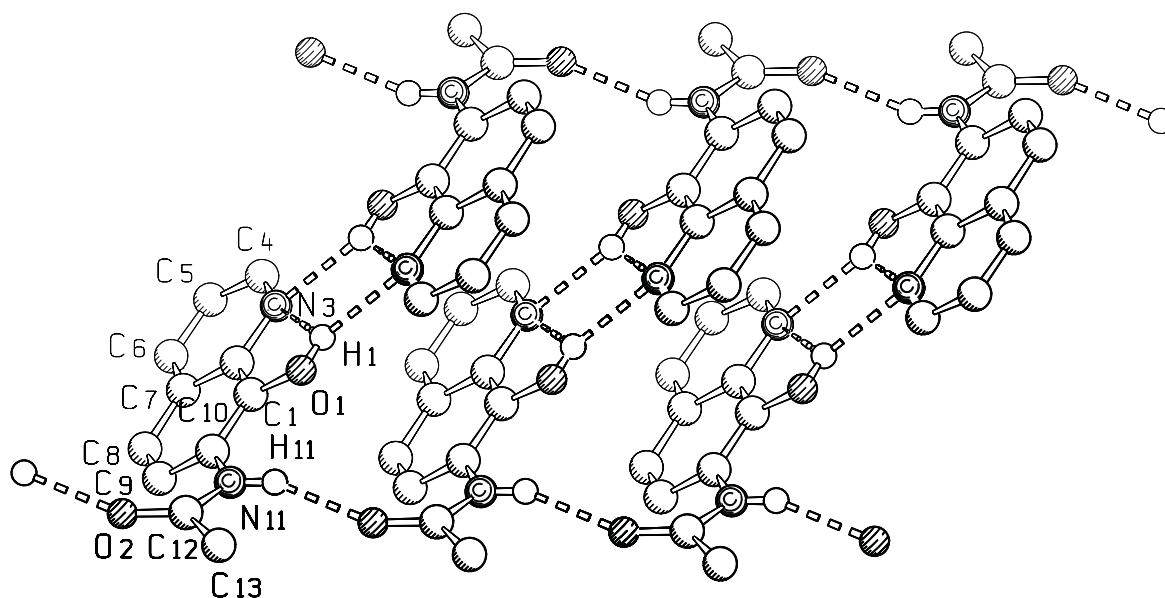


Abbildung 3.46.: Struktur von **27** im Festkörper

7-Acetamido-8-hydroxychinolin **27** [65] dimerisiert im Festkörper über Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxyfunktion und dem Chinolinstick-

3. Synthesen

stoff. Das Proton der Hydroxyfunktion ist sowohl durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke an den Stickstoff des Chinolinringes desselben Moleküls als auch an den Chinolin-Stickstoff des benachbarten Moleküls gebunden. Dadurch verknüpfen das Dimer zwei gegabelte Wasserstoffbrücken ähnlich wie im unsubstituierten 8-Hydroxychinolin **7**. Die dimeren Einheiten sind im Gegensatz zum nicht substituierten 8-Hydroxychinolin planar, wobei die beiden ein Dimer bildenden Moleküle, anders als bei dem in 2-Position substituierten **32**, in einer Ebene liegen. Durch diese Anordnung können charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen im Festkörper optimiert werden.

Die Amidfunktionen sind in einer dimeren Einheit jeweils in unterschiedliche Richtung aus der Ebene der Aromaten herausgedreht, wodurch die Spiegelsymmetrie gebrochen wird. Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton und dem Sauerstoff der Amidfunktion verbinden die Dimere zu einem leiterartigen Doppelstrang, dessen Stränge antiparallel zueinander angeordnet sind. Die Stränge sind nicht helical verdreht, sondern gerade ausgerichtet. Diese Struktur ähnelt damit linearer doppelsträngiger PNA [69] oder Pyranosyl-RNA [70], wobei hier Hydroxychinolin die Funktion einer künstlichen selbstkomplementären Base übernimmt und das Rückgrat nicht kovalent, sondern durch Wasserstoffbrücken verbunden ist. Der Substituent bildet unabhängig von der Hydroxychinolineinheit Wasserstoffbrücken aus, die benachbarte dimere Einheiten verbinden.

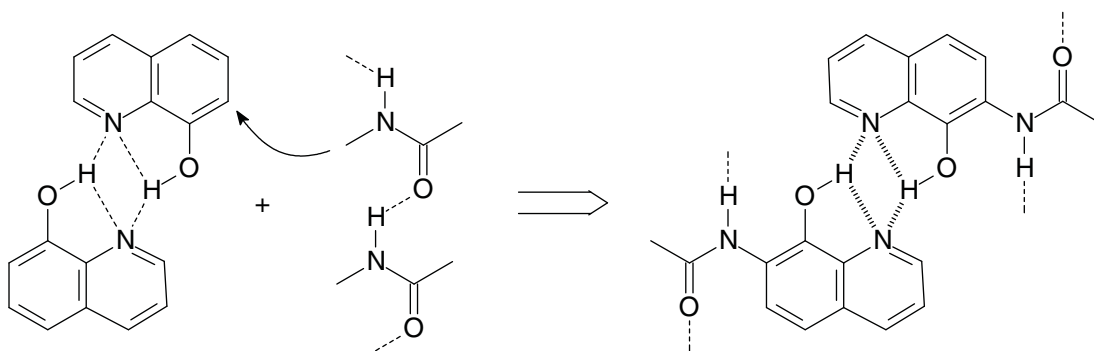


Abbildung 3.47.: Dimeres Bindungsmotiv des 8-Hydroxychinolins und Amid-Bindungsmotiv unabhängig voneinander ausgebildet bei 7-Acetamido-8-hydroxychinolin **27**

Struktur von *N*-8-Hydroxychinolin-7-yl-*N'*-(*S*)-1-phenylethylharnstoff **69**

Das Wasserstoffbrückennetzwerk des Harnstoffs **69** besteht aus Brücken zwischen verschiedenen Harnstoffeinheiten, wobei beide Protonen des Harnstoffs Bindungen zum Sauerstoff des nächsten Moleküls ausbilden (NH-O-Abstände 1.97 Å und 2.22 Å, N-O-Abstände 2.87 Å und 2.93 Å). Dieses Bindungsmotiv findet man häufig bei Harnstoffen im Festkörper. Es entsteht ein polymerer helicaler Strang, bei dem benachbarte Moleküle durch jeweils zwei Wasserstoffbrücken verbunden sind. In zwei benachbarten Strängen können die Harnstoff-Gruppen entweder in die gleiche Richtung (parallel) oder entgegengesetzt (antiparallel) orientiert sein. Die Stränge ordnen sich hier antiparallel so an, dass ein Strang von jeweils vier Strängen im gleichen Abstand umgeben ist. Die Richtung der benachbarten Stränge ist jeweils entgegengesetzt. Die Chiralität des Harnstoffs wird auf die Helix übertragen. Das (*S*)-Derivat bildet dabei eine rechtsgängige Helix.

Von dem Rückgrat stehen seitlich die Hydroxychinolineinheiten ab, die um 90° gegenüber dem nächsten Molekül im Strang versetzt sind. Zwischen zwei Hydroxychinolineinheiten benachbarter Stränge bilden sich als zweites Bindungsmotiv Dimere über gegabelte Wasserstoffbrücken

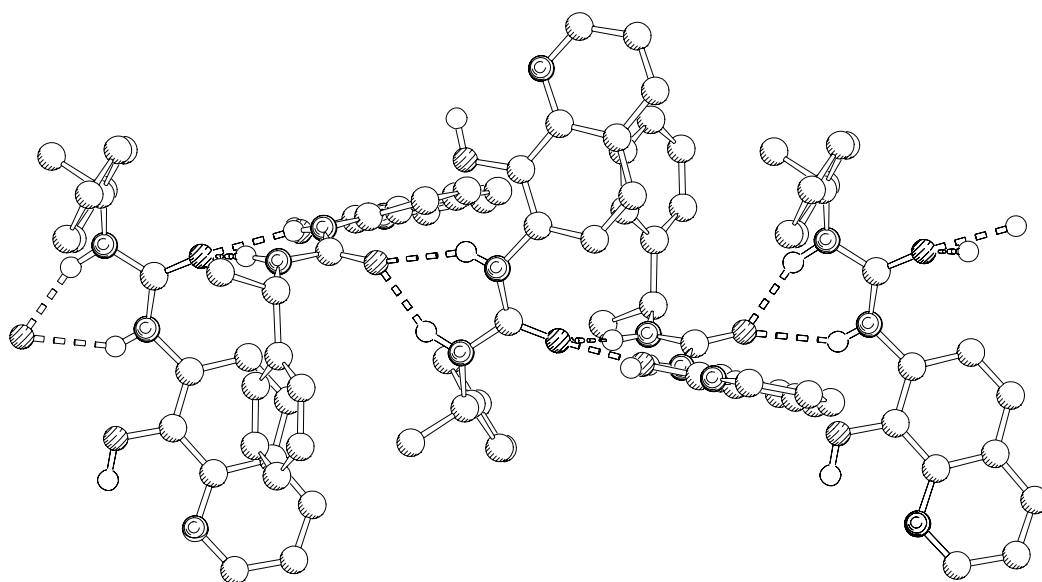


Abbildung 3.48.: Struktur des Harnstoffs **69** im Festkörper, Harnstoff-Rückgrat

3. Synthesen

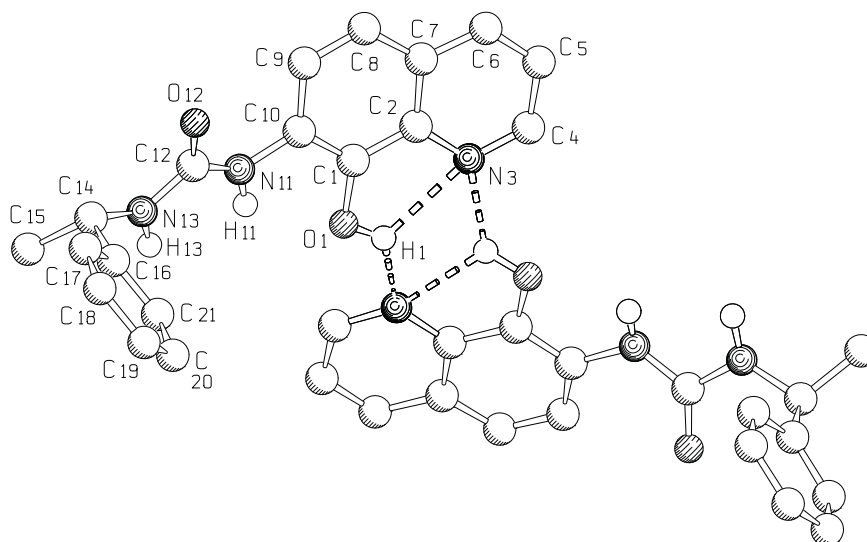


Abbildung 3.49.: Struktur des Harnstoffs **69** im Festkörper, dimere Einheit

zwischen der Hydroxyfunktion und dem Chinolinstickstoff aus. Dadurch wird jeder Strang mit den vier benachbarten Strängen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Anders als bei 7-Acetamido-8-Hydroxychinolin **27** sind die Dimere nicht planar angeordnet, sondern ähnlich dem unsubstituierten Hydroxychinolin verdrillt. Der Substituent und die 8-Hydroxychinolin-Einheit bilden wie bei **27** unabhängig voneinander Wasserstoffbrücken aus, wobei das dimere Bindungsmotiv von **7** einschließlich der nicht planaren Anordnung im Dimer erhalten bleibt. Die Richtung der Harnstoff-Helix wird durch den chiralen zweiten Rest des Harnstoffs bestimmt.

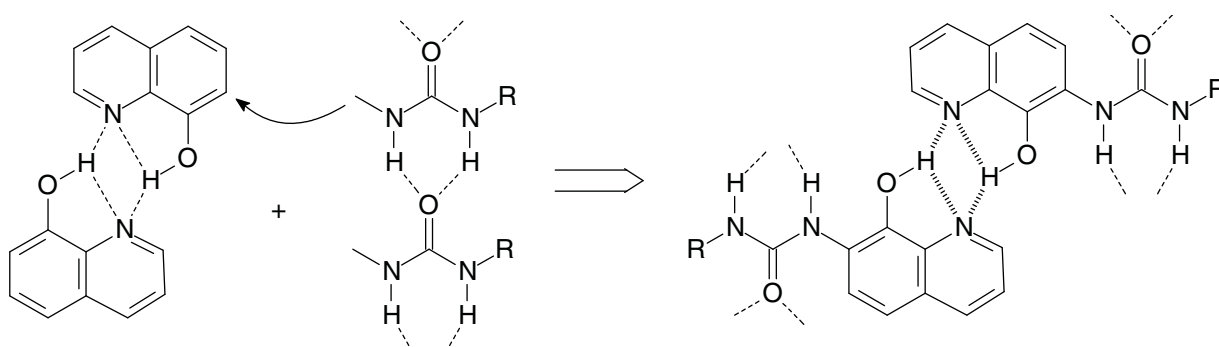


Abbildung 3.50.: Dimeres Bindungsmotiv des 8-Hydroxychinolins **7** und Harnstoff-Bindungsmotiv unabhängig voneinander vorhanden im Harnstoff **69**

Vergleich der Wasserstoffbrücken-Muster

Die Bildung von dimeren Hydroxychinolin-Einheiten über gegabelte Wasserstoffbrücken-Bindungen wird bei verschiedenen 8-Hydroxychinolin-Derivaten beobachtet. Substituenten am 8-Hydroxychinolin-Gerüst können die Elektronendichte des aromatischen Systems entweder herabsetzen oder erhöhen und so z.B. die Polarisierung der O-H-Bindung des Hydroxychinolin-Gerüsts ändern. In 2- oder in 7-Position können die Substituenten durch ihren Raumbedarf die Bildung von Dimeren erschweren.

Ein Maß für die Stärke einer Wasserstoffbrücke ist zum einen der Bindungsabstand zwischen dem Wasserstoff und dem Akzeptor. Je kürzer dieser ist, desto stärker wird die Bindung. Zum anderen kann man an dem Winkel, der von Wasserstoffbrücken-Donor, Wasserstoffatom und Wasserstoffbrücken-Akzeptor eingeschlossen wird, erkennen, ob die Wasserstoffbrücke günstig ist. Je näher dieser Winkel an 180° kommt, desto günstiger wird die Bindung.

Im 8-Hydroxychinolin-Dimer werden zwei verschiedene Wasserstoffbrücken ausgebildet, eine intramolekulare und eine intermolekulare. Die Stärke der intermolekularen Bindung bestimmt dabei die Stabilität des Dimers. Durch die intramolekulare Wasserstoff-Brücke wird ein fünfgliedriger Ring geschlossen, die intermolekularen Wasserstoffbrücken schließen einen Ring aus zehn Atomen.

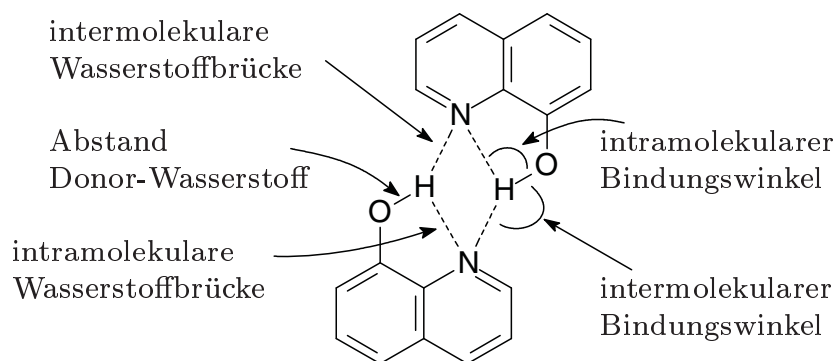


Abbildung 3.51.: Schematische Darstellung des 8-Hydroxychinolin-Dimers; Kennzeichnung der inter- und intramolekularen Abstände und Winkel

3. Synthesen

Tabelle 3.3.: Zusammenfassung der Bindungslängen und Abstände zwischen Hydroxyfunktion und Chinolinstickstoff

	OH-N (inter)	OH-N (intra)	OH-N (inter)	OH-N (intra)	Winkel O-H-N (inter)	Winkel O-H-N (intra)	Lit.
7	1.86	2.42	2.82	2.74	159	98	[71]
72	2.17	2.36	2.86	2.75	150	113	[71]
73	2.02	2.36	2.76	2.76	148	110	[44]
74	1.99	2.35	2.74	2.77	154	112	[44]
75	2.03	2.33	2.74	2.77	143	113	[44]
76	1.96	2.47	2.76	2.80	161	105	[44]
25	-	1.98	-	2.73	-	114	diese Arbeit
27	2.16	2.32	2.82	2.77	135	114	diese Arbeit
32	2.76	2.23	3.22	2.70	116	116	diese Arbeit
69	1.97	2.32	2.73	2.79	132	105	diese Arbeit

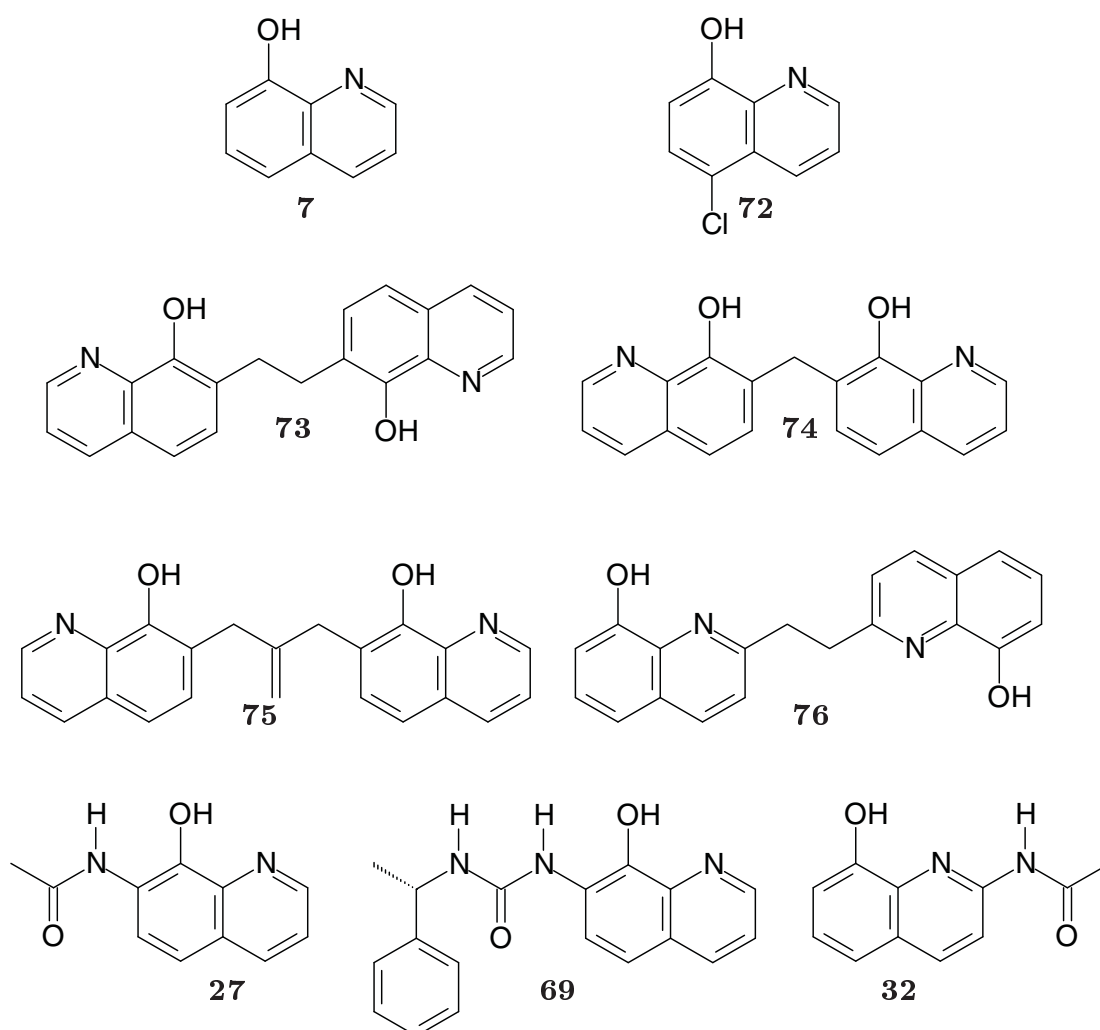


Abbildung 3.52.: 8-Hydroxychinolin-Derivate mit dimerem Bindungsmotiv im Festkörper

3.4. Charakterisierung der Verbindungen

Die intramolekulare Bindung vom unsubstituierten 8-Hydroxychinolin **7** ist mit einem OH-N-Abstand von 2.42 Å länger als die intermolekulare mit 1.86 Å. Befindet sich in 5-Position ein elektronenziehender Substituent wie bei **72**, wird die intramolekulare auf Kosten der intermolekularen Bindung kürzer. Die intramolekulare Bindung ist aber auch bei **72** länger als die intermolekulare. Bei beiden Derivaten ist der Bindungswinkel der intermolekularen Wasserstoffbrücke größer als der intramolekulare [71].

Die drei in 7-Position alkylverbrückten Derivate **73**, **74** und **75** haben untereinander sehr ähnliche Wasserstoffbrückenbindungs-Abstände und -Winkel. Der intermolekulare H-N-Abstand liegt im Bereich von 1.99-2.03 Å, der intramolekulare im Bereich von 2.33-2.36 Å. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke ist auch bei diesen Derivaten die kürzere, der intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungswinkel der größere. Durch die Substituenten in 7-Position können sich die beiden das Dimer bildenden Hydroxychinolin-Einheiten nicht so stark annähern wie im unsubstituierten Hydroxychinolin **7**, der intramolekulare H-N-Abstand kann dadurch jedoch gegenüber **7** verkürzt werden.

Im Fall des in 2-Position alkylverbrückten Derivates **76** können sich die das Dimer bildenden Hydroxychinolin-Einheiten dichter annähern als bei den in 7-Position verbrückten Derivaten **73**, **74** und **75**, die intermolekulare Wasserstoffbrücke ist jedoch noch etwas länger als die im unsubstituierten 8-Hydroxychinolin **7**. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke ist, als einzige der hier diskutierten intramolekularen Bindungen, länger als die vom unsubstituierten Hydroxychinolin **7**. Der Alkylsubstituent in 2-Position wirkt sich also sowohl auf die intermolekulare als auch auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke leicht schwächend aus, der Effekt auf die intermolekulare Wasserstoffbrücke ist jedoch geringer als der eines Substituenten in 7-Position.

Die Amid- und Harnstoff-substituierten Derivate bilden zum Teil ebenfalls gegabelte Wasserstoff-Brückenbindungen und Dimere aus (**27**, **32** und **69**). Dies kann durch günstigere intramolekulare sowie sterische Wechselwirkungen (*N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **24**) unterdrückt werden. Bei dem *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxami **25** wird die Bildung von Dimeren durch die Ausbildung von anderen intermolekularen Wasserstoffbrücken unterdrückt, man beobachtet jedoch auch hier gegabelte Wasserstoffbrücken, bei denen ein Akzeptor der Chinolin-Stickstoff, der andere der Sauerstoff der Carbonylfunktion ist.

Die intramolekulare Wasserstoffbrücke von **25**, die vom Bindungsmotiv von **7** erhalten geblieben ist, ist mit einem H-N-Abstand von 1.98 Å deutlich kürzer als die im unsubstituierten 8-Hydroxychinolin **7** und der übr-

3. Synthesen

gen hier diskutierten Derivate. Das Proton der Hydroxyfunktion ist hier ebenfalls an einer weiteren Wasserstoffbrücken-Bindung beteiligt, aber nicht zu einem Chinolin-Stickstoff, sondern zu einem Carbonyl-Sauerstoff. Hier ist es für die Hydroxyfunktion möglich, sowohl eine günstige intramolekulare als auch eine günstige intermolekulare Wasserstoffbrücke auszubilden.

Das in 7-Position Acetamido-substituierte 8-Hydroxychinolin-Derivat **27** bildet sowohl eine intra- als auch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxyfunktion und dem Chinolin-Stickstoff aus. Der intermolekulare O-N-Abstand ist länger als bei dem unsubstituierten Hydroxychinolin **7** und bei den verbrückten Dihydroxychinolin-Derivaten **73**, **74**, **75** und **76**, aber noch etwas kürzer als bei dem Chlor-substituierten Derivat **72**. Im Gegensatz zum unsubstituierten Hydroxychinolin **7**, zum Chlor-substituierten Hydroxychinolin **72** und zu den alkylverbrückten Dihydroxychinolin-Derivaten **73**, **74**, **75** und **76** sind bei **27** die beiden ein Dimer bildenden Hydroxychinolin-Moleküle planar angeordnet und nicht gegeneinander verdrillt. Die beiden Moleküle können sich so aus sterischen Gründen nicht so dicht annähern wie das bei dem unsubstituierten Hydroxychinolin **7** möglich ist. Die planare Anordnung der Aromaten ist aber günstiger für Wechselwirkungen zwischen den aromatischen π -Systemen, die diesen Nachteil wieder ausgleichen.

Bei dem in 2-Position Acetamid-substituierten **32** wird das Dimer durch zwei gegabelte und zwei einfache Wasserstoffbrücken-Bindungen verknüpft. Die intermolekulare Brücke zwischen dem Proton der Hydroxyfunktion und dem Chinolin-Stickstoff ist mit 2.76 Å deutlich länger als bei **27** und **69**, der intermolekulare Bindungswinkel kleiner. Die intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung ist verglichen mit den übrigen hier diskutierten Derivaten kurz. Durch die besonders lange intermolekulare und die kurze intramolekulare Wasserstoffbrücke ist bei diesem Beispiel die intermolekulare Wasserstoffbrücke länger als die intramolekulare. Hier kompensieren sowohl Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen und elektronenarmen Aromaten als auch die Ausbildung von zwei weiteren Wasserstoffbrücken-Bindungen, die mit 2.05 Å relativ kurz sind, die Schwächung der anderen intermolekularen Bindungen. Die Amidgruppe liegt in der Ebene der Aromaten, was aus elektronischen Gründen die günstigste Anordnung ist.

Das in 7-Position Harnstoff-substituierte Derivat **69** bildet wie das unsubstituierte Hydroxychinolin **7** Dimere, bei denen die Hydroxychinolin-Einheiten gegeneinander verdrillt sind. Der intermolekulare Abstand ist kürzer als der intramolekulare. Der intermolekulare Abstand ist auch kür-

zer als bei dem in 7-Position Amid-substituierten Derivat **25**, da sich die beiden Hydroxychinolin-Einheiten besser annähern können.

Die intermolekulare Bindung zwischen dem Proton der Hydroxyfunktion und dem Chinolin-Stickstoff kann sich bei dem Acetamid-substituierten Derivat **32** deutlich schlechter als bei den übrigen hier diskutierten Verbindungen ausbilden. Dies wird durch zwei zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrücken ausgeglichen, die die Stabilität des Dimers verstärken. Um die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren, liegen die Hydroxychinolin-Einheiten zwar parallel zueinander, aber nicht in einer Ebene. Die parallele Anordnung ermöglicht Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der aromatischen Ringe.

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen zeigen, dass das dimere Bindungsmotiv des 8-Hydroxychinolins **7** durch zusätzliche Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren gestört werden kann. Dabei kann die Ausbildung sowohl der intermolekularen Wasserstoffbrücke als auch der intramolekularen verhindert werden (*N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carbonsäureamid **24**). Es ist auch möglich, nur die Ausbildung der intermolekularen Bindung zu verhindern (*N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carbonsäureamid **25**). Das dimere Bindungsmotiv kann sich im Fall der in 7-Position Amid- und Harnstoff-substituierten Derivate **27** und **69** unabhängig von weiteren Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiven ausbilden. Im Fall des 2-Acetamido-8-hydroxychinolins kann das dimere Bindungsmotiv durch zusätzliche Wasserstoffbrücken verstärkt werden.

4. Komplexierungsstudien

8-Hydroxychinolin **7** bildet als zweizähliger Chelat-Ligand mit vielen Metallionen Komplexe. Dabei liegt die Hydroxygruppe im Komplex deprotoniert vor. Je nach Anzahl der Liganden und der Ladung des Kations entstehen neutrale oder negativ geladene Komplexe.

Für die Komplexierungsstudien in dieser Arbeit werden Zink(II)-Ionen als Metall-Komponente eingesetzt. Zink bildet mit 8-Hydroxychinolin stabile Komplexe, die NMR-spektroskopisch untersucht werden können, da Zn^{2+} -Ionen d^{10} -Konfiguration und damit kein magnetisches Moment besitzen. Blau zeigte, dass alkylverbrückte Dihydroxychinolin-Derivate mit Zink-Ionen sowohl dreisträngige als auch zweisträngige zweikernige Komplexe bilden können [44]. Durch diese verschiedenen möglichen Koordinationsgeometrien kann sich die Bildung der Komplexe dem Raumbedarf der Liganden anpassen.

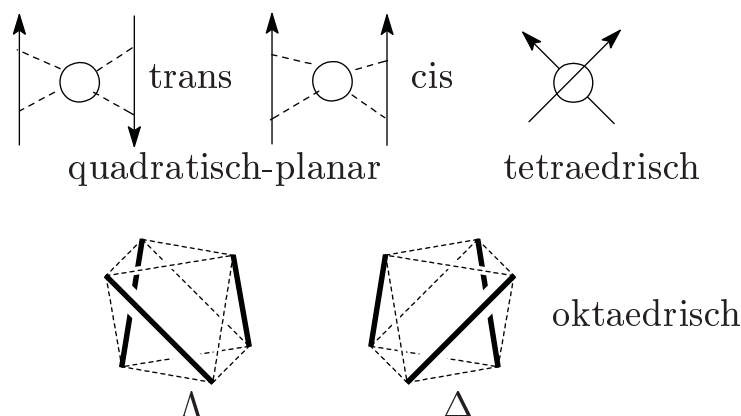


Abbildung 4.1.: Mögliche Koordinationsgeometrien für Zink-Komplexe

Bei einkernigen 2:1 Komplexen findet man quadratisch-planare oder tetraedrische Koordinationsgeometrien. Chelat-Liganden mit niedriger Symmetrie wie **24** (siehe Abbildung 4.3, Seite 51) können sich bei planarer Anordnung entweder cis oder trans anordnen. Bei einkernigen 3:1 Komplexen

ist die oktaedrische Anordnung sehr häufig. Im Fall von directionalen Liganden können die Liganden entweder in dieselbe Richtung orientiert sein (faciale oder cis-Anordnung), oder ein Ligand ist entgegengesetzt zu den beiden anderen (meridional, trans) angeordnet. Der Komplex ist chiral, da sich die Liganden entweder in einer Rechts- oder einer Linksschraube um das Zentralatom winden. Eine rechtsgängige Helix bezeichnet man als Δ -Konfiguration, eine linksgängige als Λ -Konfiguration [72].

Liganden mit zwei Koordinationsstellen können einkernige Komplexe bilden, bei denen beide Koordinationsstellen an ein Metallion gebunden sind (Beispiel **V**). Diese Art von Verbindung kann sich bei Di(hydroxychinolin)derivaten mit Metallen bilden, die tetraedrische oder quadratisch-planare Koordinationsgeometrie bevorzugen. Vermutlich liegt diese Art von Komplex bei einigen der von Inazu et al. beschriebenen Verbindungen vor [42]. Dies ist nur bei einer genügend langen und flexiblen Brücke zwischen den Hydroxychinolineinheiten möglich.

Es können auch Polymere entstehen, bei denen die Metallionen die Liganden zu langen Ketten verknüpfen (Beispiel **VI**), oder Oligomere, die eine definierte Größe haben. Mehrkernige Komplexe, bei denen sich die Liganden helical um die Metallzentren herumwinden, bezeichnet man als Helicate (Beispiel **VII**) [40].

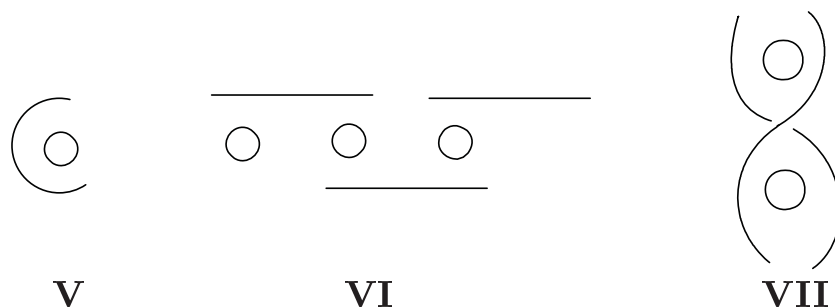


Abbildung 4.2.: Mögliche Komplexe aus linearen Liganden und Metallionen

4.1. **Synthese der Komplexe**

Die Synthese der Zink-Komplexe erfolgt durch Erhitzen einer Mischung von Ligand und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in Methanol zum Rückfluss über Nacht. Das stöchiometrische Verhältnis wird so gewählt, dass jedes Zink-Ion von zwei 8-Hydroxychinolin-Einheiten komplexiert werden kann. Die Aufarbeitung richtet sich danach, ob die Komplexe aus der Lösung ausfallen oder gelöst

4. Komplexierungsstudien

Tabelle 4.1.: Synthese der Zink-Komplexe

Ligand	Ligand:Zn(OAc) ₂	Ausbeute	Komplex	Charakterisierung
24	2:1	quantitativ	77	NMR, FAB ⁺
25	2:1	67%	78	FAB ⁺
41	1:1	91%	79	NMR, FAB ⁺
42	1:1	87%	80	NMR
43	1:1	quantitativ	81	NMR
44	1:1	87%	82	NMR, FAB ⁺
30	2:1	70%	83	NMR
31	2:1	quantitativ	84	NMR, ESI
54	2:1	quantitativ	85	NMR, FAB ⁺
66	2:1	quantitativ	86	NMR, ESI
67	2:1	quantitativ	87	NMR, ESI
68	2:1	63%	88	NMR, ESI
69	2:1	quantitativ	89	NMR, ESI
71	2:1	59%	90	NMR
32	2:1	78%	91	NMR, FAB ⁺
34	2:1	23%	92	NMR

bleiben. Im ersten Fall wird der Feststoff abfiltriert und gewaschen, im zweiten wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die gebildeten Komplexe sind neutral und entstehen in guten Ausbeuten. Abbildung 4.3 gibt einen Überblick über die Liganden für die in dieser Arbeit durchgeführten Komplexierungsstudien.

Zum Teil sind die entstandenen Produkte so schlecht löslich, dass eine Analytik in Lösung (NMR-Spektroskopie, FAB⁺-Spektroskopie, ESI-Spektroskopie) nicht möglich ist. In diesen Fällen ist es nicht möglich zu entscheiden, ob tatsächlich definierte Komplexe oder ob Polymere entstehen. Wenn im FAB⁺-Spektrum kein Signal bei der erwarteten Massenzahl zu finden ist, kann das an geringer Flüchtigkeit oder geringer Löslichkeit der Verbindung in der Matrix liegen. In der Tabelle 4.1 sind die Komplexsynthesen mit Angabe der Ausbeute und Angaben zur Charakterisierung der Verbindungen zusammengefasst.

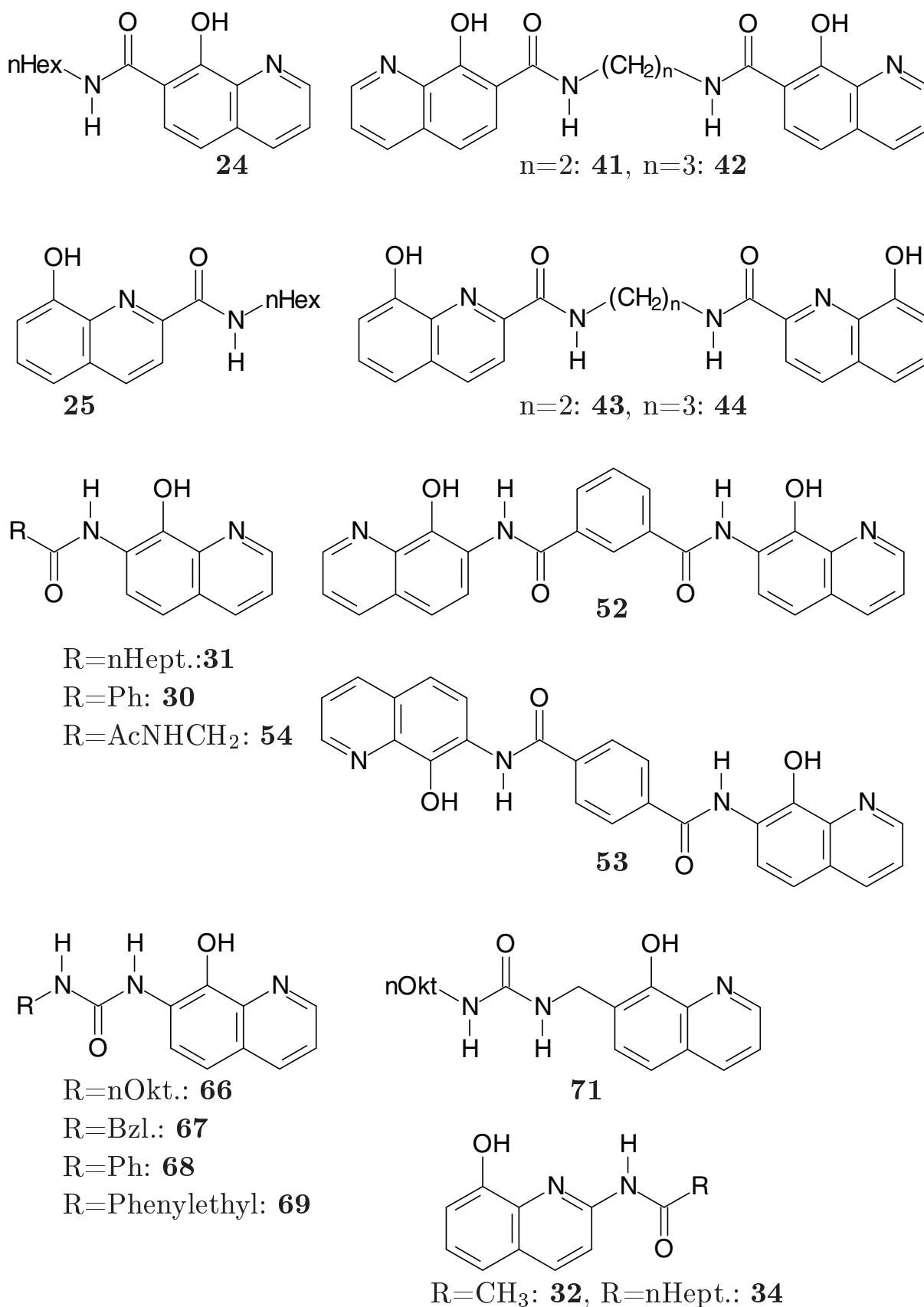


Abbildung 4.3.: Liganden für Komplexierungsstudien

4.2. Charakterisierung der Komplexe

4.2.1. Synthese und Strukturen der Zinkkomplexe **77** und **89**

Zinkkomplex **77** des *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid-Liganden

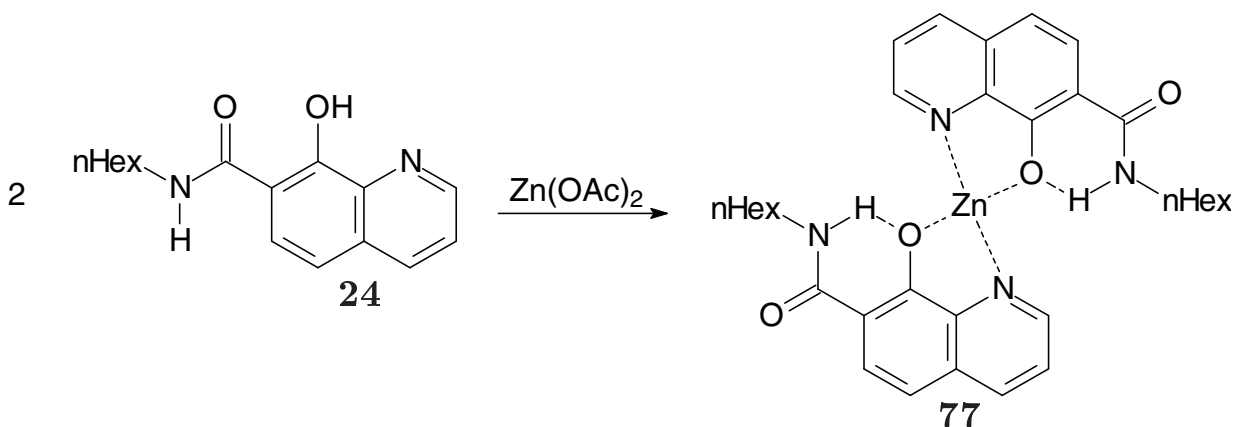
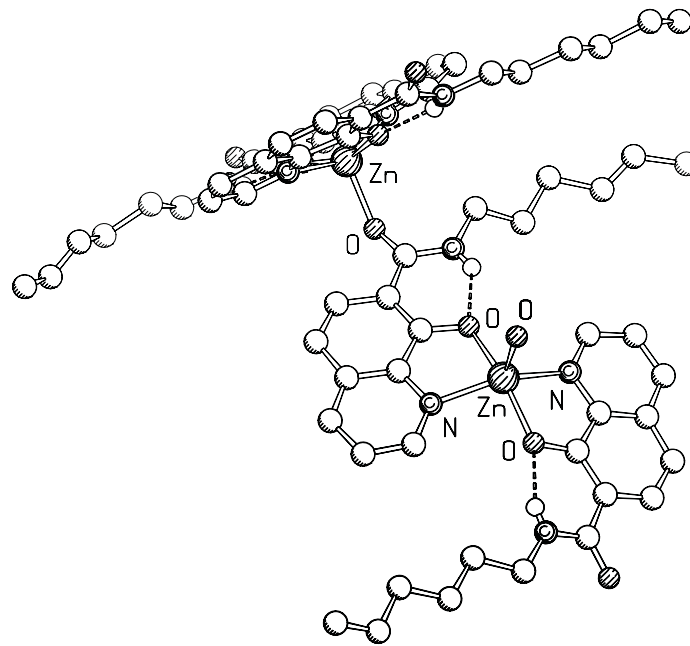
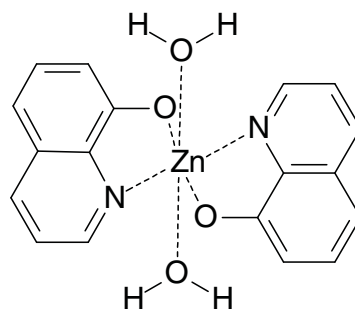


Abbildung 4.4.: Synthese des Komplexes **77**

Setzt man das Amid **24** mit Zinkacetat im Verhältnis 2:1 um, so entsteht ein Komplex **77**, bei dem das Metallatom durch zwei Chinolinat-Einheit komplexiert wird. Im Festkörper ist das Zink verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, wobei die Chinolinat-Einheiten die Grundfläche bilden. Die apikale Position wird durch einen Carbonylsauerstoff des nächsten Komplexes besetzt, sodass sich polymere Stränge bilden. Durch die Beteiligung nur einer der beiden Carbonylfunktionen von **77** an der Komplexbildung eines benachbarten Zn-Atoms wird die C_2 -Symmetrie des Komplexes gebrochen.

Die Zn-N-Abstände betragen 2.072 und 2.087 Å, die Zn-O(Chinolinat)-Abstände 2.029 und 2.043 Å. Die Zn-O-Abstände liegen damit knapp unterhalb des Bereiches von 2.05-2.18 Å, in dem Zn-O-Abstände häufig gefunden werden [73, 74]. Der Zn-O(Carbonyl)-Abstand ist mit 1.984 Å noch etwas kürzer.

Abbildung 4.5.: Struktur des Komplexes **77** im FestkörperAbbildung 4.6.: Schematische Darstellung des Dichinolinatozink-Komplexes **93**

Die Abstände sind ähnlich wie im wasserhaltigen Zink-Komplex **93** des unsubstituierten 8-Hydroxychinolins **7** (Zn-N-Abstand 2.099 Å, Zn-O(Chinolinat)-Abstand 2.066 Å) [75], in dem zwei 8-Hydroxychinolinate ein Zink-Atom quadratisch koordinieren. Das Metall wird zusätzlich von zwei Wassermolekülen koordiniert, wodurch es eine verzerrt oktaedrische Umgebung erhält. Der Zn-O(H₂O)-Abstand ist hier mit 2.263 Å relativ lang. Das heißt, dass die Wassermoleküle nur schwach gebunden sind.

Die Carbonylgruppe des Liganden **24** ist bei dem Amid-substituierten Komplex **77** ein besserer Donor als Wasser und sättigt die Koordinationssphäre des Metalls im Festkörper ab. Sowohl bei **77** als auch bei dem

4. Komplexierungsstudien

Komplex **93** des unsubstituierten Hydroxychinolins erhält das Zink-Atom durch neutrale Donoren eine höhere Koordinationszahl als vier, wobei nach außen neutrale Komplexe entstehen.

Die Amidfunktion ist so orientiert, dass das Amidproton eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff der deprotonierten Hydroxygruppe bilden kann. Durch die Wasserstoffbrücke wird ein sechsgliedriger Ring geschlossen. Ähnliche Wasserstoffbrücken zwischen einem Amid-Proton und einem Phenolat-Sauerstoff werden bei analogen Brenzkatechin-Derivaten beobachtet [54].

Struktur des Zinkkomplexes **89** von *N*-(*S*)-Phenylethyl-*N'*-8-hydroxychinolin-7-ylharnstoff

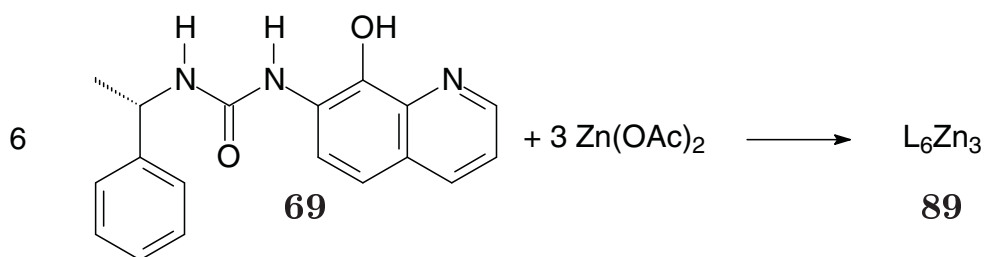


Abbildung 4.7.: Synthese des Komplexes **89**, LH = **69**

Durch die Reaktion von *N*-(*S*)-Phenylethyl-*N'*-8-hydroxychinolin-7-ylharnstoff **69** mit Zinkacetat im Verhältnis 2:1 erhält man einen C₃-symmetrischen Helicat-artigen Komplex, der aus sechs Liganden und drei Zinkatomen besteht. Die Zinkatome sind linear angeordnet. Die beiden äußeren Zinkatome werden von je drei Liganden, die *cis* zueinander orientiert sind, helical umgeben und sowohl vom Sauerstoff als auch vom Stickstoff der Chinolinat-Einheiten koordiniert. Die Liganden des oberen und des unteren Teils sind entgegengesetzt zueinander orientiert, wobei die sechs Chinolinat-Sauerstoffatome nach innen zeigen und das mittlere Zinkatom koordinieren.

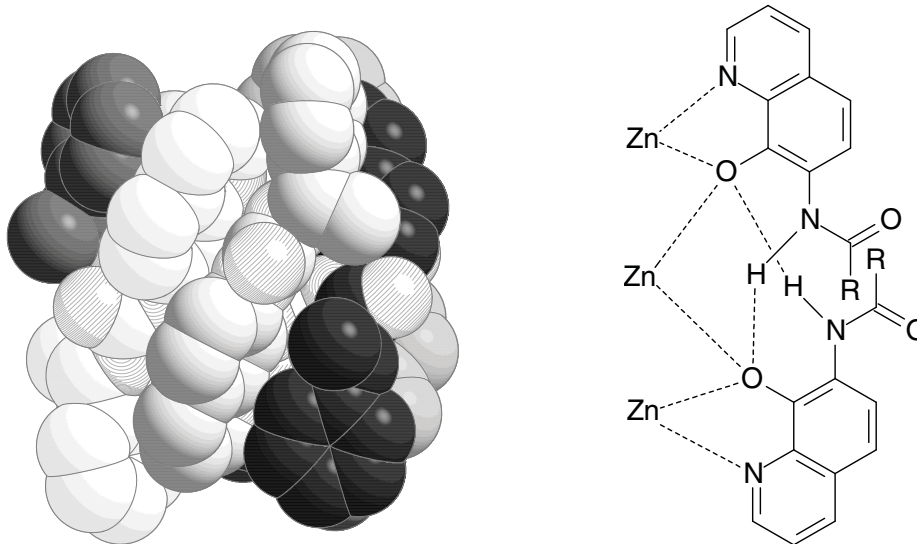


Abbildung 4.8.: Struktur von Komplex **89** im Festkörper; links Abbildung des Komplexes als Kalottenmodell, rechts ein Ausschnitt aus der Struktur, der die drei Zinkatome und zwei entgegengesetzt orientierte Liganden zeigt

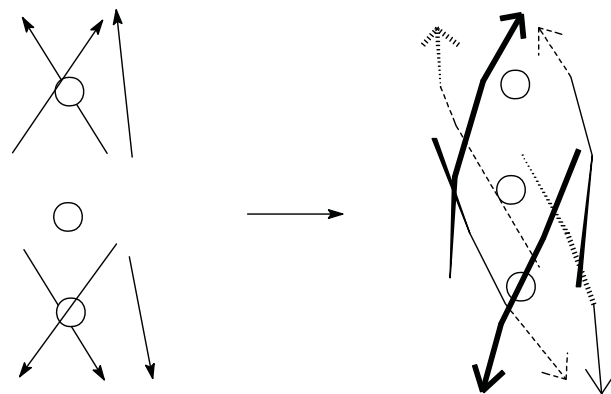


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung der Bildung eines sechssträngigen dreikernigen Komplexes; die Orientierung der Liganden ist durch die Pfeilspitzen angedeutet

Die Liganden des oberen und des unteren Teils sind alternierend im Komplex angeordnet und bilden paarweise miteinander je zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem Aryl-NH-Proton und dem Sauerstoff der Chinolinat-Einheit des nächsten Liganden. Die NH-O-Abstände betragen 2.12 und 2.19 Å, 2.24 Å sowie 2.11 und 2.18 Å. Durch den chiralen *S*-Substituenten des Harnstoffs wird stereoselektiv die Bildung einer *P*-Helix induziert. Das Diastereomer mit einer linksgängigen Helix sollte im $^1\text{H-NMR}$ -

4. Komplexierungsstudien

Spektrum zu zusätzlichen Signalen führen. Dies wird nicht beobachtet.

Der Komplex ist aus zwei helicalen Untereinheiten mit derselben Chiralität aufgebaut, die sowohl über Metall-Donor-Wechselwirkungen als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils zwei Liganden zusammengehalten werden.

Die sechs Chinolinat-Sauerstoffatome sind mit je einer kovalenten Bindung zum Kohlenstoffatom, zwei koordinativen Bindungen zu Metallatomen und einer Wasserstoffbrücke vierfach koordiniert. Der Abstand zu den äußeren Zink-Atomen beträgt 2.130-2.137 Å, zum inneren 2.055-2.131 Å.

Die Beteiligung der Chinolinat-Sauerstoffatome an mehr als einer koordinativen Bindung beobachtet man unter anderem auch im Festkörper des wasserfreien Dichinolinat-Zink-Komplexes [76]. Hier bildet sich ein linearer Komplex aus acht Chinolinat-Molekülen und vier Zink-Atomen aus, in dem vier $[(C_9H_6NO)_2Zn]$ -Einheiten über Sauerstoff-Atome verbrückt werden. Die beiden terminalen Zink-Atome sind verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben, die beiden zentralen verzerrt oktaedrisch. Die Zn-O-Abstände betragen zum zentralen Zink-Atom 2.053-2.072 und 2.163 Å, zum terminalen 1.965-2.020 und 2.176 Å. Die beiden längeren Bindungen gehen von demselben Sauerstoffatom aus. Mit Ausnahme der beiden langen Bindungen sind die Zn-O-Abstände kürzer als die zu den äußeren Zink-Atomen des Harnstoff-substituierten Komplexes **89**.

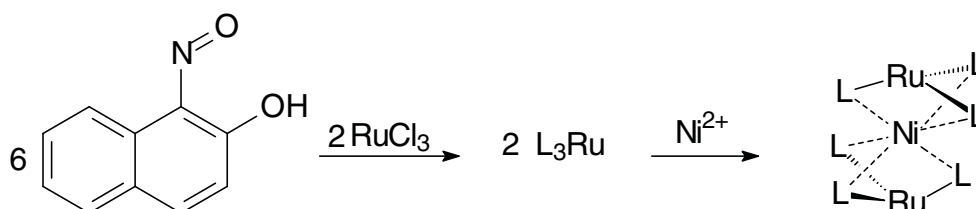


Abbildung 4.10.: Zweistufige Synthese eines heterometallischen sechssträngigen dreikernigen Komplexes

Ein sechssträngiger dreikerniger Komplex ist bereits bekannt [77], in dem zwei einkernige Ruthenium-Komplexe über ein Nickel-Ion verbunden werden. Die drei Liganden, die ein Ruthenium-Ion koordinieren, sind cis zueinander orientiert wie in dem oben diskutierten Harnstoff-substituierten Chinolinat-Komplex **89**. Durch eine freie Koordinationsstelle an jedem Liganden kann das Nickel-Ion im Zentrum des Komplexes gebunden werden. Die beiden Ruthenium-Einheiten des heterometallischen dreikernigen Komplexes sind entgegengesetzt zueinander orientiert. Durch die

gleiche Anordnung der sechs Liganden besitzen der Harnstoff-substituierte Chinolinat-Komplex **89** und der heterometallische dreikernige Komplex die gleiche Symmetrie. Während sich der Chinolinat-Komplex **89** in einer Stufe aus den Liganden und den Metall-Ionen bildet, wird für die Synthese des heterometallischen Komplexes zunächst aus den freien Liganden und Ruthenium-Ionen der einkernige Ruthenium-Komplex gebildet, der anschließend mit Ni(II)-Ionen umgesetzt wird.

4.2.2. Charakterisierung der Komplexe durch NMR-Spektroskopie

Komplexe der 8-Hydroxychinolincarboxamide

Durch ^1H -NMR-Spektroskopie kann man Informationen über die Symmetrie der in 7-Position Amid- und Harnstoff-substituierten Komplexe in Lösung erhalten. Sind bei einem Komplex aus zwei Liganden und einem Metallion die beiden Liganden äquivalent, beobachtet man für beide Liganden nur einen einzigen Satz von Signalen. Die Liganden lassen sich dann durch Spiegelung, Drehspiegelung oder durch Rotation aufeinander abbilden. Wenn man für jeden Ligand einen eigenen Satz von Signalen beobachtet, sind diese Symmetrie-Elemente im Komplex nicht vorhanden.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des einkernigen Komplexes **77** aus Zn^{2+} und *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **24** beobachtet man jeweils einen Satz von Signalen. Das breite Signal bei 8.65 ppm wird H^2 zugeordnet, da man für dieses Proton die stärkste Verschiebung aufgrund der Nachbarschaft zum Chinolin-Stickstoff zu tiefem Feld erwartet. Die Kopplung ist hier nicht aufgelöst. H^5 und H^6 führen zu Dubletts bei 8.18 und 7.05 ppm ($J=8.8$ Hz), H^3 zu einem Doppeldublett bei 7.59 ppm ($J=8.1$ und 4.2 Hz) und H^4 zu einem Dublett bei 8.39 ppm ($J=8.1$ Hz). Die Signale der Alkylkette sind zum größten Teil voneinander getrennt (Tripletts bei 3.56 ppm, Multipletts bei 1.74-1.72, 1.51, 1.40-1.30 ppm und Tripletts bei 0.88 ppm). Die Signale im FAB^+ -Massenspektrum bei $m/z = 607$, 609 und 611 lassen sich dem 2:1-Komplex **77** zuordnen, der protoniert und dadurch einfach positiv geladen wird. Die Signale bei $m/z = 506$, 508 und 510 werden durch einen Komplex aus einem Liganden, einem Zink-Ion, einem Wassermolekül und einem 3-NBA-Molekül erzeugt.

Der einkernige Zink-Komplex **78** aus zwei Molekülen *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxamid **25** und einem Zink-Ion ist so schwer löslich, dass keine NMR-Spektren aufgenommen werden können, aber Signale bei $m/z = 607$, 609 und 611 im FAB^+ -Massenspektrum zeigen, dass sich ein

4. Komplexierungsstudien

2:1-Komplex gebildet hat.

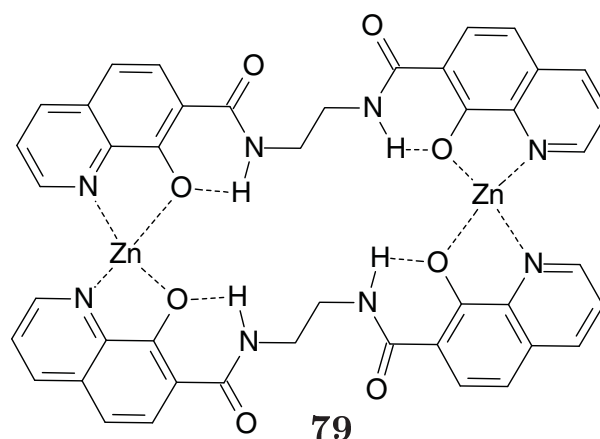


Abbildung 4.11.: Schematische Darstellung des zweikernigen zweisträngigen Komplexes **79**

Setzt man das in 7-Position Ethylendiamid-substituierte Di(hydroxychinolin)-Derivat **41** mit Zink-Ionen im Verhältnis 1:1 um, erhält man einen zweisträngigen zweikernigen Komplex **79**. Das Signal der Ethylenbrücke im Komplex **79** bei 3.76 ppm ist sehr breit, aber nicht aufgespalten. Die Protonen sind bei Raumtemperatur äquivalent. In dem für aromatische Protonen typischen Bereich beobachtet man fünf Signale (H^2 Dublett bei 8.15, H^4 Dublett bei 7.94, H^5 und H^6 Dublett bei 7.85 und 6.72, und H^3 Dublett eines Dubletts bei 6.72 ppm). Alle vier Chinolinato-Einheiten in dem Komplex sind also äquivalent zueinander. Das Signal bei 10.92 ppm lässt sich den Amid-Protonen zuordnen, das vermutlich eine Wasserstoffbrücke zur benachbarten Carbonylfunktion ausbildet ähnlich wie bei dem einkernigen Komplex **41**. Vergleicht man die Verschiebungen mit dem ^1H -NMR-Spektrum des einkernigen Komplexes **77**, so fällt auf, dass die aromatischen Signale bei **79** tendenziell zu höherem Feld verschoben sind. Dies deutet auf eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie hin. Bei dem Komplex **79** ist eine trans-Anordnung der Chinolinato-Einheiten wie bei dem einkernigen Komplex **77** nur im Polymer möglich. Das FAB^+ -Massenspektrum zeigt, dass der Komplex **79** aus zwei Liganden und zwei Zinkatomen besteht (Signale von $m/z = 931$, korrektes Isotopenmuster), also kein Polymer vorliegt.

Einen zu **79** analogen zweisträngigen zweikernigen Komplex erhält man, wenn man den in 7-Position Propylendiamid-verbrückten Liganden **42** mit Zink-Ionen im Verhältnis 1:1 umsetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass alle Chinolinato-Einheiten wie bei dem Ethylendiamid-

verbrückten Komplex **79** äquivalent sind. Das Dublett ($J=8.4\text{ Hz}$) bei 8.38 Hz wird H^4 zugeordnet. Es ist damit gegenüber dem H^4 -Signal von **79** (7.94 ppm) zu tiefem Feld verschoben, liegt aber im gleichen Bereich wie das H^4 -Proton des Hexylamid-substituierten Komplexes **77** (8.39 ppm). Das Dublett ($J=4.4\text{ Hz}$) bei 8.28 ppm wird durch H^2 erzeugt. Es ist gegenüber dem H^2 -Proton des Ethylenamid-verbrückten Komplexes **79** (8.15 ppm) nur wenig zu tiefem Feld verschoben. Das Doppeldublett ($J=8.4\text{ Hz}, 4.4\text{ Hz}$) bei 7.57 ppm wird H^3 zugeordnet. Die Verschiebung zu tiefem Feld gegenüber dem H^3 -Proton des Ethyldiamid-verbrückten Liganden **79** (6.72 ppm) ist hier wie bei H^4 deutlich, während das H^3 -Proton des Hexylamid-substituierten Komplexes **77** fast die gleiche Verschiebung zeigt (7.59 ppm). Die Dubletts bei 8.04 und 6.95 ppm , die durch H^5 und H^6 erzeugt werden, liegen zwischen den entsprechenden Signalen des Ethyldiamid-verbrückten Komplexes **79** (7.85 und 6.72 ppm) und denen des Hexylamid-substituierten Komplexes **77** (8.18 und 7.05 ppm). Die Propyldiamid-brücke des Komplexes **80** ermöglicht den Hydroxychinolin-Einheiten, weiter auseinander zu rücken als im Ethyldiamid-verbrückten Komplex **79**. Möglicherweise führt dies zu der beobachteten Verschiebung zu tieferem Feld der Signale von **80** gegenüber **79**. Der Komplex konnte durch FAB^+ -Massenspektroskopie nicht charakterisiert werden, gegen die Bildung eines Polymers sprechen aber die scharfen Signale im NMR-Spektrum.

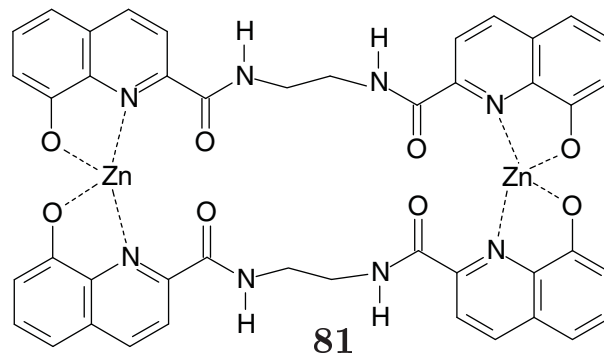


Abbildung 4.12.: Schematische Darstellung des zweikernigen zweisträngigen Komplexes **81**

Setzt man den in 2-Position Ethyldiamid-verbrückten Di(hydroxychinolin)-Liganden **43** mit Zink-Ionen im Verhältnis 1:1 um, erhält man den Komplex **81**. Im Gegensatz zum Komplex **78** des analogen Monoamids **25** ist der Komplex **81** in DMSO so gut löslich,

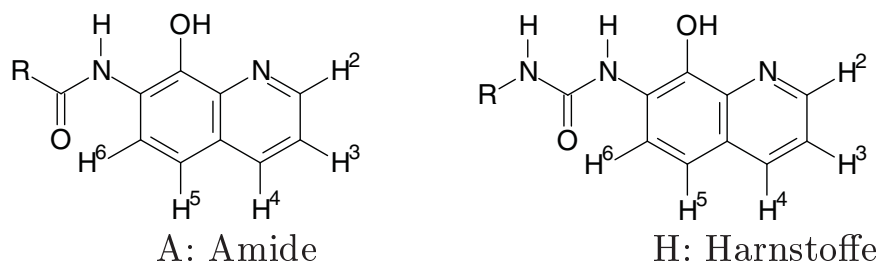
4. Komplexierungsstudien

dass ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden kann. Das Singulett der Ethylenbrücke des freien Liganden **43** spaltet im Komplex **81** zu zwei Signalen bei 3.82 und 3.47 ppm auf, im aromatischen Bereich beobachtet man wie bei **79** fünf Signale (H^3 und H^4 Dublett bei 8.01 und 7.51, H^6 Pseudotriplett bei 7.26, H^5 und H^7 Dublett bei 6.84 und 6.60 ppm). Die aromatischen Protonen sind im Vergleich zum freien Liganden **43** zu höherem Feld verschoben. Das Signal bei 10.42 ppm kann den Amid-Protonen zugeordnet werden. Eine Wasserstoffbrücke könnte sich hier zu einer benachbarten Carbonylfunktion ausbilden. Durch FAB^+ -Massenspektroskopie kann der Komplex **81** nicht charakterisiert werden.

Der in 2-Position Propylendiamid-verbrückte Dihydroxychinolin-Ligand **44** bildet mit Zink-Ionen einen zweisträngigen zweikernigen Komplex **82**, der wie der Komplex **81** in DMSO löslich ist. Im ^1H -NMR-Spektrum von **82** kann das Pseudotriplett bei 7.56 ppm H^6 zugeordnet werden. Die übrigen Signale lassen sich aufgrund der gleichen Kopplungskonstante zwischen H^3 und H^4 sowie zwischen H^5 und H^6 und H^6 und H^7 nur über einen Vergleich mit dem analogen Ethylendiamid-verbrückten **81** zuordnen (H^3 und H^4 bei 8.14 und 7.89, H^5 und H^7 bei 6.94 und 6.64 ppm). Das Signal der Amid-Protonen bei 9.30 ppm ist zu einem Triplett ($J=6.0\text{ Hz}$) aufgespalten. Das Signal der zur Amid-Gruppe benachbarten CH_2 -Gruppen ist vom Lösungsmittel verdeckt, die zentrale CH_2 -Gruppe führt zu einem Quintett bei 1.55 ppm. Das Signal bei $m/z = 959$ (korrektes Isotopenmuster) im FAB^+ -Massenspektrum zeigen, dass der Komplex **3** zweisträngig und zweikernig ist. Die Analogien zwischen den NMR-Spektren der Komplexe **82** und **81** legen die Vermutung nahe, dass auch der Komplex **81** als zweikerniger zweisträngiger Komplex vorliegt.

Die ^1H -NMR-Spektren der vier Ethylendiamid- und Propylendiamid-verbrückten Komplexe **79**, **80**, **81** und **82** zeigen, dass diese vier Komplexe sehr symmetrisch sind. Sowohl die zwei Liganden eines Komplexes als auch die beiden Chinolinat-Einheiten eines Liganden sind äquivalent zueinander. Die Verschiebung der Amid-Protonen zu tiefem Feld bei allen vier Komplexen deutet auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken hin.

Setzt man das Isophthalsäurediamid **52** oder das Terephthalsäurediamid **53** mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ im Verhältnis 1:1 um, erhält man Stoffe, die sich weder durch FAB^+ -Massenspektroskopie noch durch NMR-Spektroskopie charakterisieren lassen. Vermutlich besitzen sie oligomere oder polymere Struktur.

Tabelle 4.2.: ^1H -NMR-Verschiebungen der Chinolinat-Protonen ausgewählter Zink-Komplexe von 7-Amino-8-hydroxychinolin-Derivaten

Komplex		Rest	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	
86	H	nOktyl	8.56	7.29	8.32	7.24	8.25	CDCl ₃
87	H	Benzyl	8.26	6.91	7.72	7.27	8.20	CDCl ₃
89	H	Phenylethyl	7.27	6.38	8.20	7.30	8.14	CDCl ₃
88	H	Phenyl	8.24	6.62	8.20	7.44	8.53	CDCl ₃
84	A	nHeptyl	8.56	7.38	8.35	7.16	8.35	CDCl ₃
85	A	AcNHCH ₂	8.67	7.49	8.37	7.19	7.81	CDCl ₃
83	A	Phenyl	8.74	7.29	8.24	7.03	7.87	DMSO-d ₆

Komplexe der Derivate von 7-Amino-8-hydroxychinolin

Die Komplexe der in 7-Position Amid- und Harnstoff-substituierten 8-Hydroxychinolin-Derivate sind besser in CDCl₃ löslich als die zugehörigen nicht komplexierten Liganden, sodass Untersuchungen in einem Lösungsmittel möglich sind, das die Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen nicht stört und damit die Stabilität des Komplexes nicht herabsetzt.

Die Zuordnung der Protonen erfolgt durch NOESY-Spektroskopie (**86** und **88**) und Analyse der Kopplungskonstanten. Bei den untersuchten Zink-Komplexen beobachtet man nur einen Satz von Signalen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Protonen des Chinolingerüsts werden von 2 bis 7 nummeriert, die Protonen der Seitenketten werden alphabetisch bezeichnet, wobei das zum Chinolinring benachbarte NH-Proton mit a bezeichnet wird. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren soll Aufschluss darüber geben, ob man aus charakteristischen Verschiebungen Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe in Lösung ziehen kann.

4. Komplexierungsstudien

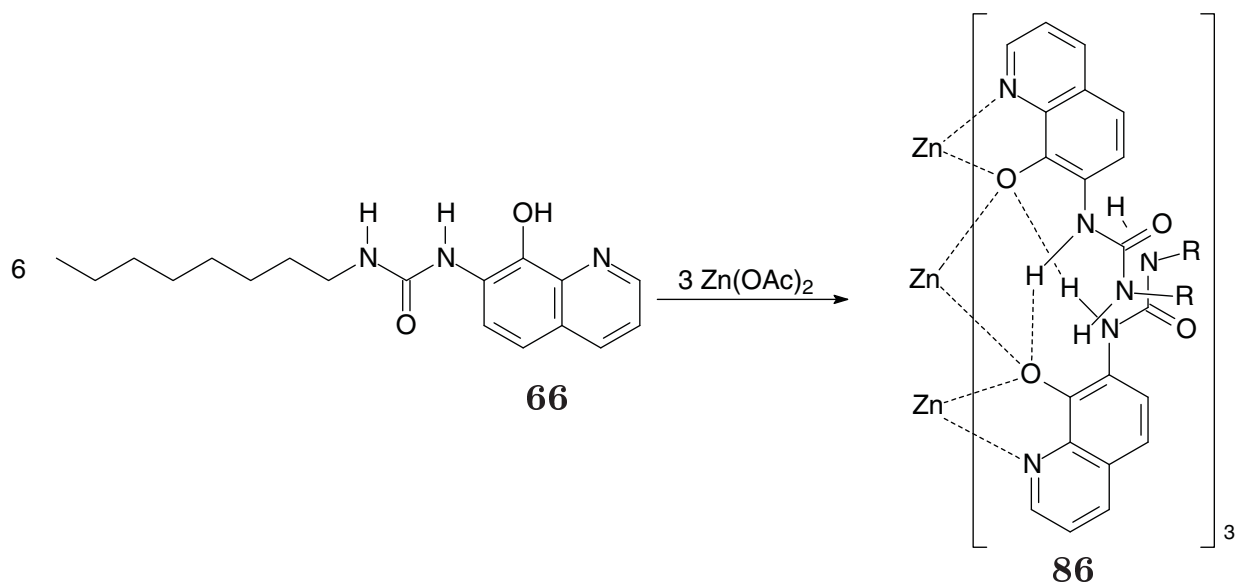


Abbildung 4.13.: Synthese des Komplexes **86**; R=nOktyl; LH=**66**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *N*-Oktylharnstoff-substituierten Komplexes **86** (siehe Abbildung 4.18, Seite 67) zeigt einen einzigen Satz von Signalen für die Liganden. Das Signal von H^6 des Komplexes **86** bei 8.25 ppm ist ähnlich weit zu tiefem Feld verschoben wie das des freien Liganden **66** (8.45 ppm). Man kann hier wie bei dem freien Liganden im Komplex von einer *s-cis*-Konformation der Harnstoff-Einheit zu H^6 ausgehen, die im Festkörper bei dem analogen Komplex **89** ebenfalls beobachtet wird. Die Orientierung der Harnstoff-Gruppe im freien Liganden **66** wird durch die Bildung des Zink-Komplexes **86** nicht verändert. Das Signal bei 3.01 ppm kann dem NH^b -Proton zugeordnet werden, das durch die benachbarte CH_2 -Gruppe zu einem Triplet aufgespalten wird.

Die Signale der Alkylkette zeigen bei **86** ein wesentlich differenzierteres Spektrum im Vergleich zum freien Liganden **66**, da hier die Signale der einzelnen Methylen-Gruppen deutlich voneinander unterschieden werden können. Die direkt an den Harnstoff gebundene CH_2^c -Gruppe ist wie erwartet durch die elektronischen Effekte der Harnstoff-Funktion von den Alkylsignalen am weitesten Tieffeld-verschoben. Sie zeigt zwei Signale bei 2.42 und 1.69, die zu Multipletts aufgespalten sind. Die Aufspaltung deutet auf eine chirale Umgebung hin, die durch die Bildung eines helicat-artigen Komplexes analog zur hexahelicalen Struktur des *N*-1-Phenylethyl-Harnstoff-substituierten Komplexes **89** im Festkörper erklärt werden kann. Die Signale der CH_2^d - und der CH_2^e -Gruppe sind bei Raumtemperatur nicht mehr in einzelne Protonen aufgespalten, aber sehr weit zu hohem Feld verschoben (Multipletts bei 0.05 und 0.33 ppm).

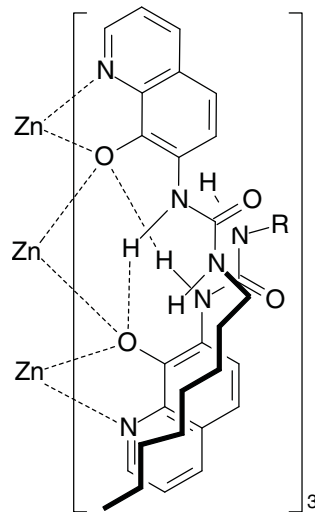


Abbildung 4.14.: Räumliche Nähe des Chinolin-Rings und der Oktylkette eines benachbarten Liganden durch die Bildung des Komplexes **86**

Durch die Bildung der helicalen Struktur kommen diese beiden Gruppen in engen Kontakt mit dem aromatischen System der benachbarten Liganden. Dieser Effekt nimmt mit zunehmendem Abstand zur Harnstoff-Einheit ab, sodass die weiteren Methylen-Gruppen wieder zu tieferem Feld verschoben werden (CH_2^f Quintett bei 0.62, CH_2^g und CH_3^j Multipllett bei 0.82-0.88, CH_2^h Quintett bei 1.06 und CH_2^i Quintett bei 1.21 ppm). Die Kopplungskonstanten liegen mit 7.5 Hz in dem Bereich, den man für Kopplungen zwischen Alkyl-Protonen erwartet. Der enge Kontakt zwischen Alkylkette und Aromat kann durch cross-peaks in NOESY- oder ROESY-NMR-Spektren bestätigt werden. Durch Signale bei 2082 (korrektes Isotopenmuster) im ESI-Massenspektrum kann der sechssträngige dreikernige Komplex nachgewiesen werden.

Da die Alkylkette keinen Effekt auf die Verschiebung der Signale im aromatischen Bereich ausübt, kann man die Verschiebungen der aromatischen Protonen von **86** als Referenz verwenden, mit der man den Einfluss verschiedener aromatischer Seitenketten auf die Verschiebungen der Chinolinat-Protonen abschätzen kann. Die Chinolinat-Protonen eines sechssträngigen dreikernigen Komplexes mit aromatischer Seitenkette, deren Verschiebung sich gegenüber dem *N*-Oktyl-Harnstoff-substituierten Komplex **86** ändern, sind räumlich zur aromatischen Seitenkette benachbart. Man kann so auf die relative Orientierung der Seitenkette zur Chinolinat-Einheit schließen.

Bei Abkühlung spalten die Signale der CH_2^d - und der CH_2^e -Gruppe von

4. Komplexierungsstudien

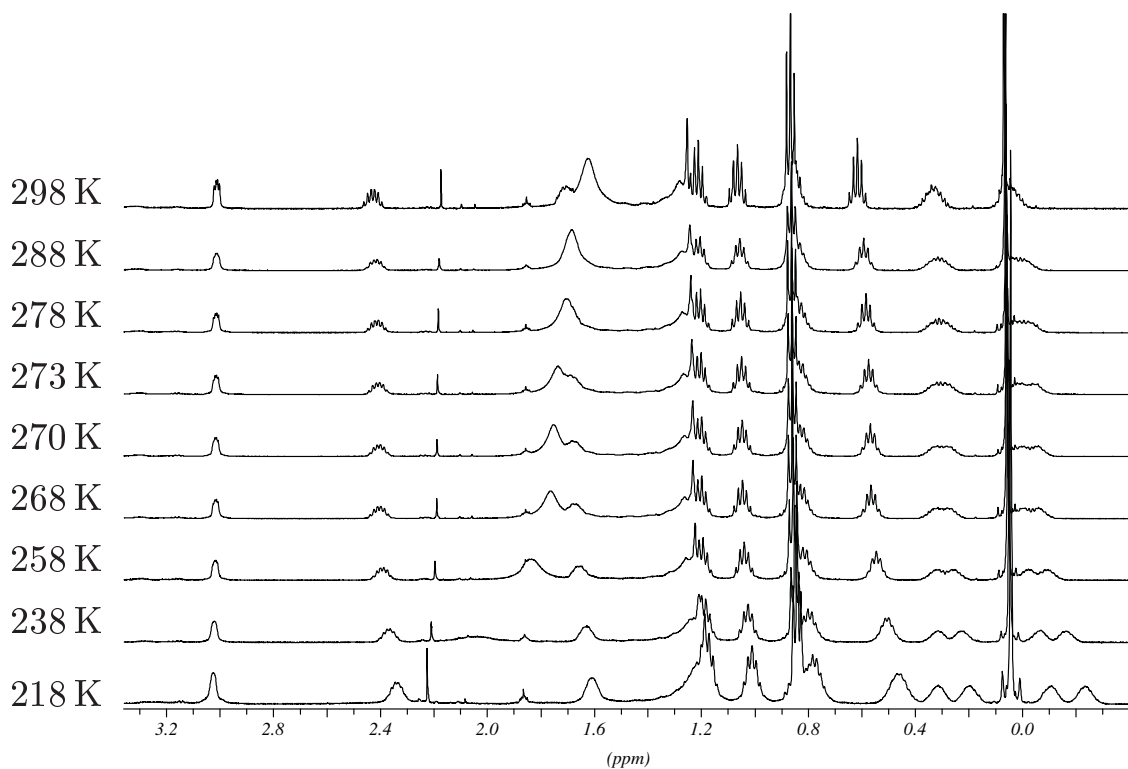
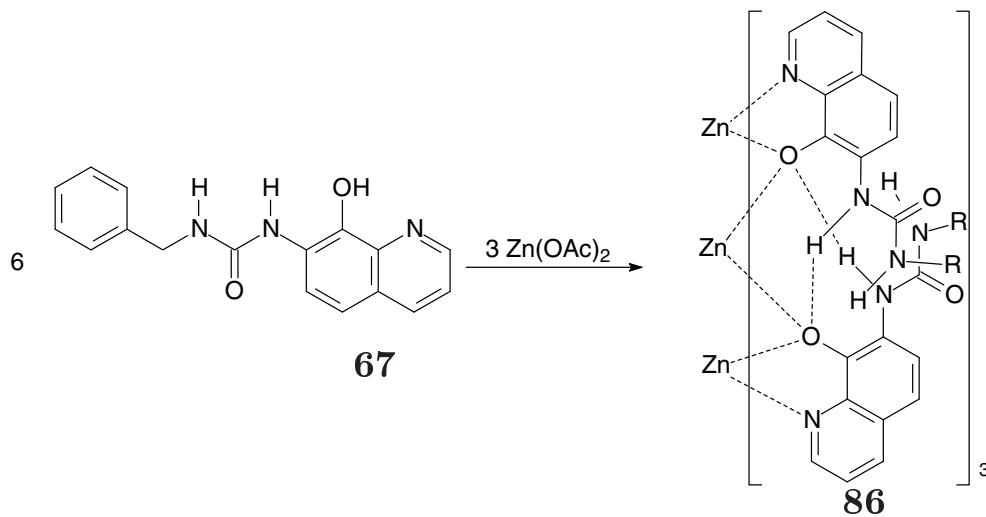


Abbildung 4.15.: Alkylbereich der ^1H -NMR-Spektren von **86** bei verschiedenen Temperaturen

86 in einzelne Protonen mit Signalen bei ν_A und ν_B auf (siehe Abbildung 4.15, Seite 64), da die Rotation um die C-C-Bindungsachsen zwischen CH_2^c und CH_2^d bzw. CH_2^d und CH_2^e eingeschränkt wird. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für diese Prozesse lässt sich mit der Koaleszenztemperatur T_c in Kelvin und dem Abstand der aufgespaltenen Linien $|\nu_A - \nu_B|$ in Hertz über die Gleichung

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi N_A h |\nu_A - \nu_B|} \quad (4.1)$$

bestimmen. Dabei geht man davon aus, dass ν_A und ν_B praktisch nicht von der Temperatur abhängen [67]. Die Energiebarrieren betragen 58.5 und 55.1 kJ.

Abbildung 4.16.: Synthese des Komplexes **87**; R=Benzyl; LH=**67**

Vergleicht man die Verschiebungen des *N*-Oktylharnstoff-substituierten Komplexes **86** mit denen des analogen Benzyl-substituierten Komplexes **87**, so stellt man fest, dass die Verschiebungen von H^5 (**87**: 7.27, **86**: 7.24 ppm) und H^6 (**87**: 8.20, **86**: 8.25 ppm) fast gleich sind. Die Signale von H^2 und H^3 des Komplexes **87** sind mit 8.26 und 6.91 ppm leicht zu tieferem Feld im Vergleich zu denen von **86** (H^2 : 8.56, H^3 : 7.29 ppm) verschoben. Die stärkste Änderung erfährt das Proton H^4 , das bei dem Benzyl-substituierten Komplex **87** zu einem Signal bei 7.72 ppm führt. Das entsprechende Proton im alkylsubstituierten Komplex **86** ist deutlich weiter zu tiefem Feld verschoben (8.32 ppm). Dies lässt sich auf eine Wechselwirkung zwischen der aromatischen Seitenkette von **87** und den Chinolin-Protonen nachweisen lässt. Die benzyliche CH_2 -Gruppe von **87** zeigt diastereotopes Verhalten und wird zu hohem Feld verschoben (Doppeldoublets bei 3.61 und 3.31 ppm). Die Kopplungskonstante von 14 Hz lässt sich der Kopplung zwischen den beiden diastereotopen Methylenprotonen zuordnen. Die aromatischen Protonen der Benzyl-Seitenkette führen zu einem Dublett bei 6.06 (H^d , doppelte Intensität), einem Pseudotriplett bei 6.62 (H^e , doppelte Intensität) und einem Pseudotriplett bei 6.83 (H^f). Im Gegensatz zum Spektrum des freien Liganden **67** lassen sich hier die drei verschiedenen Protonen des Benzylringes unterscheiden, wobei die Wirkung des anisotropen Effektes, wie bereits für den Oktyl-substituierten Komplex **86** diskutiert, mit der Entfernung abnimmt. Die Bildung eines dreikernigen sechssträngigen Komplexes kann durch das Signal bei $m/z = 1948$ (korrektes Isotopenmuster) im ESI-Massenspektrum bestätigt werden.

4. Komplexierungsstudien

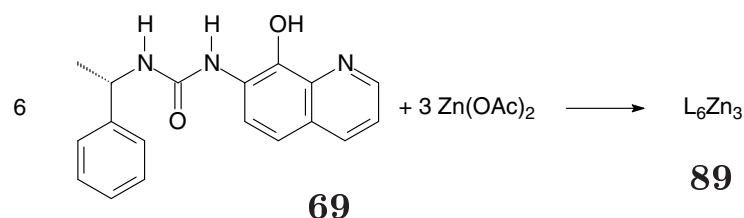


Abbildung 4.17.: Synthese des Komplexes **89**; LH=**69**

Das ¹H-NMR-Spektrum des 1-(*S*)-Phenylethyl-substituierten Komplexes **89** (siehe Abbildung 4.18, Seite 67) zeigt Analogien, aber auch Unterschiede sowohl zu dem Oktyl-substituierten Komplex **86** als auch zu dem Benzyl-substituierten Komplex **87**. Das Signal der CH₃-Gruppe ist wie das der CH₂^d-Gruppe bei **86** im Vergleich zum freien Liganden **69** zu höherem Feld verschoben (Dublett bei 0.66 ppm). Das Signal des CH^c-Protons lässt sich dem Multipllett bei 4.02 ppm zuordnen. Vergleicht man die Verschiebungen der Protonen des Chinolin-Ringes von **89** mit denen des Oktyl-substituierten Komplexes **86**, so liegen die Signale von H⁴, H⁵ und H⁶ mit 8.20 (**86**: 8.32), 7.30 (**86**: 7.24) und 8.14 ppm (**86**: 8.25 ppm) im gleichen Bereich. Die Signale von H² und H³ sind mit 7.27 (**86**: 8.56) und 6.38 ppm (**86**: 7.29 ppm) zu hohem Feld verschoben. Man beobachtet auch hier eine anisotrope Verschiebung durch die Seitenkette, die die Verschiebung der Chinolin-Protonen beeinflusst, wobei der Effekt sich im Gegensatz zum Benzyl-substituierten Komplex **87** hier am stärksten auf H² auswirkt. Die aromatischen Protonen der Seitenkette führen zu Signalen bei 5.80 (Dublett, H^e), 6.89 (Pseudotriplett, H^f) und 6.49 ppm (Triplett, H^g). Der anisotrope Effekt des Chinolinringes wirkt sich anders als bei **87** stärker auf das para- als auf das meta-Proton aus. Vermutlich verhindert die in α-Position verzweigte Seitenkette, dass der Benzylring aus dem Inneren des Komplexes nach außen ausweichen kann. Der aromatische Ring der Seitenkette des Komplexes **89** ist dadurch näher an der Chinolinat-Einheit des benachbarten Liganden als bei dem Benzyl-substituierten Komplex **87**.

Der enantiomerenreine Ligand **69** führt zu einem ebenfalls enantiomerenreinen Komplex **89**. Die helicale Struktur äußert sich in einem sehr hohen Drehwert des Komplexes ($[\alpha]_D = -1762$, $c=0.1$ in Dioxan). Die Zusammensetzung des Komplexes kann durch ein Signal bei $m/z = 2092$ (korrektes Isotopenmuster) im ESI-Massenspektrum bestätigt werden.

Ein Vergleich zwischen den ¹H-NMR-Spektren des Phenylethyl-substituierten Komplex **89** in CDCl₃ und des entsprechenden freien Liganden **69** in CDCl₃/DMSO-d₆ 10:1 (v/v) zeigt, dass die Komplexbildung mit Zink

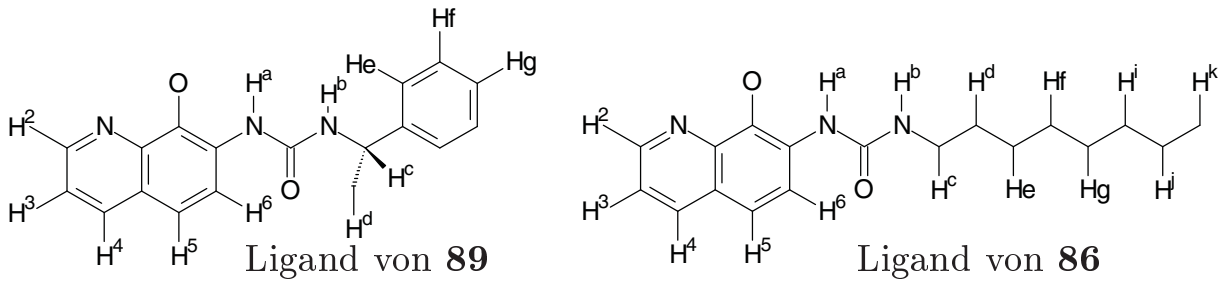
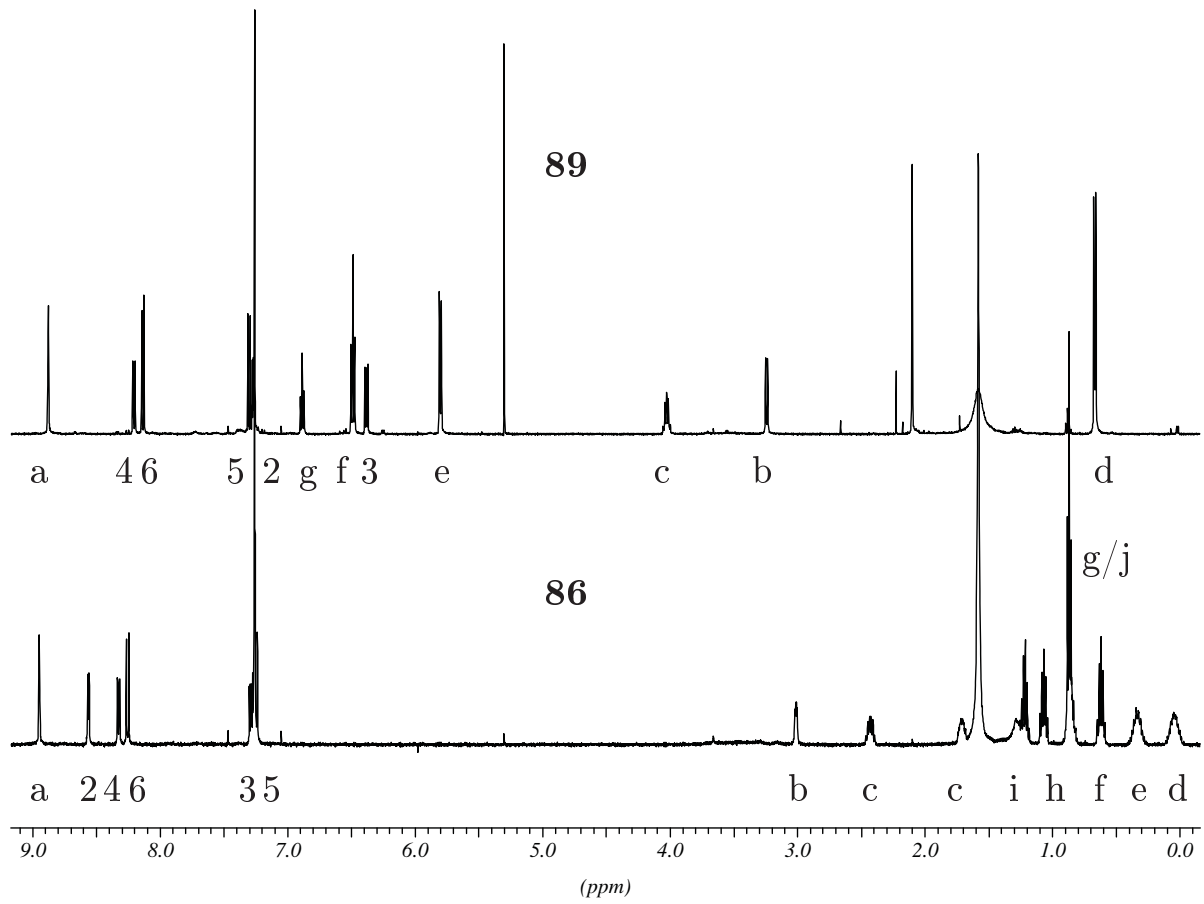


Abbildung 4.18.: ¹H-NMR-Spektren von **86** und **89**

4. Komplexierungsstudien

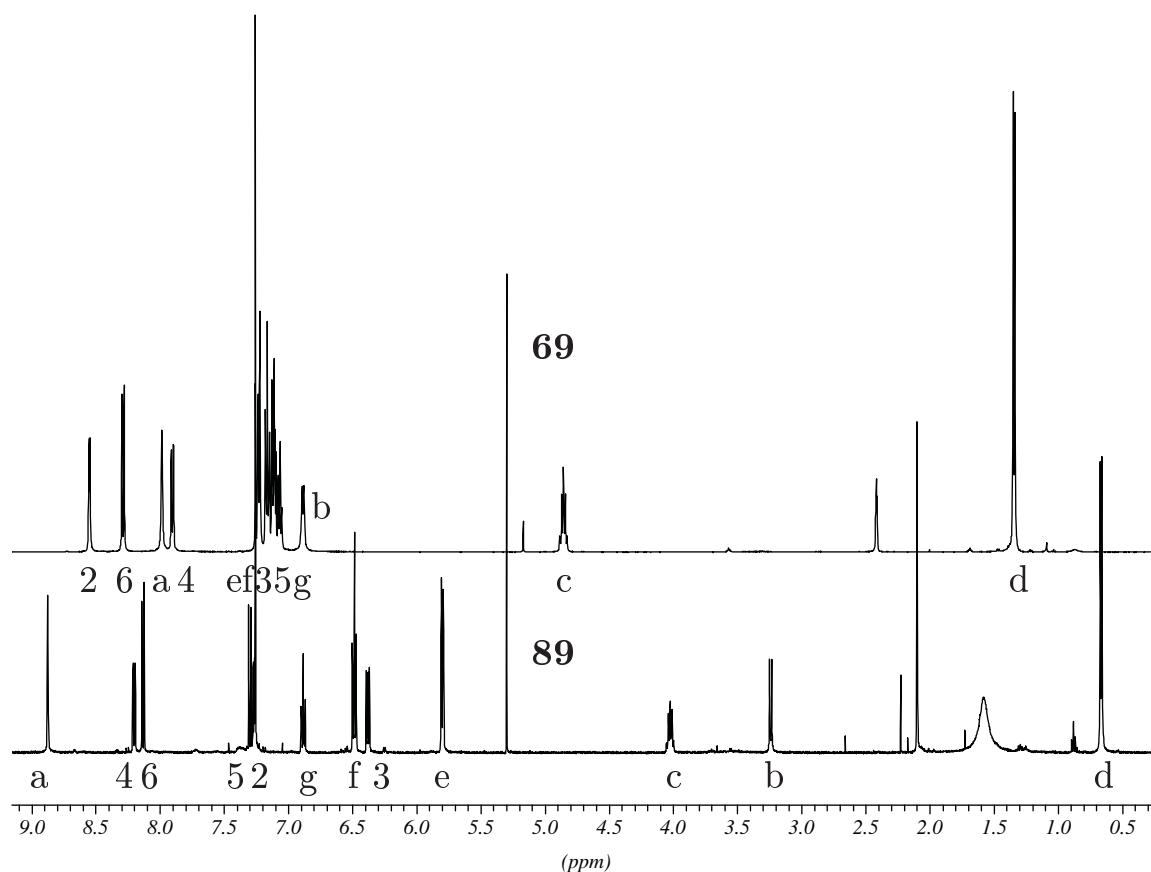


Abbildung 4.19.: Spektren des freien Liganden **69** in CDCl₃/DMSO-d₆ 10:1 v/v und des Komplexes **89** in CDCl₃

zu Hochfeldverschiebung bei H², H³ und H⁶ führt, während H⁴ und H⁵ zu tiefem Feld verschoben werden (siehe Abbildung 4.19, Seite 68). Die Protonen der Seitenkette werden zu hohem Feld verschoben, wobei sich die Verschiebung von H^e am stärksten ändert. Die Signale der Harnstoffprotonen werden ebenfalls beeinflusst. H^a wird zu tiefem Feld, H^b zu hohem Feld verschoben. Die Verschiebung der Harnstoffprotonen im freien Liganden **69** ist konzentrationsabhängig und könnte auch durch DMSO beeinflusst sein, der Einfluss der Komplexbildung ist aber deutlich zu sehen. **69** ist relativ schlecht in CDCl₃ löslich, daher kann ein Vergleichsspektrum in reinem CDCl₃ nicht aufgenommen werden.

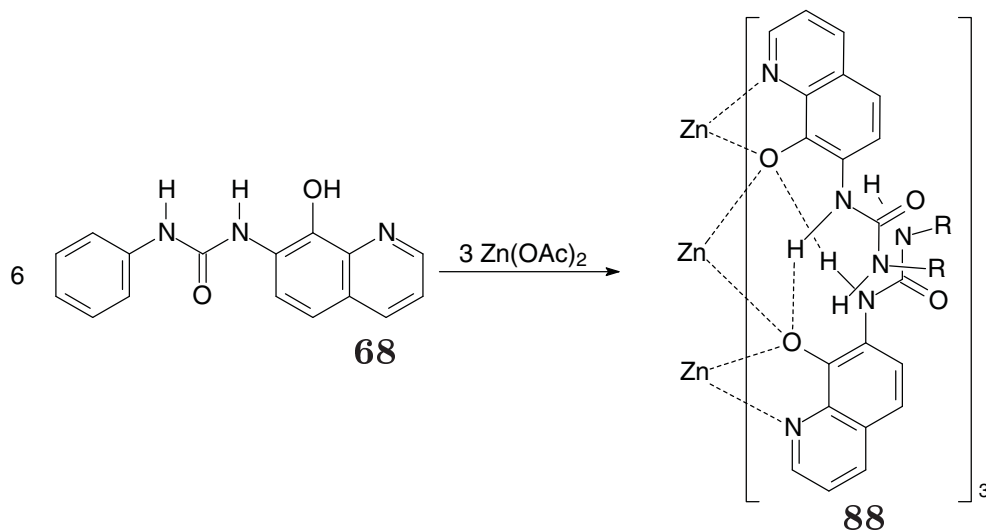


Abbildung 4.20.: Synthese des Komplexes **88**; R=Phenyl; LH=**68**

Ist ein aromatischer Ring direkt an die Harnstoff-Gruppe gebunden wie bei dem *N*-Phenylharnstoff-substituierten Komplex **88**, so erfahren H^2 und H^3 ebenfalls eine Verschiebung zu höherem Feld verglichen mit dem entsprechenden Proton von **86**. Hier ist der Effekt bei H^3 am stärksten. H^5 und H^6 werden zusätzlich zu tieferem Feld verschoben. Die Verkürzung des Abstandes zwischen dem aromatischen Substituenten und dem Chinolin-Gerüst bewirkt, dass auch die Protonen des Phenolrings vom Hydroxychinolin in den Anisotropie-Bereich der Seitenkette gelangen. Die Protonen der aromatischen Seitenkette sind mit 5.85 (H^c), 6.72 (H^d) und 6.66 (H^e) zu tiefem Feld verschoben. Der anisotrope Effekt wirkt sich wie bei dem Phenylethyl-substituierten Komplex **89** stärker auf das Proton in para-Position als auf das in meta-Position aus. Das Signal bei $m/z = 1862$ (korrektes Isotopenmuster) im ESI-Massenspektrum bestätigt die Bildung eines dreikernigen sechssträngigen Komplexes.

4. Komplexierungsstudien

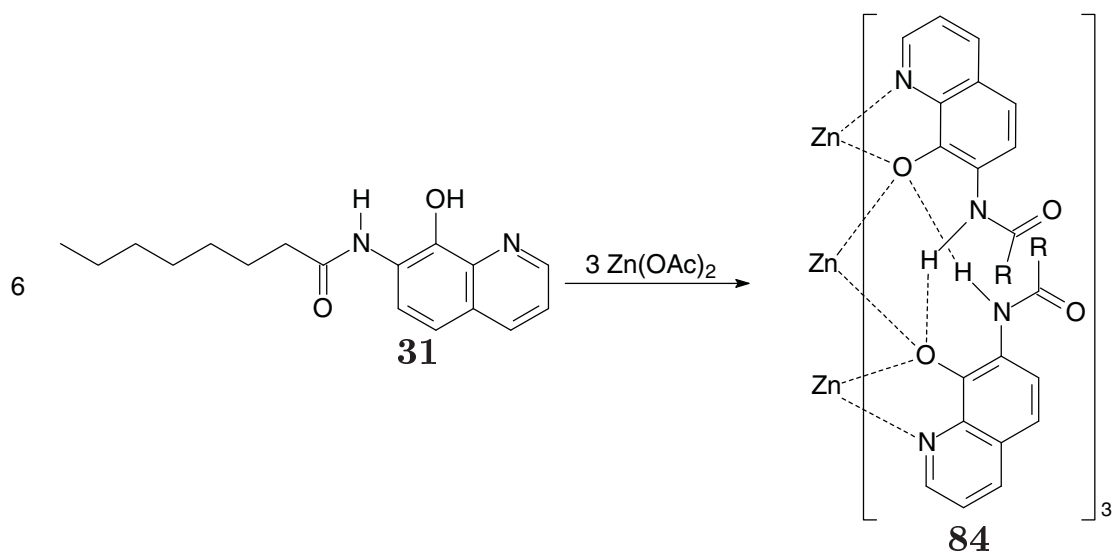
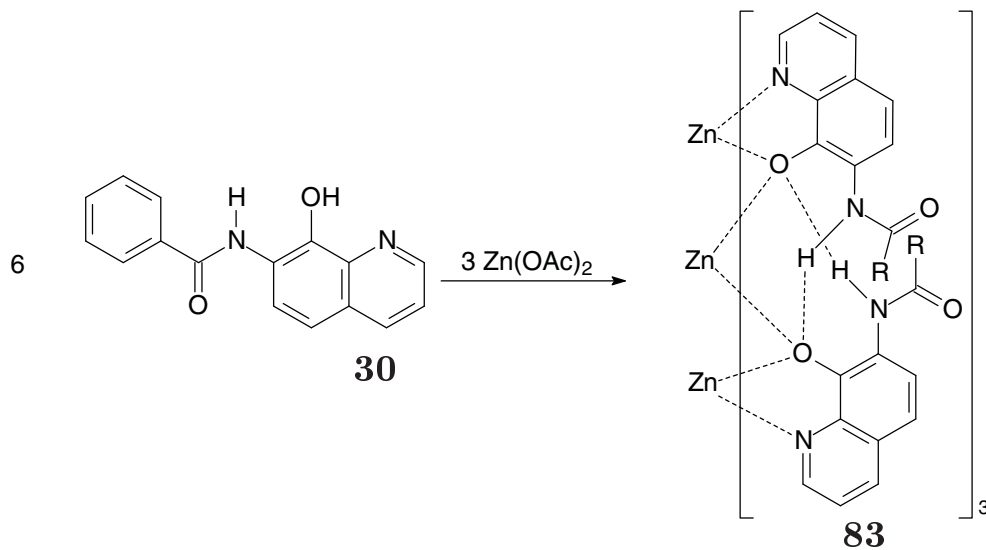


Abbildung 4.21.: Synthese des Komplexes **84**; R=nHept; LH=**31**

Ist der Chinolin-Ring mit einer Amid-Gruppe verknüpft, deuten diastereotope Protonen der Seitenkette bei dem Caprylamid **84** (Multipllett bei 0.67-0.73 und (-0.03)-(-0.10)) ppm ebenfalls auf die Bildung eines sechssträngigen dreikernigen Komplexes hin. Die Signale von drei weiteren Methylengruppen können voneinander unterschieden werden (Multipletts bei 0.04-0.14, 0.31-0.41 und 0.87-0.93 ppm), die beiden übrigen fallen mit der CH_3 -Gruppe zusammen (Multipllett bei 0.67-0.73 ppm). Diese starke Separierung der Signale ist auf einen Anisotropie-Effekt der Chinolinat-Einheit zurückzuführen wie bei dem *N*-Oktylharnstoff-substituierten Komplexen **86**. Die Verschiebungen der Chinolinat-Protonen des Amid-substituierten Komplexes **84** liegen im gleichen Bereich wie bei Harnstoff-substituierten Komplex **86**. Das Signal bei $m/z = 1908$ (korrektes Isotopenmuster) im ESI-Massenspektrum bestätigt die Bildung eines dreikernigen sechssträngigen Komplexes. Man kann also die Harnstoff- gegen eine Amid-Gruppe austauschen, ohne dass man am prinzipiellen Aufbau des Komplexes etwas ändert.

Für die Stabilisierung eines sechssträngigen dreikernigen Komplexes ist das Harnstoff-Proton der vom Chinolinat-Ring weiter entfernten NH-Gruppe nicht wichtig.

Abbildung 4.22.: Synthese des Komplexes **83**; R=Phenyl; LH=**30**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Benzoesäureamid-substituierte Komplexes **83** wurde in DMSO-d_6 gemessen, da der Komplex in CDCl_3 zu schlecht löslich ist. Man beobachtet zwei Sätze von Signalen. Ein Satz kann dem sechssträngigen dreikernigen Komplex durch Vergleich mit dem Phenylharnstoff-substituierten Komplex **88** zugeordnet werden. Der zweite Satz von Signalen wird entweder durch den freien Liganden erzeugt oder durch einen einkernigen 2:1 Komplex. Das Verhältnis der Signale beträgt etwa 4:3 (sechssträngiger Komplex : freiem Liganden bzw. 2:1 Komplex). Die Signale bei 6.56 (Triplet, H^d), 6.47 (Dublett, H^b) und 5.95 ppm (Pseudotriplett, H^c) gehören zur aromatischen Seitenkette des Komplexes, die ähnlich wie bei **88** zu hohem Feld verschoben sind. Hier ist jedoch das meta-Proton am weitesten zu hohem Feld verschoben, anders als bei dem Phenyl-substituierten Harnstoff-Derivat **88**. Das Dublett bei 7.03 ppm gehört zum H^5 -Proton sowohl des freien Liganden bzw. des 2:1 Komplexes als auch des sechssträngigen dreikernigen Komplexes. Die Doppeldubletts bei 7.29 und 7.50 ppm werden dem H^3 des Komplexes und dem H^3 des freien Liganden zugeordnet. Ein Lösungsmittel wie DMSO, das ein guter Akzeptor für Wasserstoffbrücken ist, destabilisiert die sechssträngigen dreikernigen Komplexe.

4. Komplexierungsstudien

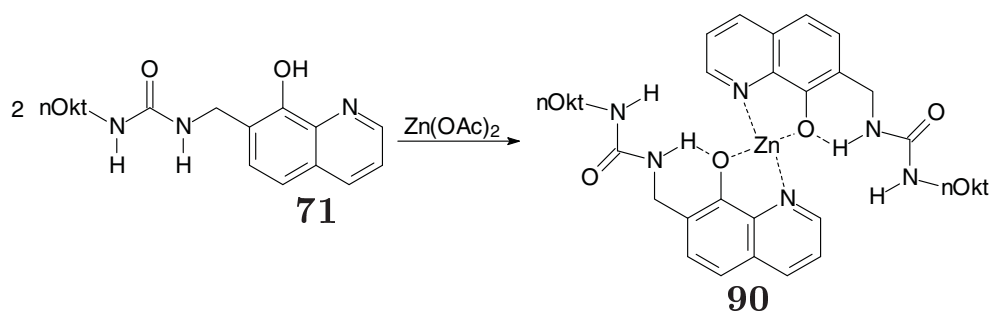


Abbildung 4.23.: Synthese des Harnstoff-substituierten Komplexes **90**

Fügt man zwischen die Harnstoffeinheit und das Chinolin-Gerüst eine Methylen-Gruppe in 7-Position ein, verändert das die Eigenschaften des gebildeten Komplexes **90** deutlich im Vergleich zu dem analogen Oktylharnstoff-substituierten Komplex **86**. Die Protonen der Oktylkette sind nicht sehr differenziert (Dublett bei 2.91 ppm, Multiplett bei 1.25 ppm, Triplet bei 0.82 ppm) und nicht auffällig zu tiefem Feld verschoben. Ebenso liegt das Signal der Benzylprotonen (4.40 ppm) in dem Bereich, den man erwartet. Es können keine diastereotopen Protonen beobachtet werden. Das FAB^+ -Spektrum zeigt Signale bei 721, 723 und 725, die dem einfach protonierten 2:1 Komplex zugeordnet werden können. Ein sechssträngiger dreikerniger Komplex kann durch eine Harnstoffeinheit, die nicht direkt an das Chinolin-Gerüst gebunden ist, nicht stabilisiert werden. Vermutlich bildet das Harnstoff-Proton, das näher zum Chinolin-Ring angeordnet ist, eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Chinolinat-Sauerstoff aus, durch die ein sechsgliedriger Ring geschlossen wird.

Die in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Studien zeigen, dass die dreikernigen sechssträngigen Komplexe der in 7-Position Amid- und Harnstoff-substituierten Chinolin-Derivate einige spektroskopische Charakteristika aufweisen. Ein Hinweis auf die Bildung eines sechssträngigen dreikernigen Komplexes ist zum einen die Wechselwirkung zwischen Seitenkette und Chinolin-Gerüst. Sie äußert sich in cross-peaks in NOESY-Spektren, aber auch in den charakteristischen Änderungen der Verschiebungen. Die Signale der Seitenkette werden durch den anisotropen Effekt des Chinolin-Ringes zu hohem Feld verschoben. Durch aromatische Seitenketten können auch die Signale der Chinolinprotonen beeinflusst werden. Ein weiterer Hinweis auf einen sechssträngigen dreikernigen Komplex sind diastereotopie Protonen. Durch die Chiralität des Komplexes werden homotope Protonen im Liganden diastereotop und können im ^1H -NMR-Spektrum unterschieden werden.

Für die Bildung eines sechssträngigen dreikernigen Komplexes ist eine Amid-Funktion in 7-Position nötig, die direkt an das Chinolin-Gerüst

über den Stickstoff gebunden sein muss, damit eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Amid-Proton und dem Chinolinat-Sauerstoff ausgebildet werden kann. Dabei können sowohl Harnstoffe als auch Amide zur Stabilisierung eingesetzt werden, da nur das NH-Proton, das zum Chinolin-Ring benachbart ist, für die Wasserstoffbrücke die richtige Entfernung hat.

Komplexe der Derivate von 2-Amino-8-hydroxychinolin

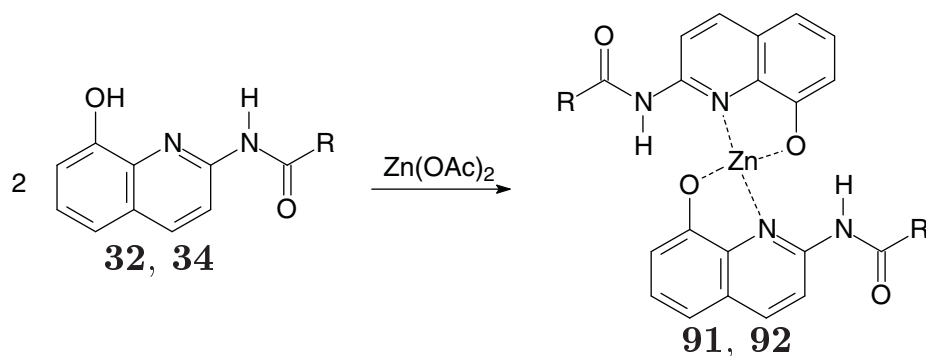


Abbildung 4.24.: Synthese der Komplexe **91** ($R=CH_3$) und **92** ($R=n$ Heptyl); LH=**32** ($R=C_3$), LH=**34** ($R=n$ Hept)

Die Zink-Komplexe **91** und **92** mit Amid-Substituenten in 2-Position zeigen im aromatischen Bereich fast identische Spektren. Das Signal bei 7.33 bzw. 7.32 ppm kann H^6 zugeordnet werden. Die Signale bei 7.05 und 6.96 ppm bzw. 7.04 und 6.91 ppm gehören zu H^5 und H^7 . Eine genauere Zuordnung über die Kopplungskonstanten ist hier nicht möglich, da die Kopplungskonstanten zwischen H^6 und H^5 und zwischen H^6 und H^7 gleich sind. Die Signale bei 8.47 und 8.40 ppm bzw. 8.49 und 8.41 ppm lassen sich H^3 und H^4 zuordnen. Die Verschiebung von H^3 zu tiefem Feld, die bei den freien Liganden **32** und **34** beobachtet wird, ist hier ebenfalls vorhanden, sie wird durch die Komplexbildung noch etwas verstärkt. Die Amid-Gruppe ist in den Komplexen **91** und **92** wie in den entsprechenden freien Liganden **32** und **34** *s-cis* zu H^3 orientiert. Die Komplexbildung verändert das Spektrum im aromatischen Bereich insgesamt nur wenig.

Die Signale der Alkylkette von **92** sind im Gegensatz zur nicht komplexierten Verbindung **34** stärker differenziert, die Verschiebungen liegen aber im erwarteten Bereich und geben keinen Hinweis auf diastereotopie Protonen. Das Triplett bei 2.67 ppm kann der zur Amid-Gruppe benachbarten CH_2 -Gruppe zugeordnet werden. Die übrigen CH_2 -Gruppen führen zu Signalen bei 1.73 (Quintett), 1.41-1.37 (Multipllett), 1.35-1.29 (Multipllett)

4. Komplexierungsstudien

und 1.27-1.23 ppm (Multiplett, zwei CH₂-Gruppen), die CH₃-Gruppe zu einem Triplet bei 0.83 ppm.

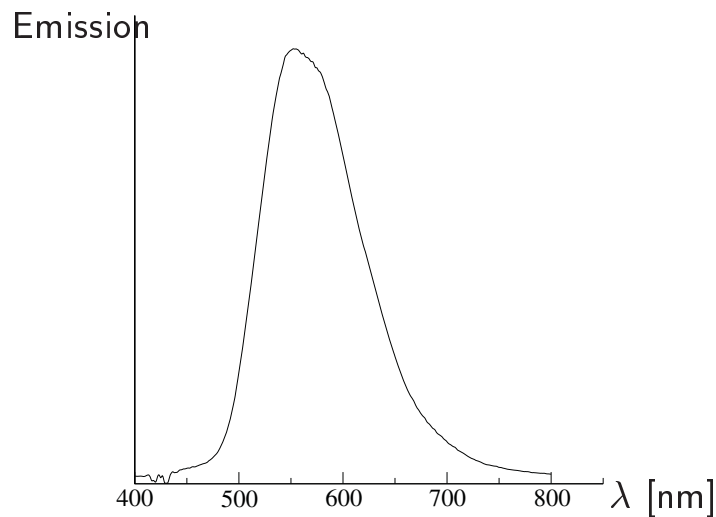
Im FAB⁺-Massenspektrum von **92** lässt sich der Komplex bei $m/z = 635$ (korrektes Isotopenmuster) dem 2:1 Komplex zuordnen. Komplexe mit höherer Massenzahl konnten nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren kann man von Komplexen ausgehen, bei denen sich die Liganden durch Symmetrie-Operationen ineinander überführen lassen. Die Komplexe sind nicht chiral, da man sonst im ¹H-NMR-Spektrum diastereotope Protonen beobachten sollte. Es ist auch möglich, dass diastereotope Protonen durch dynamische Prozesse nicht voneinander zu unterscheiden sind. Dies könnten Austauschprozesse der Liganden oder eine schnelle Inversion der chiralen Metallkomplex-Einheit sein. Diese Prozesse sollten bei diesen Komplexen allerdings in Lösung bei Raumtemperatur nur langsam ablaufen.

4.2.3. Diskussion der fluoreszenzspektroskopischen Daten

Viele Metallkomplexe des 8-Hydroxychinolins zeigen Photolumineszenz [78–80]. Dieses Phänomen lässt sich z.B. für die Entwicklung von fluoreszierenden Metall-Sensoren ausnutzen [81], die auch mit einem kurzen Peptidrest substituiert sein können [82]. Dabei wird ein Komplex durch Licht in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Durch strahlungslose Energieverluste ist die wieder abgestrahlte Energie kleiner als die bei der Absorption aufgenommene. Das emittierte Licht ist gegenüber dem absorbierten zu kleineren Wellenzahlen bzw. längeren Wellenlängen verschoben. Die Quantenausbeute Φ gibt das Verhältnis von absorbierter zu emittierter Energie wieder, die Stokes-shift Δ_{St} ist ein Maß für die Energie, die vom Molekül durch strahlungslose Vorgänge abgegeben wird [83].

An den sechssträngigen dreikernigen Komplexen, die aus in 7-Position Amid- und Harnstoff-substituierten Hydroxychinolin-Derivaten gebildet werden, soll untersucht werden, ob durch die helicale Struktur, die die Seitenkette und die Chinolinat-Einheit nahe zusammenbringt, interessante Fluoreszenz-Eigenschaften hervorgerufen werden.

Die Quantenausbeuten sind relativ zu einem Standard bestimmt und nicht absolut gemessen. Sie sollten daher nur untereinander verglichen werden. Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeute Φ wird Cresylviolett in Methanol verwendet mit einer Anregungswellenlänge von 546 nm und einer Quantenausbeute von 55% [84]. Die Komplexe werden mit der Wellenlänge angeregt, bei der ihr Absorptionsmaximum liegt. Für

Abbildung 4.25.: Fluoreszenzspektrum von **86** in Methanol

die in CHCl_3 gemessenen Spektren wurde eine Brechungsindex-Korrektur durchgeführt.

Die langwelligsten Absorptionsmaxima der UV/Vis-Spektren liegen zum größten Teil bei 400 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} zwischen 12100 und 14400. Banden mit $1000 < \epsilon_{max} < 1000000$ ordnet man erlaubten Übergängen zu [67]. Die Quantenausbeute der untersuchten Komplexe ist mit 0.8-3.5 % relativ niedrig. Am Beispiel des Oktylharnstoff-substituierten Komplexes **86** kann gezeigt werden, dass ein Wechsel von Methanol zu CHCl_3 die Quantenausbeute fast nicht beeinflusst. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich etwas zum längerwelligen Bereich, die Stokes-Verschiebung ändert sich dadurch jedoch kaum. Die höchste Quantenausbeute zeigt der Caprylamid-substituierte Komplex **84**, die größte

Tabelle 4.3.: Fluoreszenzspektroskopische Daten

	Φ [%]	λ [nm]	Em. $_{Max}$ [nm]	Δ_{St} [nm]	Δ_{St} [cm^{-1}]	LM
86	1.5	405	546	141	6376	MeOH
86	1.4	425	555	131	5511	CHCl_3
87	0.8	400	548	148	6752	MeOH
89	1.6	400	537	137	6378	MeOH
84	3.5	408	541	133	6026	CHCl_3
83	1.2	400	559	159	7111	CHCl_3

4. Komplexierungsstudien

Stokes-Verschiebung der Benzoessäureamid-substituierte Komplex **83**. Der Phenylethyl-Substituent (**89**) führt zu einer geringeren Stokes-Verschiebung im Vergleich zu dem Oktylharnstoff-substituierten Komplex **86**, ein Benzyl-substituent (Komplex **87**) übt dagegen kaum einen Einfluss auf die Stokes-Verschiebung oder die Quantenausbeute im Vergleich zum Oktyl-substituierten Komplex **86** aus.

Die Bande des Fluoreszenz-Spektrums ist wesentlich schärfer als die breite Bande im UV/Vis-Spektrum und könnte eventuell für Konzentrationsbestimmungen von Zink-Ionen in Lösung geeignet sein.

4.3. Derivate mit zusätzlichen Bindungsstellen in der Seitenkette

Die gewonnenen Kenntnisse zur stereoselektiven Bildung der sechssträngigen Helicat-artigen Komplexe sollen dazu genutzt werden, potentielle Katalysatoren für die enantioselective Synthese zu entwickeln. Dabei soll aus einem enantiomerenreinen Liganden ein enantiomeren- und diastereomerenreiner helicaler Zink-Komplex mit zusätzlichen funktionellen Gruppen in der Seitenkette synthetisiert werden. Die zusätzlichen Funktionalitäten sollen dem Komplex katalytische Aktivität verleihen. Der Abstand zwischen dem katalytischen Zentrum und der Helix muss so gewählt werden, dass das katalytische Zentrum sterisch von einer Seite durch die Hydroxychinolin-Einheiten abgeschirmt wird. Die chirale Induktion des freien Liganden in katalytischen Prozessen sollte durch die Komplexbildung deutlich erhöht werden.

4.3.1. Diphenylphosphan als zusätzliche Bindungsstelle

Als zusätzliche Bindungsstelle für Metalle soll eine Diphenylphosphan-Einheit in ein Hydroxychinolin-Derivat eingeführt werden. Sie ist ein weicherer Ligand als die Hydroxychinolin-Einheit. Damit sollte es möglich sein, die Hydroxychinolin-Einheit selektiv mit Zink-Ionen zu komplexieren, während die Diphenylphosphan-Einheit für katalytische Aktivität nutzbar sein sollte. Chirale Diphenylphosphane katalysieren beispielsweise die enantioselective Addition von Grignard-Reagenzien mit CuI an α , β -ungesättigte Ketone [85].

Eine Diphenylphosphan-Gruppe lässt sich leicht durch nukleophile Substitution einer geeigneten Abgangsgruppe einführen. Nimmt man als

4.3. Derivate mit zusätzlichen Bindungsstellen in der Seitenkette

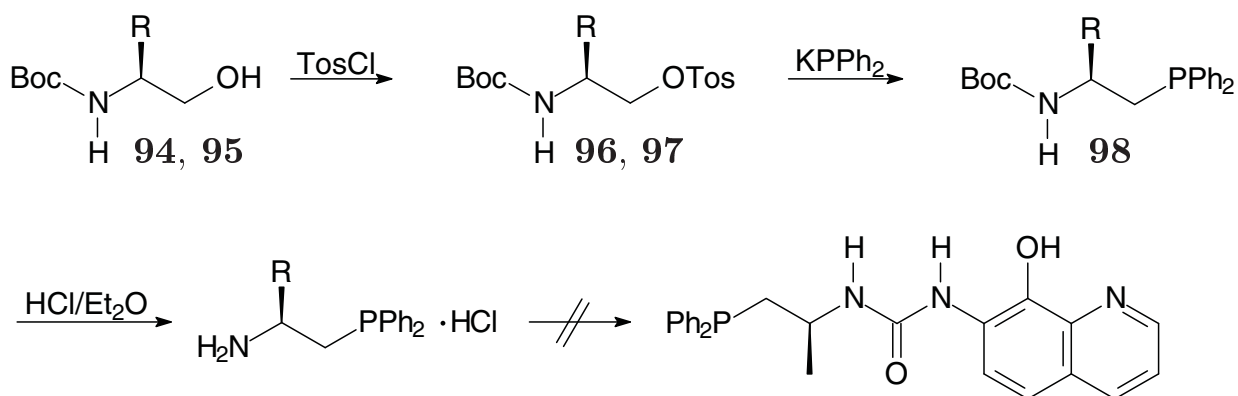


Abbildung 4.26.: Geplante Synthese eines Phosphan-substituierten Harnstoffs. **94**, **96**, **98** R = CH₃, **95**, **97** R = (CH₃)₂CH

Ausgangstoff für die Synthese Aminoalkohole, die aus den Aminosäuren zugänglich sind, steht die Aminofunktion zur Verknüpfung mit der 8-Hydroxychinolineinheit über eine Harnstoffbrücke zur Verfügung.

Versuche zur Synthese des Harnstoff-verbrückten Liganden

Bei der Synthese geht man von den Boc-geschützten Aminoalkoholen Alaninol **94** und Leucinol **95** aus. Es sollen zwei verschiedene Derivate hergestellt werden, um den Einfluss des Restes auf die Synthese der geplanten Verbindungen und die Löslichkeit der Verbindungen zu untersuchen. Die Hydroxyfunktion lässt sich nach Umwandlung in die Tosylate **96** und **97** in das Diphenylphosphanderivat **98** umwandeln. Bei der Abspaltung der Schutzgruppe konnte allerdings kein sauberes Produkt erhalten werden. Die Versuche, das erhaltene Rohprodukt in einen unsymmetrischen Harnstoff über ein Isocyanat [86] zu überführen, waren nicht erfolgreich.

Versuche zur Synthese von Amid-verbrückten Liganden

Eine Alternative zur Harnstoff-Bindung stellt hier die Amid-Bindung dar, da auch die Amide des 7-Amino-8-hydroxychinolins dreikernige sechssträngige Komplexe bilden. Es müssen zunächst chirale Diphenylphosphancarbonsäuren enantiomerenrein synthetisiert werden, die dann mit 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** gekuppelt werden sollen.

Bei der Synthese der Diphenylphosphancarbonsäuren soll eine Synthesestrategie genutzt werden, die für verschiedene Derivate geeignet ist und zu enantiomerenreinen Verbindungen führt. Hydroxycarbonsäureester

4. Komplexierungsstudien

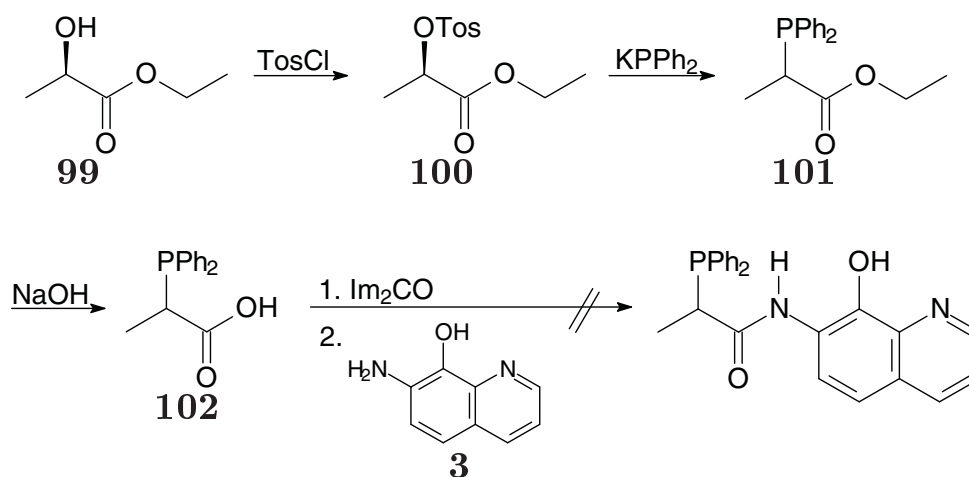


Abbildung 4.27.: Geplante Synthese eines Phosphin-substituierten Amids

sollten sich in Diphenylphosphancarbonsäuren überführen und anschließend zu Amiden kuppeln lassen. Ein einfacher Hydroxycarbonsäureester ist der Milchsäureethylester **99**, der sich leicht über das Tosylat **100** [87] in den 2-Diphenylphosphanpropionsäureethylester **101** [88] überführen lässt. Die Spaltung des Esters gelingt allerdings nur mit stöchiometrischen Mengen NaOH [88], was zur Racemisierung am Stereozentrum führen kann. Es konnte am erhaltenen Produkt keine Drehung des polarisierten Lichts festgestellt werden, das heißt, dass diese Methode der Esterspaltung nicht für die Synthese von enantiomerenreinem **102** geeignet ist. Die Kupplung zum Amid nach der Carbonyldiimidazol-Methode führt nicht zu einem definierten Produkt.

Bei 3-Hydroxybuttersäurederivaten ist das Stereozentrum nicht direkt benachbart zur Carbonylfunktion und sollte daher unter basischen Bedingungen nicht racemisierungsanfällig sein. 3-Hydroxybuttersäuremethyl- und -*t*-butylester **103** und **104** lassen sich wie das Milchsäurederivat über die Tosylate **105** [89] und **106** [90] in die Diphenylphosphan-Derivate **107** [88] und **108** [91] überführen. Bei der Spaltung des Esters **107** mit einem Äquivalent NaOH wird jedoch auch unter Argon das Phosphan zum großen Teil oxidiert. Das Gemisch aus Phosphan und Phosphanoxid konnte nicht getrennt werden. Die Spaltung des Esters **108** mit HCl in Diethylether führt ebenfalls zum Phosphanoxid [91].

4.3. Derivate mit zusätzlichen Bindungsstellen in der Seitenkette

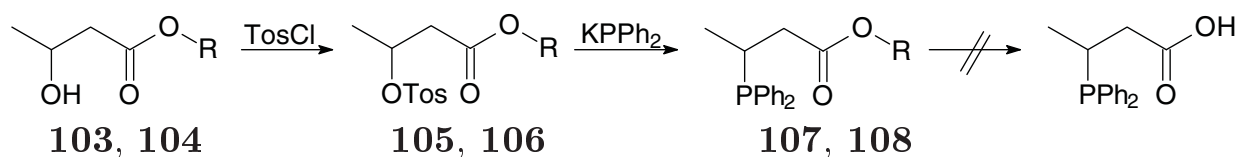


Abbildung 4.28.: Geplante Synthese einer weiteren Phosphan-substituierten Carbonsäure. **103, 105** und **107** $\text{R} = \text{CH}_3$, **104, 106** und **108** $\text{R} = t\text{Bu}$

Trotz der Probleme mit der Oxidation am Phosphoratom scheint dieser Weg prinzipiell dazu geeignet, Diphenylphosphincarbonsäuren enantiomerenrein zu synthetisieren, wenn die Bedingungen der Esterspaltung optimiert sind. Dies soll in späteren Studien durchgeführt werden.

4.3.2. Aminoalkohol als zusätzliche Bindungsstelle

Chirale 1,2-Aminoalkohole werden häufig als Katalysatoren in der enantioselektiven Synthese eingesetzt. Eine gut untersuchte Reaktion ist die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd in Toluol oder anderen unpolaren Lösungsmitteln, die ohne Katalysator nur sehr langsam abläuft. Bei Zugabe eines chiralen 1,2-Aminoalkohol läuft die Reaktion mit hoher Enantioselektivität ab [92].

Dimethylserin bietet sich hier als Baustein für einen möglichen Katalysator an, da es drei funktionelle Gruppen besitzt. Die Carbonsäuregruppe kann als Verknüpfungspunkt an 8-Hydroxychinolin dienen, während die Dimethylamino- und die Hydroxyfunktion als zweite Metallbindungseinheit genutzt werden können. Die Hydroxyfunktion muss zunächst geschützt vorliegen, damit keine unerwünschte Esterbindung bei der Amidknüpfung als Nebenreaktion auftritt. Der Serin-Baustein **109** lässt sich durch reduktive Aminierung [93] von *N*-Methyl-*O*-*t*-butylserin **110** in 84% Ausbeute synthetisieren. Nach Amidkupplung zu **111** in 79% Ausbeute und quantitativer Entfernung der Schutzgruppe mit HCl in Diethylether ist der gewünschte Ligand **112** in wenigen Stufen in guten Ausbeuten zugänglich. Die *t*-Butylgruppe erweist sich als geeignete Schutzgruppe für Hydroxyfunktionen, da sie sich quantitativ unter Bedingungen entfernen lässt, unter denen die Amidbindung stabil ist. Das Serin-Derivat **112** bildet mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in quantitativer Ausbeute einen Komplex **113**, bei dem die Aminofunktion des Serins noch protoniert vorliegt. Der Komplex konnte durch FAB^+ -Massenspektroskopie nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise verhindert die Protonierung der Aminofunktion in der Seitenkette,

4. Komplexierungsstudien

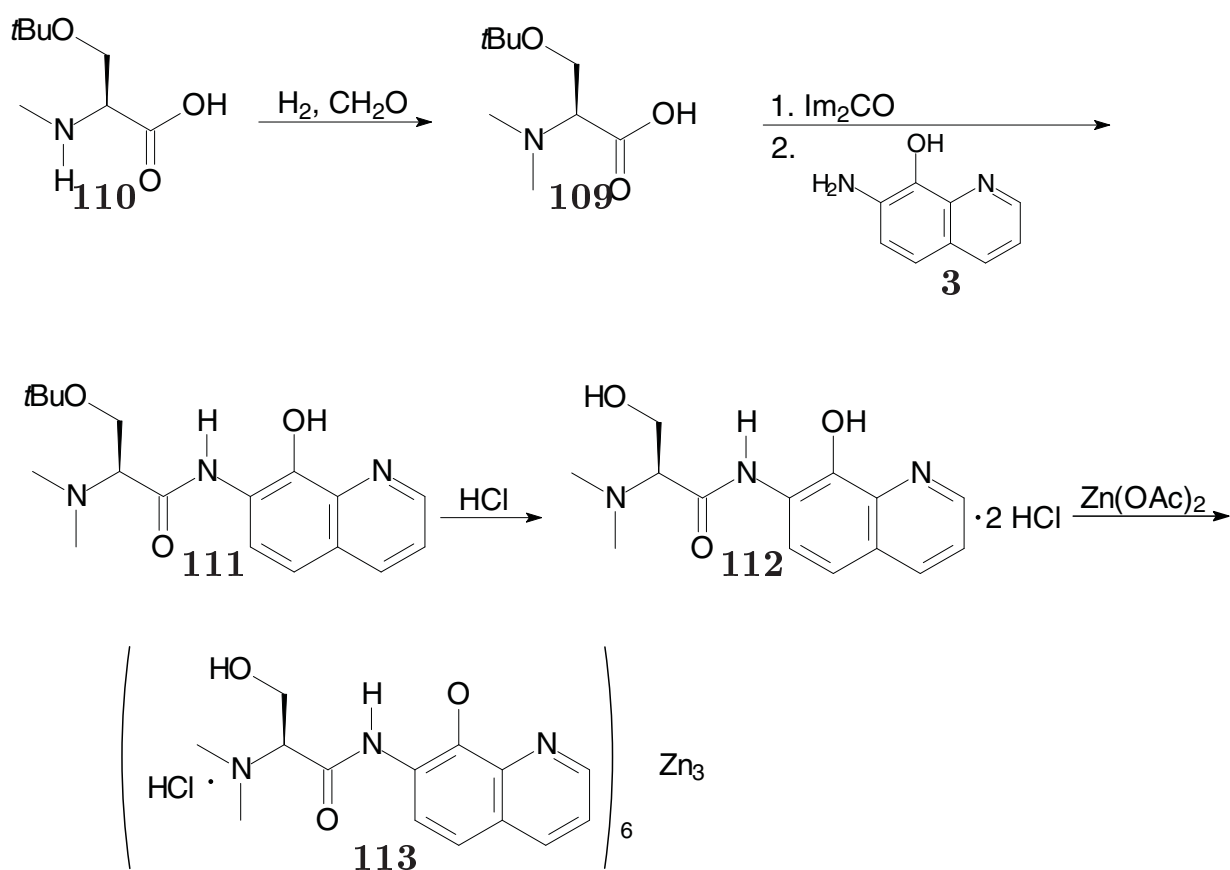


Abbildung 4.29.: Synthese des Serin-Derivates **112** und Bildung des Komplexes **113**

dass sich der Komplex in die Gasphase überführen lässt. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgt unter anderem durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Signale der Chinolinat-Protonen führen zu einem breiten Signal bei 8.86 ppm (H^2), einem Dublett bei 8.42 ppm (H^4), einem Dublett bei 8.14 ppm (H^6), einem Doppeldublett bei 7.58 ppm (H^3) und einem breiten Signal bei 7.42 ppm (H^5). Das Proton, das zur Amid-Gruppe benachbart ist, lässt sich dem breiten Signal bei 4.35 ppm zuordnen. Im Vergleich zu dem Signal des entsprechenden Protons des freien Liganden **112** bei 4.51 ppm ist es leicht zu hohem Feld verschoben. Die beiden Doppeldubletts bei 4.27 ppm und 4.22 ppm werden durch die diastereotopen Protonen der CH_2 -Gruppe erzeugt. Im freien Liganden führt die CH_2 -Gruppe zu einem breiten Multipllett von 4.28 bis 4.36 ppm. Der anisotrope Effekt des Chinolinat-Ringes ist hier nur schwach ausgeprägt, aber trotzdem vorhanden. Es ist also möglich, die Chinolinat-Einheit in Gegenwart der 1,2-Aminoalkohol-Gruppe selektiv mit Zink zu komplexieren.

4.3. *Derivate mit zusätzlichen Bindungsstellen in der Seitenkette*

Auch bei Zusatz von Base ist der Komplex **113** allerdings so schlecht in Toluol löslich, dass keine katalytische Aktivität festgestellt werden konnte. Der Komplex ist damit für die Katalyse in unpolaren Lösungsmitteln nicht geeignet. Eventuell könnten Alkylketten entweder am Chinolin-Gerüst oder an der Aminofunktion der Seitenkette die Löslichkeit des Komplexes verbessern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Amid-substituierte Hydroxychinolinderivate leicht aus den entsprechenden Aminen und Carbonsäuren synthetisieren lassen. Die Kupplung erfolgt nach der Imidazolid-Methode von Staab. Die freie Hydroxygruppe muss dabei nicht geschützt werden, wodurch sehr kurze Syntheserouten möglich sind. Diamine und aromatische Dicarbonsäuren führen zu Dihydroxychinolin-Derivaten. Für die Synthese von Aminomethyl-8-hydroxychinolinen sind Bromomethylverbindungen geeignete Edukte, die in einer Gabriel-Synthese in die Amine überführt werden können.

7-Amino-8-hydroxychinolin lässt sich mit den entsprechenden Isocyanaten zu verschiedenen unsymmetrisch substituierten Harnstoffen umsetzen.

Die Struktur von vier Monoamiden und einem chiralen Harnstoff konnte im Festkörper untersucht werden. Es bilden sich unterschiedliche Muster von Wasserstoffbrücken aus, die durch die zusätzlichen Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und -Donoren beeinflusst werden. Bei drei Derivaten bleibt das dimere Bindungsmotiv des unsubstituierten 8-Hydroxychinolins im Festkörper erhalten, und man beobachtet gegabelte Wasserstoffbrücken.

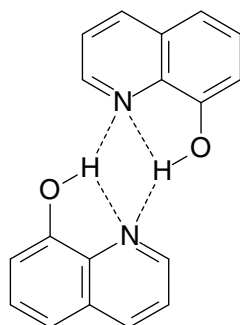


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der gegabelten Wasserstoffbrücken im Hydroxychinolin-Dimer

Die zusätzlichen Donoren und Akzeptoren können die Dimere zu Strängen oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpfen, wenn sie nicht an der Verbrückung der Dimere beteiligt sind. Dimerisierung ist nicht möglich, wenn die Hydroxyfunktion eine günstige intramolekulare Wechselwirkung eingehen kann und damit für die Bildung eines Dimers nicht mehr zur Verfügung steht, oder der Carbonylsauerstoff ein Akzeptor von zwei Wasserstoffbrücken eines benachbarten Moleküls sein kann. In diesem Fall ist der Chinolin-Stickstoff nur an intramolekularen Wasserstoffbrücken beteiligt. Für das zangenartige Bindungsmotiv, das das *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carbonsäureamid zeigt, ist der Abstand des zusätzlichen Donors in 2-Position entscheidend.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Komplexierungsstudien mit den Amid- und Harnstoff-substituierten Derivaten durchgeführt. Einige Beispiele für Zink-Komplexe von Amid-substituierten Hydroxychinolinderivaten konnten auch in Lösung charakterisiert werden, aber teilweise sind die Komplexe so schlecht löslich, dass sie in Lösung kaum untersucht werden können und keine genauen Aussagen über die Struktur möglich sind. Die Struktur eines einkernigen Zink-Komplexes im Festkörper konnte untersucht werden, bei dem ein Carbonyl-Sauerstoff an der Komplexierung des Zink-Ions eines benachbarten Komplexes beteiligt ist.

Die Komplexe der 7-Amido- oder 7-Harnstoff-substituierten 8-Hydroxychinolinderivate bestehen aus sechs Liganden und drei Zink-Atomen. Ihre helix-artige Struktur führt zu charakteristischen Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum gegenüber den freien Liganden, die als Hinweis auf die Bildung dieser Struktur in Lösung herangezogen werden können. Ein chiraler Harnstoff-Substituent führt zu einem diastereomerenreinen Komplex, dessen Drehwert gegenüber dem des freien Liganden deutlich erhöht ist. Die Röntgenstruktur dieses Harnstoff-substituierten Komplexes zeigt, dass Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden den Komplex stabilisieren. Diese Brücken können nur ausgebildet werden, wenn in 7-Position ein Wasserstoffbrückendonator vorhanden ist. Ist der Donor durch eine Methylengruppe vom Chinolingerüst getrennt, können keine sechssträngigen dreikernigen Komplexe mehr ausgebildet werden.

Die Synthese eines chiralen Amids mit einer Aminoalkoholfunktion und die anschließende Komplexierung mit Zink zeigen, dass auch eine funktionalisierte Seitenkette eingeführt werden kann und das erhaltene Amid ein Ligand für Zink-Komplexe ist. Die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln verhindert allerdings eine Untersuchung auf katalytische Aktivität.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse stellen neue Erkenntnis-

5. Zusammenfassung und Ausblick

se zur Synthese und supramolekularen Chemie von Amid- und Harnstoffsubstituierten 8-Hydroxychinolinderivaten dar und tragen zum Verständnis von molekularen Erkennungs- und Ordnungsprozessen bei. Die Ausbildung von dimeren 8-Hydroxychinolin-Einheiten im Festkörper ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Prozessen ein wichtiges strukturbildendes Element, das auch mit zusätzlichen Wasserstoffbrücken-Bindungsmustern kombiniert werden kann.

Auf der Basis der sechssträngigen dreikernigen Komplexe sollte es durch weitere Funktionalisierung der Seitenkette möglich sein, enantiomerenreine chirale Komplexe zu entwickeln, die katalytische Aktivität zeigen. Bedingung dafür ist unter anderem, die Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln zu erhöhen. Dies könnte durch Einführung von Alkylketten an verschiedenen Positionen erfolgen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Bemerkungen

Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 535 und Büchi B-540; die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie: Bruker DRX 500, Bruker AM 400, Bruker WM 250.

Standard für die ^1H -NMR-Spektroskopie: Signale von CHCl_3 (7.24 ppm), CD_2HOD (3.35 ppm) und DMSO-d_5 (2.49 ppm); Abkürzungen der Signalmultiplizität: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dublett), t (Triplet), pt (Pseudotriplett), q (Quartett), pq (Pseudoquartett), dq (Dublett von Quartett), qui (Quintett), pokt (Pseudooktett), m (Multipllett), br (breites Signal).

Standard für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie: CDCl_3 (77.0 ppm), CD_3OD (49.3 ppm) und DMSO-d_6 (39.7 ppm); der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome (CH_3 , CH_2 , CH , C) wurde durch DEPT-Messungen ($90^\circ/135^\circ$) bestimmt.

IR-Spektroskopie: Bruker IFS 88 FT-IR-Spektrometer.

Massenspektrometrie: Finnigan MAT 90-Massenspektrometer.

EI-MS (inklusive hochauflösender MS = HRMS): 70 eV; die relativen Intensitäten bezogen auf den Basispeak sind angegeben.

FAB⁺-MS: 3-NBA (3-Nitrobenzylalkohol) als Matrix.

ESI-MS wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) von Herrn Dr. Weis durchgeführt, als Lösungsmittel wurde Methanol verwendet.

Elementaranalysen: CHN-O-Rapid der Firma Heraeus.

UV/Vis-Spektroskopie: Perkin Elmer UV/Vis-Spektrometer Lambda 2.

Fluoreszenz-Spektroskopie: Perkin Elmer LS 50.

Röntgenstruktur-Analysen wurden inklusive Strukturberechnungen extern am Institut für Organische Chemie der Universität Münster von

6. Experimenteller Teil

Herrn Dr. Fröhlich und Frau Dr. Kataeva und am Department of Chemistry der Universität Jyväskylä (Finnland) von Frau Dr. Wegelius durchgeführt.

Chromatographie: Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden DC-Karten mit Fluoreszenzindikator (Kieselgel 60 F254) der Firma Merck (Darmstadt) verwendet. Präparative Säulenchromatographie wurde nach dem Prinzip der Flash-Chromatographie mit Kieselgel der Firma Merck (Darmstadt) „Kieselgel 60, Korngröße 30-63 μm “ durchgeführt. Die verwendeten Laufmittel sind angegeben.

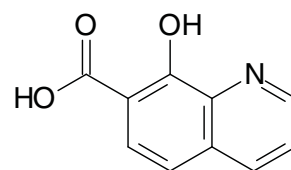
Reaktionen mit luftempfindlichen Substanzen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und bei Bedarf getrocknet.

6.2. Synthese der 8-Hydroxychinolin-Derivate

6.2.1. Synthese der Bausteine

8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1**

1.00 g Natrium (43.5 mmol) werden in 50 mL Methanol gelöst. Man fügt 5.00 g 8-Hydroxychinolin **7** (34.4 mmol) zu und rührt 15 min. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand i.V. getrocknet. Der gemörserte Feststoff wird unter CO_2 -Atmosphäre (40 bar) vier Tage lang auf 180°C erhitzt. Anschließend nimmt man die Reaktionsmischung mit Wasser auf, filtriert ungelöste Bestandteile ab und säuert das Filtrat mit konz. HCl an. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.



Ausbeute: 3.40 g blassgelber Feststoff (52%).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (DMSO- d_6): $\delta = 8.92$ (dd, $J = 4.6$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.81 (dd, $J = 8.4$ Hz, 4.6 Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H).

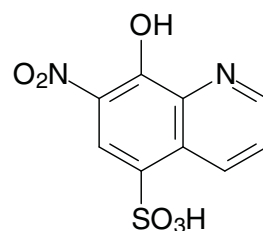
CHN-Analyse ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$):

Ber.: C 59.26, H 4.23, N 6.91,

Gef.: C 59.30, H 4.31, N 6.89.

8-Hydroxy-7-nitrochinolin-5-sulfonsäure 9

10.0 g 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-monohydrat **8** (41.1 mmol) werden in 100 mL H₂SO₄ konz. gelöst und mit Eis/Kochsalzmischung gekühlt. 3 mL HNO₃ (65%, 41.1 mmol) werden so zugegeben, dass die Temperatur unter 10°C bleibt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung auf Eis gegossen. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und i. V. getrocknet wird.



Ausbeute: 7.78 g gelber Feststoff (70%).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 9.27 (dd, *J* = 8.63 Hz, *J* = 1.55 Hz, 1H), 8.99 (dd, *J* = 4.45 Hz, *J* = 1.55 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.93 (dd, *J* = 8.63 Hz, *J* = 4.45 Hz, 1H).

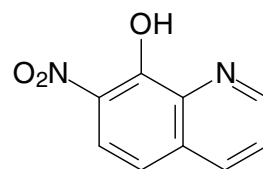
¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 152.3 (C), 147.6 (CH), 138.9 (C), 138.7 (CH), 132.0 (C), 130.5 (C), 128.1 (C), 124.8 (CH), 121.2 (CH).

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 270 (0.24%) [M⁺], 190 (100%).

HRMS (C₉H₆N₂O₆S): Ber.: 269.9947, Gef.: 269.9908.

8-Hydroxy-7-nitrochinolin 10

2.08 g 8-Hydroxy-7-nitrochinolin-5-sulfonsäure **9** (7.69 mmol) werden in einer Mischung aus 3.2 mL Wasser und 3.2 mL konz. H₂SO₄ zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird auf Eis gegossen und mit NaHCO₃ neutralisiert. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet.



Ausbeute: 1.47 g gelber Feststoff (quantitativ).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 9.05 (dd, *J* = 4.3 Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.18 (dd, *J* = 8.6 Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.6 Hz, 4.3 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 190 (100%) [M⁺].

HRMS (C₉H₆N₂O₃): Ber.: 190.0378, Gef.: 190.0364.

7-Amino-8-hydroxychinolin 3

7.14 g 8-Hydroxy-7-nitrochinolin **10** (37.5 mmol) werden in 185 mL Ethanol unter Argon mit 561 mg Pd-C (10%) zum Rückfluss erhitzt. 2.83 g

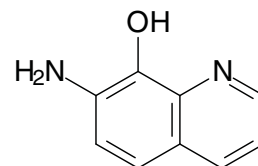
6. Experimenteller Teil

Hydrazin-Hydrat (80%) werden zugegeben. Die Mischung wird zweieinhalb Stunden zum Rückfluss erhitzt. Feste Bestandteile werden abfiltriert, das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 3.68 g brauner Feststoff (49%).

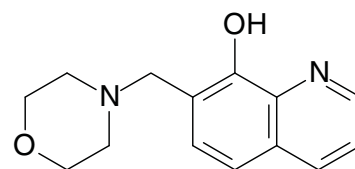
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $\delta = 8.68$ (dd, $J = 4.3$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.00 (dd, $J = 8.2$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 8.2$ Hz, 4.3 Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.12 (br, 2H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $\delta = 148.4$ (CH), 138.3 (C), 136.4 (C), 136.1 (CH), 131.7 (C), 122.4 (C), 119.3 (CH), 118.3 (CH), 117.9 (CH).



7-Morpholinomethyl-8-hydroxyquinolin 14

6.00 g 8-Hydroxyquinolin **7** (41.4 mmol), 3.6 mL Morpholin **13** (41.4 mmol) und 4.80 mL 40 %iger Formalin-Lösung **12** (70.2 mmol) werden in 70 mL Ethanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und trocknet i.V..

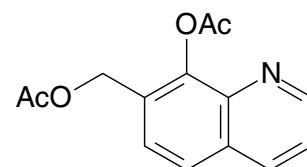


Ausbeute: 11.3 g rosafarbenes Öl (nicht gereinigt).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $\delta = 8.86$ (dd, $J = 4.2$ Hz, 1.7 Hz, 1H), 8.08 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.7 Hz, 1H), 7.38 (dd, $J = 8.3$, 4.2 Hz, 1H), 7.27 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 3.77 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 2.63 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H).

8-Acetoxy-7-acetoxymethylchinolin 15

11.3 g ungereinigtes 7-Morpholinomethyl-8-hydroxyquinolin **14** (41.4 mmol) werden in 40 mL Essigsäureanhydrid über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Man destilliert nicht umgesetztes Essigsäureanhydrid i.V. ab und nimmt den Rückstand mit CH_2Cl_2 auf. Die organische Phase wird mehrere Male mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1).

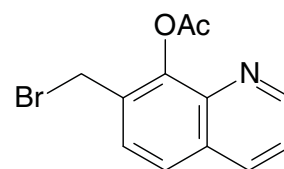


Ausbeute: 13.0 g schwach grünes Öl (88% über zwei Stufen).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.90 (dd, 4.2 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.14 (dd, J = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 8.3 Hz, 4.2 Hz, 1H), 5.30 (s, 2H), 2.53 (s, 3H), 2.10 (s, 3H).

8-Acetoxy-7-bromomethylchinolin **11**

9.43 g 8-Acetoxy-7-acetoxymethylchinolin **15** (36.4 mmol) werden in einem Gemisch aus 95 mL CH₂Cl₂ und 280 mL HBr in Eisessig (30%) drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend mit 35 mL Essigsäureanhydrid versetzt, von flüchtigen Bestandteilen befreit und mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Man wäscht die organische Phase mehrere Male mit NaHCO₃-Lösung, trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel.

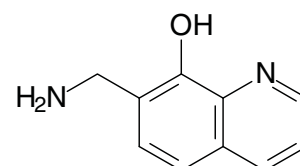


Ausbeute: 9.49 g grüner Feststoff (93%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.90 (dd, J = 4.2 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.10 (dd, J = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.40 (dd, J = 8.3 Hz, 1H), 4.64 (s, 2H), 2.58 (s, 3H).

7-Aminomethyl-8-hydroxychinolin **5**

1.40 g 7-Bromomethyl-8-hydroxychinolin **11** (4.98 mmol) und 0.987 g Phthalimidkalium **21** (5.33 mmol) werden unter Argon in 10 mL abs. DMF über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (1.69 g) wird in 20 mL konz. HBr zwei Tage zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt, wobei ein heller Feststoff (Phthalsäure) ausfällt, der abfiltriert und mit etwas Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit etwas Methanol aufgenommen. Dabei bleibt ein gelber Feststoff ungelöst, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.



Ausbeute: 1.07 g gelber Feststoff (64%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 351 °C.

6. Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 9.03$ (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 8.76 (br, 1H), 8.31 (br, 3H), 7.85 (pt, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.28 (qua, $J = 5.5$ Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 149.0$ (C), 147.0 (CH), 141.1 (C), 134.1 (C), 130.0 (CH), 129.1 (CH), 122.7 (CH), 119.5 (C), 118.4 (CH), 37.3 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2902, 1630, 1602, 1544, 1495, 1458, 1442, 1417, 1373, 1362, 1290, 1249, 1225, 1218, 1188, 1147, 1126, 1108, 1049, 993, 925, 885, 835, 783, 732.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 175$ (19%) [M+H⁺], 174 (100%) [M⁺].

HRMS (C₁₀H₁₁N₂O): Ber.: 175.0871, Gef.: 175.0878.

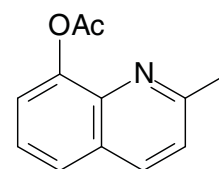
CHN-Analyse (C₁₀H₁₀N₂O·2HBr):

Ber.: C 35.74, H 3.60, N 8.33,

Gef.: C 35.74, H 3.82, N 8.04.

8-Acetoxy-2-methylchinolin 18

5.00 g 8-Hydroxy-2-methylchinolin **17** (31.5 mmol) werden über Nacht in 50 mL Essigsäureanhydrid zum Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man nicht umgesetztes Essigsäureanhydrid i.V., nimmt den Rückstand mit CH₂Cl₂ auf und wäscht mit NaHCO₃-Lösung. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

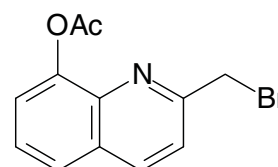


Ausbeute: 6.54 g braunes Öl (quantitativ).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 8.02$ (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.44 (dd, $J = 8.0$ Hz, 7.5 Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.72 (s, 3H), 2.51 (s, 3H).

8-Acetoxy-2-bromomethylchinolin 16

3.34 g 8-Acetoxy-2-methylchinolin **18** (16.6 mmol) und 2.95 g *N*-Bromsuccinimid **20** (16.6 mmol) werden unter Argon mit 25 mL CCl₄ und 85 mg Azobisisobutyronitril **19** über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i.V., nimmt den Rückstand mit CH₂Cl₂ auf und wäscht mit NaHCO₃-Lösung. Der



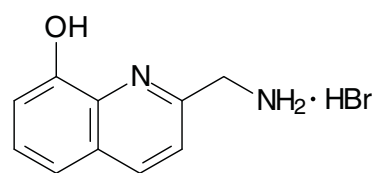
Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Hexan/Essigester 5:1).

Ausbeute: 1.82 g gelber Feststoff (38%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.98 (dd, J = 4.2 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.33 (dd, J = 8.5 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.47 (dd, J = 8.5 Hz, 4.2 Hz, 1H), 7.35 (s, 2H), 4.65 (s, 2H), 2.50 (s, 3H).

2-Aminomethyl-8-hydroxychinolin-Sesquihydrobromid **6**

1.82 g 8-Acetoxy-2-bromomethylchinolin (6.49 mmol) werden unter Argon in 10 mL abs. DMF gelöst und mit 1.29 g Phthalimidkalium **21** (6.95 mmol) versetzt. Die Mischung wird über Nacht gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand mit CH₂Cl₂ auf und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird über Nacht in 20 mL konz. HBr zum Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein weißer Feststoff (Phthalsäure) aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird mit NaOH neutralisiert, wobei ein weißer Feststoff ausfällt, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.



Ausbeute: 855 mg weißer Feststoff (45%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 218 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 8.32 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.47 (pt, 7.8 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.54 (s, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 153.9 (C), 152.0 (C), 138.9 (CH), 138.5 (C), 129.7 (C), 129.1 (CH), 121.0 (CH), 119.2 (CH), 112.8 (CH), 44.3 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3370, 3051, 1576, 1513, 1474, 1389, 1318, 1240, 1192, 1163, 1139, 1046, 917, 888, 833, 740.

MS (EI, 70 eV): m/z = 174 (100%) [M⁺]

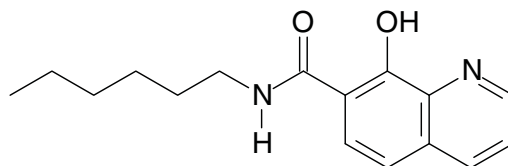
HRMS (C₁₀H₁₀N₂O): Ber.: 174.0793, Gef.: 174.0776.

CHN-Analyse (C₁₀H₁₀N₂O · 1.5HBr):

Ber.: C 40.63, H 3.92, N 9.48,

Gef.: C 40.59, H 3.69, N 9.07.

6.2.2. Amide der 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure

N-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid 24

500 mg 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** (2.64 mmol) und 470 mg Carbonyldiimidazol **22** (2.91 mmol) werden in 50 mL abs. THF unter Argon eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. 350 μ L Hexylamin **26** (267 mg, 2.64 mmol) werden in 4 mL abs. THF unter Argon gelöst und zur siedenden Mischung zugespritzt. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Ein weißer Feststoff bleibt ungelöst. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die organische Phase wird mit NH_4Cl -Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, vom Lösungsmittel befreit und i.V. getrocknet. Das Produkt kann bei Bedarf aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 604 mg hellgelber Feststoff (89%).

Schmelzpunkt: 94 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3): δ = 8.82 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 8.45 (breit, 1H), 8.12 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.45 (dd, J = 8,5 Hz, 3.8 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.52 (dt, J = 7.0 Hz, 6.3 Hz, 2H), 1.66 (qui, J = 7.0 Hz, 2H), 1.41 (breit, 2H), 1.31 (m, 4H), 0.88 (d, J = 6.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3): δ = 166.2 (C), 152.7 (C), 148.5 (CH), 138.7 (C), 136.1 (CH), 130.1 (C), 127.0 (CH), 123.2 (CH), 117.5 (CH), 113.8 (C), 40.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.0 (CH_3).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3276, 2927, 2638, 1959, 1925, 1902, 1800, 1598, 1559, 1497, 1406, 1328, 1288, 1270, 1226, 1212, 1196, 1106, 984, 931, 830, 796, 782, 744, 722, 672.

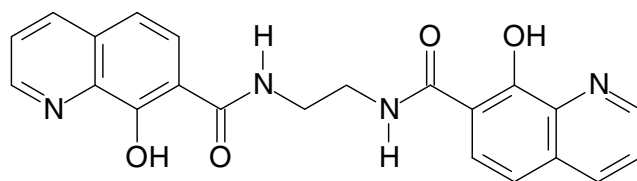
MS (EI, 70 eV): m/z = 272 (42%) [M^+], 172 (100%).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$): Ber.: 272.1525, Gef.: 272.1512.

CHN-Analyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$):

Ber.: C 70.56, H 7.40, N 10.29,

Gef.: C 70.09, H 7.51, N 10.19.

***N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-7-carboxy)-1,2-ethylendiamin 41**

500 mg 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** (2.64 mmol) und 471 mg Carbonyldiimidazol **22** (2.91 mmol) werden unter Argon in 50 mL abs. THF zum Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde gibt man 80 mg Ethylendiamin (1.32 mmol) in 5 mL abs. THF zu und erhitzt über Nacht zum Rückfluss. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt und der Rückstand mit H₂O und Methanol gewaschen.

Ausbeute: 341 mg hellbeiger Feststoff (64%).

Schmelzpunkt: > 280 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 13.20 (br, 2H), 9.06 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H), 8.90 (br, 2H), 8.34 (m, 2H), 7.97 (m, 2H), 7.63 (br, 2H), 7.41 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.62 (br, 4H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 168.7 (C), 157.1 (C), 149.1 (CH), 139.2 (C), 135.0 (CH), 130.7 (C), 125.0 (CH), 123.5 (CH), 116.8 (CH), 112.4 (C), 38.9 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3335, 3068, 2943, 2650, 1640, 1615, 1598, 1559, 1498, 1464, 1434, 1384, 1342, 1291, 1224, 1198, 1127, 1106, 1067, 941, 832, 796, 782, 747, 723, 663, 637.

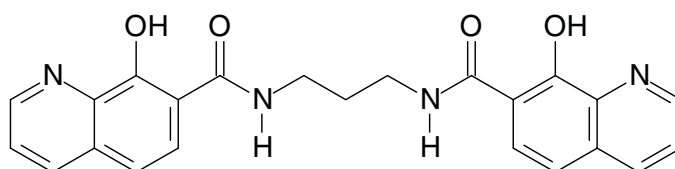
MS (EI, 70 eV): *m/z* = 402 (1.6%) [M⁺], 145 (100%)

HRMS (C₂₂H₁₈N₄O₄): Ber.: 402.1328, Gef.: 402.1305.

CHN-Analyse (C₂₂H₁₈N₄O₄·0.5H₂O):

Ber.: C 64.23, H 4.65, N 13.62,

Gef.: C 63.92, H 4.77, N 13.60.

***N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-7-carboxy)-1,3-propylendiamin 42**

200 mg 8-hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** (1.06 mmol) werden mit 189 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.17 mmol) unter Argon in 10 mL abs. CHCl₃ eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Man fügt 39 mg 1,3-Diaminopropan

6. Experimenteller Teil

(0.53 mmol) in 2 mL abs. CHCl_3 zu, erhitzt zwei Tage zum Rückfluss, wäscht mit Wasser und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 94 mg weißer Feststoff (43%).

Schmelzpunkt: 222 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 8.81$ (dd, $J = 4.3$ Hz, 1.6 Hz, 2H), 8.24 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.58 (dd, $J = 8.3$ Hz, 4.3 Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.63 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.04 (qui, 6.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 170.4$ (C), 157.6 (C), 149.9 (CH), 140.2 (C), 137.7 (CH), 132.4 (2C), 126.1 (CH), 124.6 (CH), 118.3 (CH), 38.5 (CH₂, doppelte Intensität), 30.1 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3245, 3071, 2930, 1633, 1614, 1598, 1553, 1498, 1460, 1392, 1354, 1331, 1297, 1134, 1104, 1059, 945, 916, 886, 828, 809, 784, 743.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 416$ (23%) [M⁺], 172 (100%).

HRMS (C₂₃H₂₀N₂O₄): Ber.: 416.1485, Gef.: 416.1496.

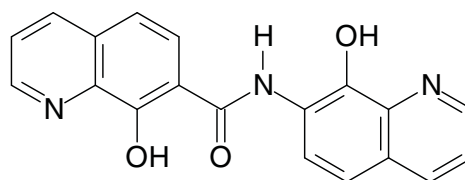
CHN-Analyse (C₂₃H₂₀N₄O₄·0.25H₂O):

Ber.: C 65.63, H 4.91, N 13.31,

Gef.: C 65.69, H 5.11, N 12.82.

(N-8-Hydroxychinolin-7-yl)-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **36**

118 mg 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** (0.624 mmol) und 111 mg Carbonyldiimidazol **22** (0.686 mmol) werden unter Argon in 10 mL abs. Dioxan zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Nach eineinhalb Stunden gibt man 100 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (0.624 mmol) in 2 mL abs. Dioxan zu. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen.



Ausbeute: 168 mg beigefarbener Feststoff (81%).

Schmelzpunkt: 262 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 8.92$ (dd, $J = 4.4$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.85 (dd, $J = 4.2$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.74 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.52 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.30 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.21 (d,

$J = 8.8$ Hz, 1H), 7.75 (dd, $J = 8.3$ Hz, 4.4 Hz, 1H), 7.47 (dd, $J = 8.1$ Hz, 4.2 Hz, 1H), 7.46 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 163.9$ (C), 155.7 (C), 148.5 (CH), 148.1 (C), 146.8 (CH), 141.3 (C), 138.2 (CH), 138.1 (C), 135.9 (CH), 131.0 (C), 128.1 (CH), 124.9 (C), 124.5 (C), 123.5 (CH), 121.6 (CH), 120.4 (CH), 117.2 (CH), 115.2 (C), 114.8 (CH).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3052, 1664, 1620, 1595, 1548, 1504, 1460, 1431, 1404, 1375, 1333, 1307, 1267, 1231, 1205, 1188, 1136, 1110, 1004, 1046, 979, 928, 895, 823, 790, 763, 738, 675.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 331$ (0.6%) [M⁺], 145 (100%)

HRMS (C₁₉H₁₃N₃O₃): Ber.: 331.0957, Gef.: 331.0965.

CHN-Analyse (C₁₉H₁₃N₃O₃·0.5H₂O):

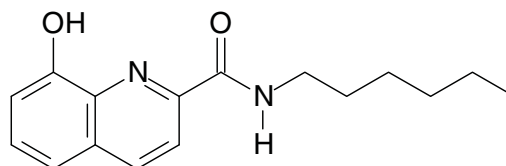
Ber.: C 67.05, H 4.14, N 12.35,

Gef.: C 67.57, H 4.22, N 12.22.

6.2.3. Amide der 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäure

N-Hexyl-8-hydroxychinolin-2-carboxamid **25**

300 mg 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäure **2** (1.59 mmol) und 284 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.75 mmol) werden in 30 mL abs. CHCl₃ unter Argon eine Stunde zum Rückfluss



erhitzt. 161 mg Hexylamin **26** (1.59 mmol) werden in 2 mL abs. CHCl₃ gelöst und zur siedenden Mischung zugespritzt. Die Mischung wird zwei Tage zum Rückfluss erhitzt, danach abgekühlt und mit Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, CH₂Cl₂).

Ausbeute: 270 mg weißer Feststoff (63%).

Schmelzpunkt: 82 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 8.48$ (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.51 (pt, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.36 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1H), 7.21 (dd, $J = 8.0$ Hz, 0.9 Hz, 1H), 3.48 (pq, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.59 (qui, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.29 (qui, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.23-1.17 (m, 4H), 0.80 (m, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 164.4$ (C), 152.4 (C), 148.1 (C), 137.8 (CH), 136.6 (C), 129.7 (CH), 129.3 (C), 119.8 (CH), 118.2 (CH), 111.3

6. Experimenteller Teil

(CH), 39.9 (CH₂), 31.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 26.7 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.0 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3285, 2954, 2928, 2857, 1651, 1587, 1545, 1504, 1468, 1392, 1359, 1331, 1304, 1231, 1192, 1163, 1089, 1048, 854, 757, 725, 645.

MS (EI, 70 eV): m/z = 272 (79%) [M⁺], 145 (100%).

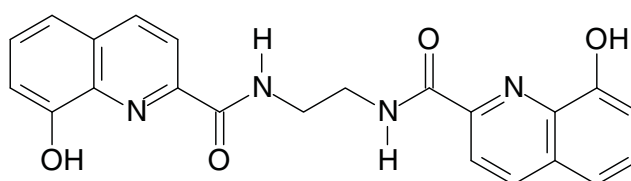
HRMS (C₁₆H₂₀N₂O₂): Ber.: 272.1525, Gef.: 272.1515.

CHN-Analyse (C₁₆H₂₀N₂O₂):

Ber.: C 70.56, H 7.40, N 10.29,

Gef.: C 70.66, H 7.40, N 10.27.

N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-2-carboxy)-1,2-ethyldiamin **43*



200 mg 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäure **2** (1.06 mmol) und 189 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.17 mmol) werden unter Argon in 20 mL abs. THF eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. 32 mg Ethyldiamin (0.53 mmol) werden in 1 mL abs. THF gelöst zugespritzt. Es fällt ein heller Feststoff aus. Man erhitzt über Nacht zum Rückfluss und entfernt anschließend das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ und Wasser gewaschen und i. V. getrocknet.

Ausbeute: 61 mg weißer Feststoff (29%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 315 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 10.08 (s, 2H), 9.91 (s, 2H), 8.50 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.55 (pt, J = 7.9 Hz, 2H), 7.47 (dd, 7.9 Hz, 0.9 Hz, 2H), 7.16 (dd, J = 7.9 Hz, 0.9 Hz, 2H), 3.63 (d, J = 2.6 Hz, 4H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 164.2 (C), 153.6 (C), 147.3 (C), 137.8 (CH), 136.4 (C), 129.5 (CH, C), 118.8 (CH), 117.5 (CH), 111.5 (CH), 38.8 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3325, 3274, 3057, 2945, 2884, 1660, 1570, 1539, 1505, 1406, 1433, 1394, 1354, 1333, 1307, 1238, 1198, 1160, 1688, 985, 935, 876, 852, 818, 768, 725, 645.

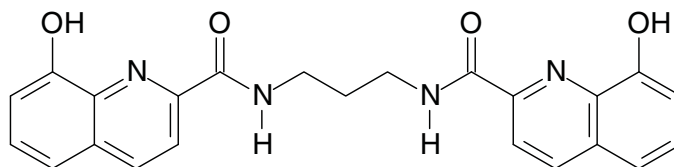
MS (EI, 70 eV): m/z = 402 (0.3%) [M⁺], 187 (49%), 43 (100%).

CHN-Analyse (C₂₂H₁₈N₄O₄·H₂O):

Ber.: C 62.85, H 4.79, N 13.33,

Gef.: C 62.64, H 4.35, N 13.10.

***N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-2-carboxy)-1,3-propylendiamin 44**



200 mg 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäure **2** (1.06 mmol) werden mit 189 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.17 mmol) in 20 mL abs. THF zum Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde spritzt man 39 mg 1,3-Diaminopropan in 1 mL THF abs. zu. Es fällt ein heller Feststoff aus, der im siedenden Lösungsmittel über Nacht wieder in Lösung geht. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet.

Ausbeute: 73 mg weißer Feststoff (33%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 298 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 8.35 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.53 (pt, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.67 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 2.09 (qui, *J* = 6.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 166.9 (C), 155.0 (C), 148.6 (C), 138.8 (CH), 138.3 (C), 131.4 (C), 130.6 (CH), 119.8 (CH), 119.0 (CH), 112.7 (CH), 38.1 (CH₂), 30.2 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3353, 3051, 2950, 2919, 2904, 1921, 1740, 1662, 1570, 1541, 1606, 1468, 1432, 1394, 1353, 1333, 1304, 1238, 1195, 1163, 1090, 987, 965, 877, 852, 817, 758, 725, 641.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 416 (100%) [M⁺].

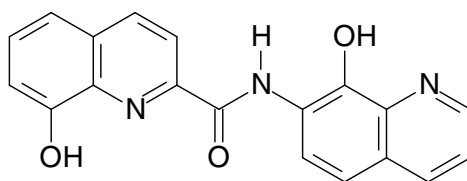
HRMS (C₂₃H₂₀N₄O₄): Ber.: 416.1484, Gef.: 416.1508.

CHN-Analyse (C₂₃H₂₀N₄O₄·0.5H₂O):

Ber.: C 64.93, H 4.98, N 13.17,

Gef.: C 64.97, H 4.74, N 12.87.

(*N*-8-Hydroxychinolin-7-yl)-8-hydroxychinolin-2-carboxamid 37



Die Synthese erfolgt analog zur Synthese von (*N*-8-Hydroxychinolin-7-yl)-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **36**.

Ausbeute: 150 mg beigefarbener Feststoff (72%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 282-284 °C.

¹*H-NMR-Spektrum* (DMSO-d₆): δ = 11.17 (s, 1H), 10.50 (s, 1H), 8.89 (dd, *J* = 4.1 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.37 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.59 (pt, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.52-7.48 (m, 2H), 7.21 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.1 Hz, 1H).

¹³*C-NMR-Spektrum* (DMSO-d₆): δ = 162.5 (C), 153.9 (C), 148.5 (CH), 147.4 (C), 145.5 (C), 138.6 (C), 138.0 (CH), 136.7 (C), 136.1 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (C), 126.3 (C), 125.3 (CH), 121.9 (C), 121.3 (CH), 118.9 (CH), 117.6 (CH), 116.9 (CH), 112.1 (CH).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3460, 3368, 3223, 1776, 1691, 1627, 1572, 1534, 1508, 1471, 1432, 1411, 1378, 1364, 1338, 1290, 1274, 1246, 1198, 1136, 1087, 971, 849, 828, 793, 760, 748.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 331 (19%) [M⁺], 143 (100%).

HRMS (C₁₉H₁₃N₃O₃): Ber.: 331.0957, Gef.: 331.0952.

CHN-Analyse (C₁₉H₁₃N₃O₃·0.5 H₂O):

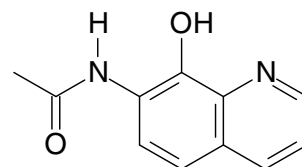
Ber.: C 67.05, H 4.14, N 12.35,

Gef.: C 67.10, H 4.06, N 12.47.

6.2.4. Amide des 7-Amino-8-hydroxychinolin

7-Acetamido-8-hydroxychinolin 27

102 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (0.638 mmol) werden in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 65 mg (0.638 mmol) Essigsäureanhydrid (0.638 mmol) versetzt. Nach einer Stunde wird die Lösung mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Durch Kristallisation aus Methanol erhält man gelbe Nadeln.



Ausbeute: 117 mg brauner Feststoff (93%).

Schmelzpunkt: 180 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.72 (dd, *J* = 3.5 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 8.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 8.11 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7.91 (br, 1 H), 7.35 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 7.34-7.32 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 168.7 (C), 148.3 (CH), 139.5 (C), 137.6 (C), 136.4 (CH), 125.1 (C), 123.6 (C), 121.4 (CH), 120.4 (CH), 118.0 (CH), 24.8 (CH₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 202 (36%) [M⁺], 160 (100%).

HRMS (C₁₁H₁₀N₂O₂): Ber.: 202.0742, Gef.: 202.0757.

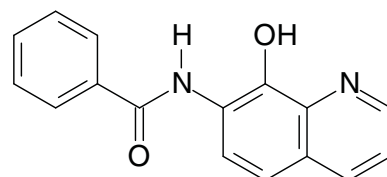
CHN-Analyse (C₁₁H₁₀N₂O₂):

Ber.: C 65.34, H 4.98, N 13.85,

Gef.: C 65.29, H 5.24, N 13.50.

N-8-hydroxychinolin-7-yl-benzoesäureamid **30**

153 mg Benzoesäure **28** (1.25 mmol) und 222 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mmol) werden unter Argon in 10 mL abs. THF eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) erhitzt man über Nacht zum Rückfluss. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Die organische Phase wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.



Ausbeute: 195 mg weißer Feststoff (63%).

Schmelzpunkt: 180 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 8.83 (dd, *J* = 4.3 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 8.27 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 8.06 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 8.02-8.04 (m, 2 H), 7.61-7.64 (m, 1 H), 7.54-7.58 (m, 2 H), 7.48 (dd, *J* = 8.3 Hz, 4.3 Hz, 1 H), 7.45 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 168.8 (C), 149.9 (CH), 145.4 (C), 140.3 (C), 137.4 (C), 135.7 (C), 133.2 (CH), 129.8 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (C), 125.0 (CH), 123.7 (CH), 122.3 (CH), 118.8 (CH).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3312, 1952, 1899, 1875, 1763, 1650, 1627, 1582, 1504, 1466, 1431, 1408, 1377, 1332, 1304, 1279, 1252, 1187, 1135, 1125, 1092, 1076, 1040, 1027, 1000, 972, 958, 940, 922, 903, 826, 791, 722, 690, 673, 658.

6. Experimenteller Teil

MS (EI, 70 eV): $m/z = 264$ (59%) [M^+], 105 (100%).

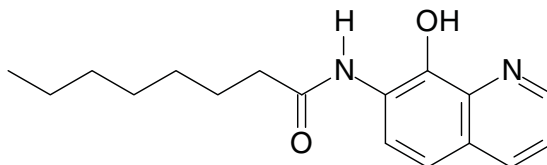
HRMS ($C_{16}H_{12}N_2O_2$): Ber.: 264.0899, Gef.: 264.0893.

CHN-Analyse ($C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.25 H_2O$):

Ber.: C 71.50, H 4.68, N 10.42,

Gef.: C 71.61, H 4.59, N 10.40.

8-hydroxychinolin-7-yl-caproylsäureamid **31**



Die Verbindung lässt sich analog zu **30** synthetisieren. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 223 mg weißer Feststoff (63%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 134-137 °C.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\delta = 8.72$ (br, 1 H), 8.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 8.13 (d, 8.1 Hz, 1 H), 7.92 (br, 1 H), 7.36 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 7.34 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 2.47 (br, 2 H), 1.78 (br, 2 H), 1.29-1.40 (m, 8 H), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 3 H).

^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\delta = 171.8$ (C), 148.2 (CH), 139.3 (C), 137.4 (C), 136.5 (CH), 125.0 (C), 123.8 (C), 121.4 (CH), 120.3 (CH), 118.0 (CH), 38.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.1 (CH_2), 25.7 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.1 (CH_3).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3306, 3050, 2950, 2935, 2917, 2869, 2850, 1941, 1918, 1897, 1661, 1630, 1583, 1535, 1506, 1468, 1430, 1409, 1376, 1357, 1332, 1290, 1280, 1253, 1224, 1191, 1134, 1111, 1094, 1066, 1044, 1032, 1002, 980, 948, 933, 891, 825, 799, 784, 766, 735, 722, 709, 684, 669.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 286$ (26%) [M^+], 160 (100%).

HRMS ($C_{17}H_{22}N_2O_2$): Ber.: 286.1681, Gef.: 286.1685.

CHN-Analyse ($C_{17}H_{22}N_2O_2$):

Ber.: C 71.30, H 7.74, N 9.78,

Gef.: C 71.13, H 7.66, N 9.75.

N-8-Hydroxychinolin-7-yl-bernsteinsäuremonoamid **49**

200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) werden in 10 mL

CH₂Cl₂ gelöst und mit 125 mg Bernsteinsäureanhydrid **48** (1.25 mmol) versetzt. Das Anhydrid geht in Lösung, ein orangefarbener Feststoff fällt aus. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 149 mg orangefarbener Feststoff (46%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 163 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 9.54

(s, 1H), 8.82 (dd, *J* = 4.1 Hz, 1.5 Hz, 1H),

8.27 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.47 (dd,

J = 8.3 Hz, 4.1 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 2.70 (t, *J* = 6.8 Hz,

2H), 2.52 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 173.9 (C), 170.6 (C), 148.4 (CH),

142.4 (C), 138.4 (C), 135.9 (CH), 125.2 (C), 123.4 (C), 123.2 (CH),

120.6 (CH), 116.8 (CH), 30.8 (CH₂), 29.0 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3325, 2659, 1682, 1638, 1603, 1562, 1512,

1429, 1403, 1361, 1308, 1293, 1252, 1154, 1140, 825, 689.

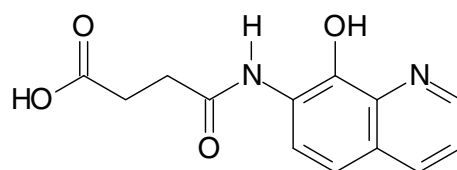
MS (EI, 70 eV): *m/z* = 260 (35%) [M⁺], 160 (100%).

HRMS (C₁₃H₁₂N₂O₄): Ber.: 260.0797, Gef.: 260.0786.

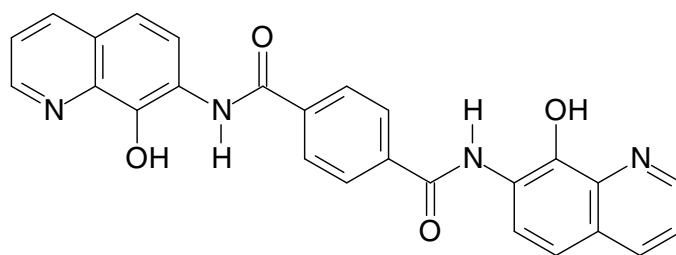
CHN-Analyse (C₁₃H₁₂N₂O₄·0.25H₂O):

Ber.: C 58.98, H 4.76, N 10.58,

Gef.: C 59.13, H 4.69, N 10.56.



Di-*N,N'*-8-hydroxychinolin-7-yl-terephthalsäurediamid **53**



Man erhitzt unter Argon 104 mg Terephthalsäure **51** (0.625 mmol) und 223 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mmol) in 20 mL abs. Dioxan zum Rückfluss. 200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) werden in 2 mL abs. Dioxan zugespritzt. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt, anschließend vom Lösungsmittel befreit und mit Wasser aufgenommen. Es bleibt ein orangebrauner Feststoff ungelöst, der abfiltriert und i. V. getrocknet wird. Das Rohprodukt wird mit Methanol ausgekocht, ungelöste Bestandteile abfiltriert und i. V. getrocknet.

6. Experimenteller Teil

Ausbeute: 200 mg orange-brauner Feststoff (71%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 294 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 10.03 (s, 2H), 8.88 (dd, *J* = 4.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.35 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.18 (s, 4H), 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 8.3 Hz, 4.2 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 164.6 (C), 148.4 (CH), 145.4 (C), 138.6 (C), 137.0 (C), 136.1 (CH), 127.8 (2 CH), 126.3 (C), 125.4 (CH), 122.3 (C), 121.2 (CH), 116.8 (CH).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3436, 3301, 3068, 1895, 1680, 1629, 1593, 1536, 1503, 1465, 1433, 1409, 1376, 1336, 1277, 1189, 1121, 1089, 1052, 1017, 962, 897, 878, 856, 827, 792, 751, 719, 672.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 450 (2%) [M⁺], 322 (100%).

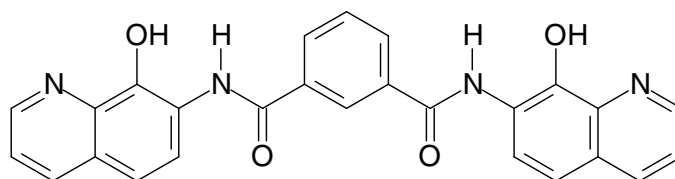
HRMS (C₂₆H₁₈N₄O₄): Ber.: 450.1328, Gef.: 450.1299.

CHN-Analyse (C₂₆H₁₈N₄O₄·0.5H₂O):

Ber.: C 67.97, H 4.17, N 12.19,

Gef.: C 68.29, H 4.01, N 12.05.

Di-*N,N'*-8-hydroxychinolin-7-yl-isophthalsäurediamid **52**



Das Isophthalsäurediamid **52** ist nach der gleichen Reaktionsführung wie **53** zugänglich. Die Reaktionszeit nach Zugabe des Amins **3** wird jedoch auf zwei Tage verlängert.

Ausbeute: 224 mg grauer Feststoff (79%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 252 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 10.04 (s, 2H), 8.87 (dd, *J* = 4.1 Hz, 1.3 Hz, 2H), 8.69 (s, 1H), 8.34 (dd, 2H), 8.23 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.72 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.54 (dd, *J* = 8.4 Hz, 4.1 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 164.9 (C), 148.4 (CH), 145.2 (C), 138.6 (C), 136.1 (CH), 134.7 (C), 130.8 (CH), 128.8 (CH), 126.9 (C), 126.3 (CH), 125.3 (CH), 122.4 (C), 121.2 (CH), 116.9 (CH).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3407, 3051, 1685, 1626, 1583, 1532, 1504, 1461, 1432, 1341, 1298, 1092, 825, 799, 729, 674.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 450$ (1.8%) [M^+], 163 (100%).

HRMS ($C_{26}H_{18}N_4O_4$): Ber.: 450.1328, Gef.: 450.1324.

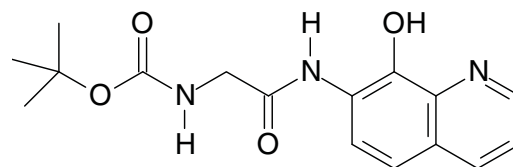
CHN-Analyse ($C_{26}H_{18}N_4O_4 \cdot 0.5 H_2O$):

Ber.: C 67.97, H 4.17, N 12.19,

Gef.: C 67.45, H 4.27, N 11.50.

7-(*N'*-Butyloxycarbonyl-*N*-glycyl)-8-hydroxychinolin **57**

219 mg Boc-Glycin **55** (1.25 mmol) und 222 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mmol) werden unter Argon mit 20 mL abs. THF versetzt und eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. 200 mg



7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) werden zugegeben. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet i.V..

Ausbeute: 358 mg weißer Feststoff (90%).

Schmelzpunkt: 201 °C.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6): $\delta = 9.34$ (s, 1 H), 8.83 (m, 1 H), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.47 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 4.2$ Hz, 1 H), 7.39 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.27 (br, 1 H), 3.81 (d, $J = 5.2$ Hz, 2 H), 1.40 (s, 9 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO- d_6): $\delta = 168.5$ (C), 156.0 (C), 148.5 (CH), 141.7 (C), 138.2 (C), 136.0 (CH), 125.1 (C), 123.3 (C), 121.7 (CH), 120.6 (CH), 117.1 (CH), 78.2 (C), 44.2 (CH_2), 28.2 (CH_3).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3399, 3348, 2982, 2923, 1684, 1629, 1597, 1584, 1528, 1513, 1464, 1436, 1424, 1405, 1373, 1337, 1293, 1275, 1251, 1187, 1162, 1090, 1052, 1031, 987, 940, 865, 831, 809, 793, 723, 669.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 317$ (26%) [M^+], 187 (100%).

HRMS ($C_{16}H_{19}N_3O_4$): Ber.: 317.1376, Gef.: 317.1371.

CHN-Analyse ($C_{16}H_{19}N_3O_4$):

Ber.: C 60.56, H 6.03, N 13.24,

Gef.: C 60.01, H 5.97, N 13.04.

7-(*N'*-Butyloxycarbonyl-*N*-valinyl)-8-hydroxychinolin **58**

271 mg Boc-Valin **56** (1.25 mmol) und 222 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mg) werden unter Argon mit 20 mL abs. THF versetzt und eine

6. Experimenteller Teil

Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) erhitzt man die Mischung über Nacht zum Rückfluss und entfernt anschließend das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit NaSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 352 mg hellbrauner Feststoff (78%).

Schmelzpunkt: 173 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.73 (s, 1 H), 8.53 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 8.45 (s, 1 H), 8.11 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.34 (m, 2 H), 5.27 (br, 1 H), 4.23 (br, 1 H), 2.35 (p, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 1.46 (s, 9 H), 1.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 170.3 (C), 156.0 (C), 148.5 (CH), 140.1 (C), 137.7 (C), 136.2 (CH), 125.3 (C), 122.7 (C), 121.3 (CH), 120.6 (CH), 117.9 (CH), 80.2 (C), 60.9 (CH), 30.9 (CH), 28.3 (CH₃, dreifache Intensität), 19.4 (CH₂), 17.7 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3321, 2966, 1890, 1693, 1667, 1632, 1583, 1506, 1472, 1433, 1409, 1366, 1330, 1280, 1251, 1171, 1136, 1115, 1093, 1060, 1045, 1023, 934, 875, 826, 792, 738, 665.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 360 (3.6%) [M+H⁺], 359 (18%) [M⁺], 187 (100%).

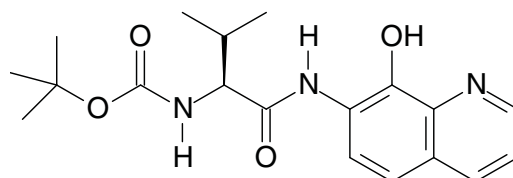
HRMS (C₁₉H₂₅N₃O₄): Ber.: 359.1845, Gef.: 359.1849.

CHN-Analyse (C₁₉H₂₅N₃O₄·0.25H₂O):

Ber.: C 62.71, H 7.06, N 11.55,

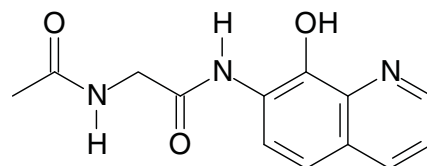
Gef.: C 62.75, H 7.13, N 11.36.

Drehwert: [α]_D = -47.8°, c=0.5 in MeOH.



7-(N'-Acetyl-N-glycyl)-8-hydroxychinolin **54**

146 mg N-Acetylglycin **59** (1.25 mmol) und 223 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mmol) werden unter Argon mit 20 mL abs. THF versetzt und eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. 200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) werden zugegeben. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet.



Ausbeute: 282 mg grauer Feststoff (87%).

Schmelzpunkt: 191 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 8.79 (dd, *J* = 4.2 Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.21 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.3 Hz, 4.2 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 4.12 (s, 2H), 2.08 (s, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 174.1 (C), 170.3 (C), 149.8 (CH), 144.0 (C), 140.0 (C), 137.2 (CH), 127.6 (C), 123.9 (CH), 123.6 (C), 122.1 (CH), 118.7 (CH), 44.3 (CH₂), 22.4 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3390, 3049, 2239, 1975, 1918, 1882, 1665, 1634, 1578, 1540, 1510, 1473, 1434, 1408, 1369, 1343, 1306, 1277, 1247, 1187, 1134, 1092, 1048, 1026, 1013, 916, 888, 834, 724, 674, 651, 609.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 259 (29%) [M⁺], 187 (100%).

HRMS (C₁₃H₁₃N₃O₃): Ber.: 259.0957, Gef.: 259.0948.

CHN-Analyse (C₁₃H₁₃N₃O₃·H₂O):

Ber.: C 56.31, H 5.45, N 15.15,

Gef.: C 56.36, H 5.59, N 14.95.

N-Glycyl-7-amino-8-hydroxychinolin-Dihydrochlorid 60

322 mg 7-(*N*²-Butyloxycarbonyl-*N*-glycyl)-8-hydroxychinolin **57** (1.01 mmol) werden in 30 mL HCl/Et₂O eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 299 mg beiger Feststoff (quantitativ).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 290 °C.

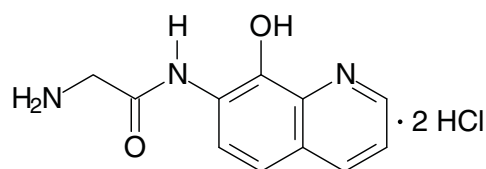
¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 11.03 (br, 1H), 9.03 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 8.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.44 (br, 3H), 8.26 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.87 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.96 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 165.8 (C), 145.7 (CH), 143.5 (C), 139.1 (C), 132.3 (C), 126.5 (CH), 126.2 (C), 124.8 (CH), 121.2 (CH), 119.0 (CH), 41.0 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2934, 1932, 1664, 1605, 1547, 1489, 1431, 1378, 1336, 1238, 1220, 1190, 1148, 1104, 1052, 985, 937, 888, 836, 773, 705, 653.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 217 (27%) [M⁺], 187 (100%)

HRMS (C₁₁H₁₁N₃O₂): Ber.: 217.0851, Gef.: 217.0859.



6. Experimenteller Teil

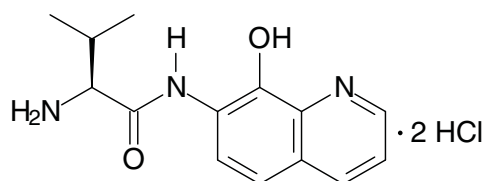
CHN-Analyse (C₁₁H₁₁N₃O₂·2HCl):

Ber.: C 45.54, H 4.52, N 14.48,

Gef.: C 45.29, H 4.65, N 13.81.

***N*-Valinyl-7-amino-8-hydroxychinolin-Dihydrochlorid 61**

300 mg 7-(*N*²-Butyloxycarbonyl-*N*-valinyl)-8-hydroxychinolin **58** (0.835 mmol) werden in 15 mL HCl/Et₂O gerührt. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i.V. getrocknet.



Ausbeute: 310 mg brauner Feststoff (quantitativ).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 247 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 9.16 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.2 Hz, 1H), 9.12 (dd, *J* = 5.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.08 (dd, *J* = 8.3 Hz, 5.4 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 4.30 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 2.50-2.45 (m, 1H), 1.22 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.18 (d, 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 170.8 (C), 148.1 (CH), 145.4 (CH), 139.4 (C), 132.6 (C), 129.5 (C), 128.8 (C), 127.3 (CH), 122.9 (CH), 121.8 (CH), 60.1 (CH), 31.9 (CH), 19.1 (CH₃), 17.8 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2965, 1991, 1668, 1601, 1546, 1425, 1378, 1296, 1214, 1148, 1103, 1054, 911, 883, 832, 770.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 259 (29%) [M⁺], 187 (100%), 160 (94%)

HRMS (C₁₄H₁₇N₃O₂): Ber.: 259.1321, Gef.: 259.1325.

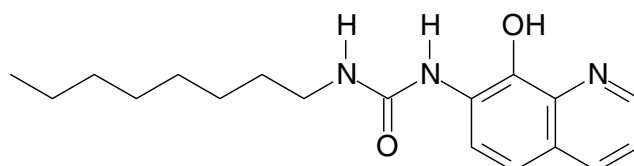
CHN-Analyse (C₁₄H₁₇N₃O₂·2HCl·H₂O):

Ber.: C 48.00, H 6.04, N 12.00,

Gef.: C 47.93, H 6.18, N 11.79.

6.2.5. Harnstoffe des 7-Amino-8-hydroxychinolin

***N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-*N*'-octyl-harnstoff 66**



200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) werden unter Argon in 10 mL abs. CHCl₃ gelöst und mit 220 μL Octylisocyanat **62** (194 mg,

1.25 mmol) versetzt. Man erhitzt die Mischung über Nacht. Es fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und i. V. getrocknet wird.

Ausbeute: 147 mg weißer Feststoff (37%).

Schmelzpunkt: 183-190 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 10.05 (br, 1H), 8.77 (dd, *J* = 4.1 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.45 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 8.21 (s, 1H), 8.20 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J* = 8.1 Hz, 4.1 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.96 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H), 3.09 (dt, *J* = 6.7 Hz, *J* = 5.6 Hz, 2H), 1.41 (qui, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.27-1.25 (m, 10H), 0.84 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 155.3 (C), 148.2 (CH), 138.8 (C), 137.9 (C), 135.8 (CH), 126.3 (C), 123.3 (C), 120.3 (CH), 119.3 (CH), 117.1 (CH), 39.0 (CH₂), 31.3 (CH₂), 29.7 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.7 (CH₂), 26.4 (CH₂), 22.1 (CH₂), 14.0 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3339, 2959, 2854, 1941, 1689, 1639, 1587, 1555, 1504, 1479, 1464, 1435, 1408, 1373, 1331, 1273, 1233, 1203, 1184, 1140, 1120, 1089, 1052, 943, 888, 825, 790, 771, 751, 723, 707, 675.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 315 (6%) [M⁺], 160 [100%].

HRMS (C₁₈H₂₅N₃O₂): Ber.: 315.1947, Gef.: 315.1953.

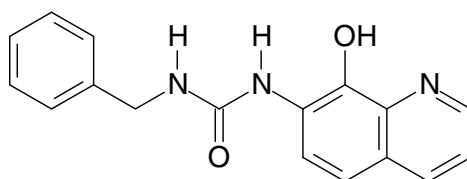
CHN-Analyse (C₁₈H₂₅N₃O₂):

Ber.: C 68.54, H 7.99, N 13.32,

Gef.: C 68.22, H 7.80, N 12.83.

Die weiteren unsymmetrischen Harnstoffe erhält man aus den entsprechenden Isocyanaten nach der gleichen Vorgehensweise.

N-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-N'-benzyl-harnstoff 67



Ausbeute: 200 mg weißer Feststoff (55%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 212-214 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 10.06 (br, 1 H), 8.78 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 8.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 8.38 (s, 1 H), 8.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.45 (pt, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 7.30-7.38 (m, 6 H), 7.25 (m, 1 H), 4.33 (d, *J* = 5.5 Hz, 2 H).

6. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (DMSO- d_6): $\delta = 155.4$ (C), 148.2 (CH), 140.2 (C), 139.0 (C), 137.9 (C), 136.0 (CH), 128.4 (CH, doppelte Intensität), 127.1 (CH, doppelte Intensität), 126.8 (CH), 126.1 (C), 123.5 (C), 120.4 (CH), 119.4 (CH), 117.2 (CH), 42.8 (CH_2).

$IR\text{-Spektrum}$ (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3318, 1731, 1639, 1588, 1556, 1506, 1469, 1433, 1408, 1378, 1335, 1277, 1232, 1191, 1134, 1091, 969, 822, 786, 749, 703, 664.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 293$ (14%) [M^+], 160 (100%).

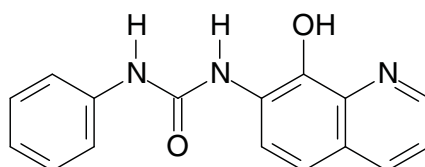
$HRMS$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$): Ber.: 293.1164, Gef.: 293.1170.

$CHN\text{-Analyse}$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$):

Ber.: C 68.56, H 5.25, N 14.11,

Gef.: C 68.28, H 5.09, N 13.77.

***N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-*N'*-phenyl-harnstoff 68**



Ausbeute: 305 mg weißer Feststoff (87%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 370 °C.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (DMSO- d_6): $\delta = 10.2$ (br, 1 H), 9.44 (s, 1 H), 8.81 (dd, $J = 4.2$ Hz, 1.6 Hz, 1 H), 8.56 (s, 1 H), 8.51 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.25 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.6 Hz, 1 H), 7.47 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.41 (dd, $J = 8.3$ Hz, 4.2 Hz, 1 H), 7.40 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 7.28 (pt, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 6.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (DMSO- d_6): $\delta = 152.5$ (C), 148.4 (CH), 139.8 (C), 139.6 (C), 137.9 (C), 136.0 (CH), 128.8 (2 CH), 125.4 (C), 123.8 (C), 121.8 (CH), 120.2 (CH), 119.7 (CH), 118.0 (2 CH), 117.3 (CH).

$IR\text{-Spektrum}$ (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3313, 3033, 1937, 1880, 1646, 1632, 1597, 1557, 1507, 1499, 1473, 1447, 1434, 1409, 1378, 1333, 1297, 1280, 1254, 1225, 1190, 1159, 1135, 1095, 1050, 960, 902, 889, 786, 753, 742, 712, 694, 665.

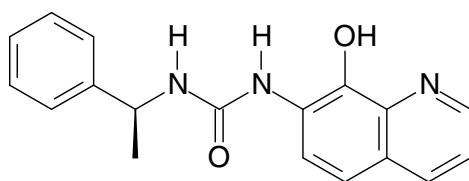
MS (EI, 70 eV): $m/z = 279$ (28%) [M^+], 160 [100%].

$HRMS$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$): Ber.: 279.1008, Gef.: 279.0996.

$CHN\text{-Analyse}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$):

Ber.: C 67.71, H 4.79, N 14.81,

Gef.: C 68.00, H 4.72, N 14.79.

N-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-N'-(S)-1-phenylethyl-harnstoff 69

Ausbeute: 290 mg hellgelber Feststoff (76%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 350 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 8.74 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H), 8.16 (d, 8.7 Hz, 2 H), 7.90 (s, 1H), 7.31-7.39 (m, 7 H), 7.23 (pt, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 4.93-4.97 (m, 1 H), 1.49 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 157.5 (C), 149.7 (CH), 146.1 (C), 141.3 (C), 139.8 (C), 137.2 (CH), 129.6 (CH, doppelte Intensität), 128.0 (CH), 126.9 (CH, doppelte Intensität), 126.1 (C), 126.0 (C), 122.4 (CH), 120.9 (CH), 118.7 (CH), 50.8 (CH), 23.5 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3337, 3291, 3030, 2974, 1947, 1645, 1622, 1587, 1553, 1505, 1465, 1431, 1408, 1374, 1348, 1268, 1233, 1210, 1186, 1137, 1090, 952, 825, 789, 753, 701, 672.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 307 (6%) [M⁺], 160 [100%].

HRMS (C₁₈H₁₇N₃O₂): Ber.: 307.1321, Gef.: 307.1331.

CHN-Analyse (C₁₈H₁₇N₃O₂·0.25H₂O):

Ber.: C 69.33, H 5.66, N 13.47,

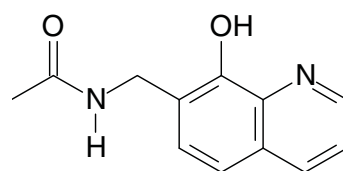
Gef.: C 69.45, H 5.59, N 13.20.

Drehwert: [α]_D = +27.6°, c=0.5 in Dioxan.

6.2.6. Derivate des 7-Aminomethyl-8-hydroxychinolins**7-Acetamidomethyl-8-hydroxychinolin 35**

200 mg (0.595 mmol) 7-Aminomethyl-8-hydroxychinolin-dihydrobromid **5** und 81 mg Imidazol **23** (1.19 mmol) werden unter Argon in 8 mL Dioxan abs. zum Rückfluss erhitzt.

66 mg *N*-Acylimidazol **33** (0.595 mmol) werden in 2 mL Dioxan abs. gelöst zugegeben. Die Mischung wird über Nacht refluxiert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung gewaschen.



Ausbeute: 96 mg brauner Feststoff (74%).

6. Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 180 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.76 (dd, *J* = 4.2 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.12 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 8.3 Hz, 4.2 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.30 (br, 1H), 4.65 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.00 (s, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 170.1 (C), 150.0 (C), 148.2 (CH), 138.1 (C), 136.1 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (C), 121.7 (CH), 119.9 (C), 117.8 (CH), 39.0 (CH₂), 23.3 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3277, 1646, 1560, 1505, 1474, 1409, 1382, 1292, 1247, 941, 798, 750, 715, 670.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 216 (25%) [M⁺], 173 (100%).

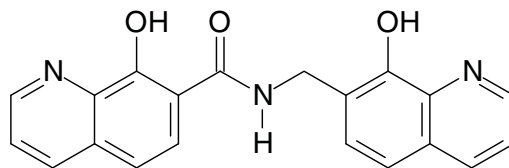
HRMS (C₁₂H₁₂N₂O₂): Ber.: 216.0899, Gef.: 216.0905.

CHN-Analyse (C₁₂H₁₂N₂O₂):

Ber.: C 66.65, H 5.59, N 12.96,

Gef.: C 66.41, H 5.58, N 12.47.

***N*-8-Hydroxychinolin-7-methyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid 38**



100 mg 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure **1** (0.529 mmol) und 94 mg Carbonyldiimidazol **22** (0.582 mmol) werden unter Argon in 10 mL abs. Dioxan zum Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde werden 178 mg 7-Aminomethyl-8-hydroxychinolin-Dihydrobromid **5** (0.529 mmol) zugegeben. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel, wäscht den Rückstand mit NaHCO₃-Lösung und trocknet i.V..

Ausbeute: 156 mg orangener Feststoff (85%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 116 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 9.93 (br, 1H), 8.84 (dd, *J* = 4.1 Hz, 1.4 Hz, 1H), 8.82 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 9.0 Hz, 1.4 Hz, 1H), 8.27 (dd, *J* = 9.0 Hz, 1.4 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 8.2 Hz, 4.1 Hz, 1H), 7.54-7.50 (m, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.24 (d, 8.7 Hz, 1H), 4.77 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 168.2 (C), 158.9 (C), 150.3 (C), 148.3 (2CH), 140.4 (C), 138.1 (C), 136.0 (2CH), 130.9 (C), 127.7 (CH),

127.6 (C), 126.1 (CH), 123.1 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (C), 117.2 (CH), 114.7 (CH), 112.8 (C), 37.8 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3276, 2927, 2638, 1959, 1925, 1902, 1637, 1597, 1557, 1505, 1464, 1403, 1378, 1292, 1246, 1097, 825.

MS (EI, 70 eV): m/z = 345 (29%) [M⁺], 173 (100%).

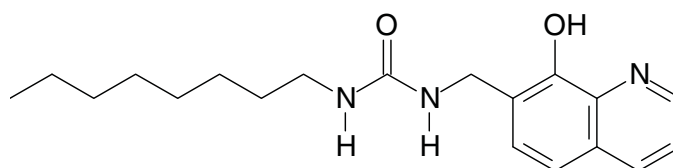
HRMS (C₂₀H₁₅N₃O₃): Ber.: 345.1113, Gef.: 345.1108.

CHN-Analyse (C₂₀H₁₅N₃O₃·2H₂O):

Ber.: C 62.99, H 5.02, N 11.02,

Gef.: C 62.42, H 4.42, N 10.09.

***N*-Oktyl-*N'*-8-hydroxychinolin-7-methylharnstoff 71**



200 mg 7-Aminomethyl-8-hydroxychinolin **5** (1.15 mmol) werden in 10 mL abs. CHCl₃ unter Argon mit 203 μ L Oktylisocyanat **62** (178 mg, 1.15 mmol) versetzt. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Man wäscht den Rückstand mit Diethylether und trocknet i.V..

Ausbeute: 216 mg brauner Feststoff (57%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 165 °C.

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 9.99 (br, 1H), 8.83 (dd, J = 4.1 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.28 (dd, J = 8.3 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.50 (dd, J = 8.3 Hz, 4.1 Hz, 1H), 7.41 (d, 8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.28 (t, J = 5.8 Hz, 1H), 6.00 (t, J = 5.8 Hz, 1H), 4.35 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 2.98 (dt, J = 6.4 Hz, 5.8 Hz, 2H), 1.34 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 1.26-1.23 (m, 10H), 0.85-0.82 (m, 3H).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3327, 2926, 2854, 1717, 1625, 1586, 1508, 1468, 1436, 1405, 1378, 1332, 1284, 1245, 1187, 1097, 827, 793, 654.

MS (EI, 70 eV): m/z = 329 (18%) [M⁺], 200 (52%), 174 (100%).

HRMS (C₁₉H₂₇N₃O₂): Ber.: 329.2103, Gef.: 329.2109.

CHN-Analyse (C₁₉H₂₇N₃O₂·0.66 H₂O):

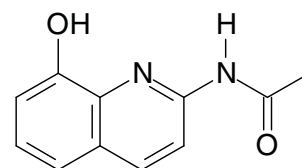
Ber.: C 66.83, H 8.36, N 12.31,

Gef.: C 66.88, H 8.09, N 11.99.

6.2.7. Amide des 2-Amino-8-hydroxychinolins

2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32**

200 mg 2-Amino-8-hydroxychinolin **4** (1.25 mmol) werden mit 137 mg (1.25 mmol) 1-Acetylimidazol **33** unter Argon in 10 mL abs. THF über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand mit CH_2Cl_2 auf und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.



Ausbeute: 226 mg weißer Feststoff (89%).

Schmelzpunkt: 189 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 8.19$ (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.26-7.31 (m, 2H), 7.05 (dd, $J = 6.9$ Hz, 1.9 Hz, 1H), 2.22 (s, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 172.2$ (C), 153.0 (C), 151.1 (C), 139.4 (CH), 138.0 (C), 128.0 (C), 126.9 (CH), 118.0 (CH), 115.8 (CH), 112.4 (CH), 24.2 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3422, 3333, 3238, 3124, 3080, 3059, 1985, 1920, 1841, 1764, 1704, 1598, 1544, 1508, 1437, 1398, 1374, 1357, 1329, 1296, 1266, 1245, 1228, 1202, 1168, 1135, 962, 863, 851, 764, 733, 724, 696.

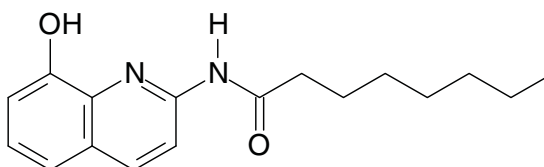
MS (EI, 70 eV): $m/z = 202$ (56%) [M⁺], 160 (100%).

HRMS (C₁₁H₁₀N₂O₂): Ber.: 202.0742, Gef.: 202.0729.

CHN-Analyse (C₁₁H₁₀N₂O₂):

Ber.: C 65.34, H 4.98, N 13.85,

Gef.: C 65.13, H 4.98, N 13.72.

N-(8-Hydroxychinolin-2-yl)-caproylsäureamid **34**

160 mg Caproylsäure **29** (1.25 mmol) werden mit 221 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mmol) unter Argon in 20 mL abs. THF eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 200 mg 2-Amino-8-hydroxychinolin **4** (1.25 mmol) erhitzt man über Nacht zum Rückfluss. Das Lösungsmittel

wird entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und i.V. getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Hexan/Essigester).

Ausbeute: 145 mg schwach gelber Feststoff (38%).

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 8.23$ (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.19 (d, 8.9 Hz, 1H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.05 (dd, $J = 5.6$ Hz, 3.2 Hz, 1H), 2.48 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (qui, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.42-1.30 (m, 8H), 0.90 (t, 7.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 173.8$ (C), 151.6 (C), 149.8 (C), 138.1 (CH), 136.7 (C), 126.7 (C), 125.5 (CH), 117.6 (CH), 114.5 (CH), 111.0 (CH), 36.7 (CH₂), 31.5 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.8 (CH₂), 25.2 (CH₂), 22.3 (CH₂), 13.0 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435, 3343, 2921, 2849, 1822, 1699, 1606, 1589, 1543, 1513, 1451, 1440, 1422, 1332, 1295, 1267, 1234, 1195, 1176, 1160, 1137, 1081, 850, 748, 728, 681.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 286$ (38%) [M⁺], 160 (100%).

HRMS (C₁₇H₂₂N₂O₂): Ber.: 286.1681, Gef.: 286.1672.

CHN-Analyse (C₁₇H₂₂N₂O₂·0.5 H₂O):

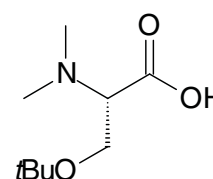
Ber.: C 69.13, H 7.84, N 9.48,

Gef.: C 69.18, H 7.40, N 9.09.

6.2.8. 8-Hydroxychinolin-Derivate mit zusätzlich funktionalisierten Seitenketten

N,N-Dimethyl-*O*-*t*-butylserin **109**

500 mg *N*-Methyl-*O*-*t*-butylserin **110** (2.85 mmol) werden zu einer Suspension von 250 mg Pd/C (5%) in 10 mL Wasser unter H₂-Atmosphäre in 15 mL Wasser gelöst gegeben. 1.5 mL Formalin **12** (40%) werden zugefügt. Die Mischung wird über Nacht unter H₂-Atmosphäre (Normaldruck) gerührt. Der Katalysator wird abgetrennt, das Wasser durch Gefriertrocknung entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt, ungelöste Bestandteile entfernt und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit.



Ausbeute: 545 mg weißer Feststoff (84%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 185 °C.

6. Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 4.00$ (dd, $J = 11.1$ Hz, 3.5 Hz, 1H), 3.93 (dd, $J = 11.1$ Hz, 6.2 Hz, 1H), 3.73 (dd, $J = 6.2$ Hz, 3.5 Hz, 1H), 2.98 (s, 6H), 1.29 (s, 9H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 170.5$ (C), 75.2 (C), 71.2 (CH), 59.8 (CH₂), 42.5 (2 CH₃), 27.6 (3 CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3048, 2975, 2882, 2616, 2466, 1628, 1527, 1479, 1445, 1392, 1364, 1359, 1332, 1235, 1194, 1177, 1135, 1095, 1061, 1026, 1004, 957, 931, 873, 777, 747, 697.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 379$ [2 M + H⁺], 212 [M + Na⁺], 190 [M + H⁺].

HRMS (C₉H₂₀NO₃): Ber.: 190.1443, Gef.: 190.1419.

CHN-Analyse (C₉H₁₉NO₃):

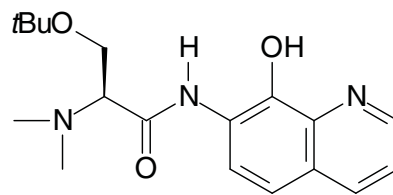
Ber.: C 57.12, H 10.12, N 7.40,

Gef.: C 56.65, H 9.80, N 7.40.

Drehwert: $[\alpha]_D = -4.2^\circ$, $c=0.5$ in MeOH.

7-(*N,N*-Dimethyl-*O*-*t*-butylserinyl)-8-hydroxychinolin 111

236 mg *N,N*-Dimethyl-*O*-*t*-butylserin **109** (1.25 mmol) und 222 mg Carbonyldiimidazol **22** (1.37 mmol) werden in 20 mL abs. THF unter Argon eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. 200 mg 7-Amino-8-hydroxychinolin **3** (1.25 mmol) werden zugegeben. Man erhitzt über Nacht zum Rückfluss und entfernt anschließend das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit NaSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.



Ausbeute: 327 mg beiger Feststoff (79%).

Schmelzpunkt: 104-107 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 9.87$ (s, 1H), 8.75 (dd, $J = 4.2, 1.2$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J = 8.9$, 1H), 8.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 8.2, 4.2$ Hz, 1H), 3.95 (dd, $J = 9.9, 4.0$ Hz, 1H), 3.77 (dd, 9.9, 5.9 Hz, 1H), 3.25 (dd, $J = 5.9, 4.0$ Hz, 1H), 2.53 (s, 6H), 1.22 (s, 9H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 170.8$ (C), 148.4 (CH), 140.0 (C), 137.9 (C), 136.0 (CH), 125.0 (C), 122.8 (C), 121.3 (CH), 120.4 (CH), 117.7 (CH), 73.4 (C), 70.1 (CH), 59.8 (CH₂), 42.9 (2 CH₃), 27.4 (3 CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3260, 2973, 2933, 2877, 2841, 1683, 1625, 1593, 1524, 1507, 1464, 1433, 1407, 1363, 1333, 1270, 1250, 1200, 1181, 1089, 1071, 895, 790.

MS (EI, 70 eV): m/z = 331 (12%) [M⁺], 144 (100%).

HRMS (C₁₈H₂₅N₃O₃): Ber.: 331.1896, Gef.: 331.1901..

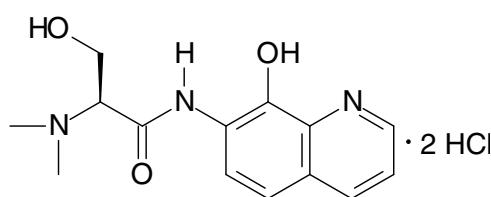
CHN-Analyse (C₁₈H₂₅N₃O₃·0.5 H₂O):

Ber.: C 63.51, H 7.70, N 12.34,

Gef.: C 63.70, H 7.37, N 11.97.

7-(*N,N*-Dimethyl-serinyl)-8-hydroxychinolin-dihydrochlorid **112**

320 mg 7-(*N,N*-Dimethyl-*O*-*t*-butylserinyl)-8-hydroxychinolin **111** (0.966 mmol) werden in 8 mL HCl in Diethylether vier Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 338 mg gelber Feststoff (quantitativ).

Schmelzpunkt: 215 °C.

¹H-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 9.16 (dd, J = 8.3 Hz, 1.2 Hz, 1H), 9.11 (dd, J = 5.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.08 (dd, J = 8.3 Hz, 5.4 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 4.51 (t, J = 3.7 Hz, 1H), 4.36-4.28 (m, 2H), 3.10 (s, 6H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): δ = 167.9 (C), 148.1 (CH), 145.3 (CH), 139.8 (C), 132.5 (C), 129.5 (C), 129.1 (C), 128.1 (CH), 122.8 (CH), 121.6 (CH)

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 29.76, 1699, 1630, 1610, 1533, 1486, 1467, 1423, 1295, 1214, 1147, 1073, 999, 881, 831, 772.

MS (EI, 70 eV): m/z = 275 (4%) [M⁺], 88 (100%).

HRMS (C₁₄H₁₇N₃O₃): Ber.: 275.1270, Gef.: 275.1265.

CHN-Analyse (C₁₄H₁₇N₃O₃·2HCl·H₂O):

Ber.: C 45.91, H 5.78, N 11.47,

Gef.: C 45.92, H 6.00, N 11.13.

S-2-*t*-Butyloxycarbonylamino-1-*p*-toluolsulfonyloxypropan **96**

750 mg Toluolsulfonylchlorid (3.69 mmol) werden unter Argon in 5.3 mL abs. Pyridin gelöst und langsam unter Eiskühlung zu einer Lösung von 500 mg Boc-*L*-Alaninol **94** in 8.9 mL abs. Pyridin unter Argon getropft.

6. Experimenteller Teil

Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei man sie auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Man versetzt die Mischung mit 10%iger HCl, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL EtOAc. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 150 mL NaHCO₃-Lösung und ein Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet die organische Phase über NaSO₄ und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 602 mg gelber Feststoff (64%).

Schmelzpunkt: 76 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.77 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.61 (br, 1H), 3.94-3.91 (m, 3H), 2.44 (s, 3H), 1.39 (s, 9H), 1.14 (d, J = 6.8, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 154.9 (C), 145.0 (C), 132.6 (CH), 129.9 (CH, doppelte Intensität), 127.9 (CH, doppelte Intensität), 79.7 (C), 72.5 (CH₂), 45.2 (CH), 28.3 (CH₃, dreifache Intensität), 21.6 (CH₃), 17.2 (CH₃):

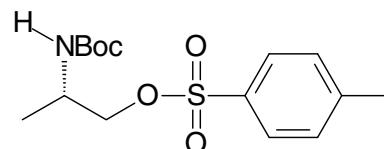
IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427, 3006, 2983, 1726, 1501, 1458, 1349, 1163, 1080, 966, 886, 851, 838, 821, 674.

MS (EI, 70 eV): m/z = 329 (0.3%) [M⁺].

CHN-Analyse (C₁₅H₂₃NO₅S):

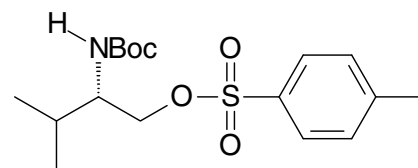
Ber.: C 54.69, H 7.04, N 4.25,

Gef.: C 54.40, H 6.92, N 4.32.



S-2-*t*-Butyloxycarbonylamino-4-methyl-1-*p*-toluolsulfonyloxypropan 97

Die Reaktion wird analog zu **96** mit 1.28 g Toluolsulfonylchlorid und 1 mL Boc-*L*-Leucinol **95** in insgesamt 20 mL abs. Pyridin durchgeführt.



Ausbeute: 1.11 g gelbes Öl (68%).

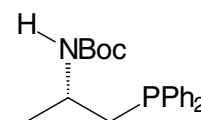
¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.77 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.51 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 4.06 (dd, J = 9.7 Hz, 3.1 Hz, 1H), 3.94 (dd, J = 9.7 Hz, 3.1 Hz, 1H), 3.82 (br, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.56-1.51 (m, 2H), 1.40 (s, 9H), 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 3H).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3390, 2959, 1714, 1589, 1517, 1457, 1367, 1308, 1247, 1212, 1180, 1120, 1098, 1080, 1048, 1020, 975, 923, 837, 815,

792, 706, 669.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 371$ (0.15%) $[M^+]$.**S-2-*t*-Butoxycarbonylamino-1-diphenylphosphan 98**

600 mg *S*-2-*t*-Butyloxycarbonylamino-1-*p*-toluolsulfonyloxypropan **96** (1.82 mmol) werden unter Argon in 8 mL abs. THF gelöst. Bei 0°C werden 5.4 mL einer 0.5 molaren Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF langsam zuge tropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei man sie auf Raumtemperatur aufwärmen lässt. Man entfernt das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand mit CH_2Cl_2 auf. Ungelöste Bestandteile werden abgetrennt, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2).



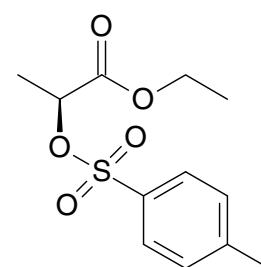
Ausbeute: 250 mg gelbes Öl (40%).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $\delta = 7.84\text{-}7.79$ (m, 2H), $7.72\text{-}7.67$ (m, 2H), $7.52\text{-}7.41$ (m, 6H), 4.89 (br, 1H), 4.00 (dd, $J = 13.6$ Hz, 6.9 Hz, 1H), $2.74\text{-}2.68$ (m, 1H), $2.49\text{-}2.44$ (dd, $J = 12.5$ Hz, 1H), 1.36 (s, 9H), 1.27 (d, 6.9 Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $\delta = 154.9$ (C), 132.9 (C), 132.7 (CH), 131.8 (CH), 130.8 (CH), 130.4 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 79.2 (C), 43.5 (CH), 35.5 (CH_2), 28.3 (CH_3), 22.1 (CH_3).

2-(*R*)-Toluolsulfoxypropansäureethylester 100

2.00 g *R*-Milchsäureethylester **99** (16.9 mmol) werden unter Argon in 20 mL abs. Pyridin gelöst und im Eisbad mit 3.23 g Toluolsulfonylchlorid (16.9 mmol) versetzt. Man lässt die Mischung über Nacht rühren und dabei auf Raumtemperatur aufwärmen. Die Mischung wird mit 10 mL konz. Salzsäure und 40 mL Wasser versetzt und vier Mal mit insgesamt 200 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit einer Mischung von 10 mL konz. Salzsäure und 40 mL Wasser, anschließend noch zwei Mal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 2:1) gereinigt.



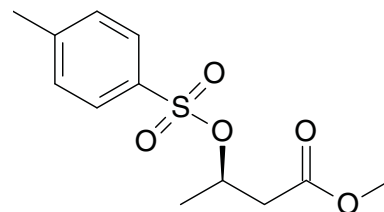
6. Experimenteller Teil

Ausbeute: 3.04 g farbloses Öl (66%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.82 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.92 (q, J = 7.02 Hz, 1H), 4.11 (q, J = 7.02 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.51 (d, J = 7.02 Hz, 2H), 1.25 (t, J = 7.02 Hz, 3H).

3-(*R*)-Toluolsulfoxybutansäuremethylester 105

3.09 g 3-(*R*)-Hydroxybuttersäuremethylester (26.1 mmol) werden unter Argon in 30 mL abs. Pyridin gelöst und im Eisbad mit 4.98 g Toluolsulfonylchlorid (26.1 mmol) versetzt. Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur aufwärmt. Man versetzt die Mischung mit 66 mL halbkonzentrierter Salzsäure und extrahiert mehrere Male mit CH₂Cl₂. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

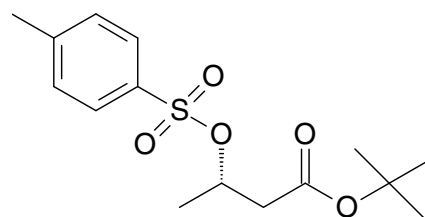


Ausbeute: 5.80 g farbloses Öl (82%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.77 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 5.01-4.89 (m, 1H), 3.57 (s, 3H), 2.72 (dd, J = 15.9 Hz, 6.41 Hz, 1H), 2.50 (dd, 15.9 Hz, 6.7 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.33 (d, J = 6.41 Hz, 3H).

3-(*S*)-Toluolsulfoxybutansäure-*t*-butylester 106

Die Verbindung **106** wird nach der gleichen Methode wie **105** aus 925 mg 3-(*S*)-Hydroxybuttersäure-*t*-butylester (5.77 mmol) synthetisiert. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 5:1) gereinigt.

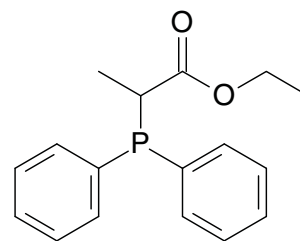


Ausbeute: 985 mg farbloses Öl (57%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.78 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 5.01-4.88 (m, 1H), 2.63 (dd, J = 15.7 Hz, 6.1 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.40 (dd, J = 15.7 Hz, 7.3 Hz, 1H), 1.38 (s, 9H), 1.30 (d, J = 6.4 Hz, 3H).

2-Diphenylphosphanpropansäureethylester 101

1.70 g 2-(*R*)-Toluolsulfoxypropansäureethylester **100** (6.25 mmol) werden unter Argon in 12.5 mL abs. DMF gelöst. 12.5 mL einer 0.5 molaren Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF (6.25 mmol) werden unter Eiskühlung zugetropft. Die Mischung wird zunächst gelartig, dann fällt ein weißer Feststoff aus. Man entfernt das Eisbad und rührt über Nacht. Das Volumen wird bei vermindertem Druck reduziert, der Rückstand mehrere Male nach Zugabe von 50 mL 3.5 molarer Salzsäure mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 1:1).

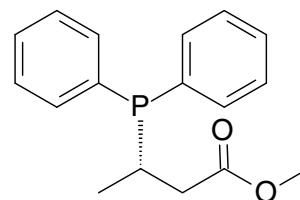


Ausbeute: 1.02 g weißer Feststoff (57%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.90-7.78 (m, 4H), 7.58-7.44 (m, 6H), 3.96-3.84 (m, 2H), 3.58 (dq, *J* = 14.0 Hz, 7.2 Hz, 1H), 1.46 (dd, *J* = 15.7 Hz, 7.2 Hz, 3H), 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

3-Diphenylphosphanbuttersäuremethylester 107

1.32 g 3-(*R*)-Toluolsulfoxybutansäuremethylester **105** (4.84 mmol) werden analog zur Synthese von **101** mit 9.7 mL Kaliumdiphenylphosphid-Lösung (4.84 mmol) umgesetzt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 20:1) gereinigt.



Ausbeute: 903 mg farbloses Öl (66%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.55-7.48 (m, 4H), 7.37-7.32 (m, 6H), 3.64 (s, 3H), 2.90-2.84 (m, 1H), 2.46 (ddd, *J* = 15.5 Hz, 8.1 Hz, 3.5 Hz, 1H), 2.19 (ddd, *J* = 15.5 Hz, 10.9 Hz, 6.0 Hz, 1H), 1.08 (dd, *J* = 14.9 Hz, 6.8 Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 173.1 (d, *J* = 16.1 Hz, C), 136.2 (d, *J* = 13.7 Hz, C, doppelte Intensität), 133.6 (d, *J* = 4.4 Hz, CH, doppelte Intensität), 133.5 (d, *J* = 5.1, CH, doppelte Intensität), 129.0 (d, *J* = 8.7 Hz, CH, doppelte Intensität), 128.5 (d, *J* = 7.3 Hz, CH, doppelte Intensität), 128.4 (d, *J* = 7.1 Hz, CH, doppelte Intensität), 51.6

6. Experimenteller Teil

(s, CH₃), 38.2 (d, $J = 19.2$ Hz, CH₂), 27.0 (d, $J = 10.1$ Hz, CH), 16.8 (d, $J = 16.7$ Hz, CH₃).

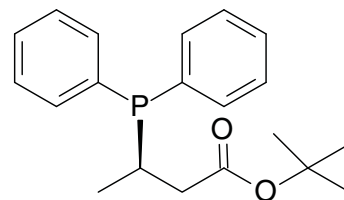
IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054, 2951, 2926, 1737, 1481, 1434, 1377, 1356, 1303, 1258, 1217, 1154, 1095, 1071, 1013, 877, 742, 698.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 286$ [M⁺] (15%), 271 (100%).

HRMS (C₁₇H₁₉O₂P): Ber.: 286.1123, Gef.: 286.1116.

3-Diphenylphosphanbuttersäure-*t*-butylester **108**

806 mg 3-(*S*)-Toluolsulfoxybutansäure-*t*-butylester **106** (2.56 mmol) werden analog zur Synthese von **101** und **107** umgesetzt.

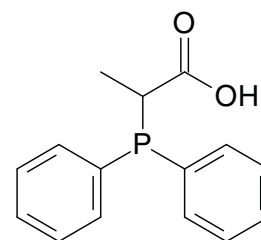


Ausbeute: 399 mg farbloses Öl (47%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 7.56$ -7.51 (m, 4H), 7.36-7.35 (m, 6H), 2.92-2.85 (m, 1H), 2.40 (ddd, $J = 15.5$ Hz, 8.7 Hz, 3.2 Hz, 1H), 2.09 (ddd, $J = 15.5$ Hz, 10.7 Hz, 5.5 Hz, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.10 (dd, $J = 15.2$ Hz, 6.8 Hz, 3H).

2-Diphenylphosphanpropionsäure **102**

200 mg 2-Diphenylphosphanpropionsäureethylester **101** (0.699 mmol) werden mit 28 mg NaOH (0.699 mmol) in 5 mL Ethanol und 5 mL Wasser zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird mit konz. Salzsäure angesäuert. Das Volumen der Mischung wird reduziert und die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mit einer Mischung aus 5 mL Salzsäure und 45 mL Wasser, anschließend mit Wasser gewaschen, über NaSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.



Ausbeute: 166 mg farbloses Öl (92%).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 7.90$ -7.66 (m, 4H), 7.54-7.41 (m, 6H), 3.63 (m, 1H), 1.36 (dd, $J = 16.2$ Hz, 7.3 Hz, 3H).

6.3. Komplexierungsstudien

6.3.1. Komplexe der Monoamide

Komplex **77** (L_2Zn , $LH = 24$)

20.0 mg *N*-Hexyl-8-hydroxychinolin-7-carboxamid **24** (0.0734 mmol) werden mit 8.1 mg $Zn(OAc)_2$ (0.0367 mmol) in 10 ml Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 25 mg gelber Feststoff (quantitativ).

1H -NMR-Spektrum (Methanol- d_4): $\delta = 8.65$ (br, 1H), 8.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.59 (dd, $J = 8.1$ Hz, 4.2 Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.56 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.72-1.74 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.30-1.40 (m, 4H), 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum (Methanol- d_4): $\delta = 170.3$ (C), 146.4 (CH), 142.3 (C), 140.3 (CH), 133.1 (C), 130.4 (CH), 127.3 (C), 124.0 (CH), 115.1 (C), 111.0 (CH), 40.3 (CH_2), 32.9 (CH_2), 31.0 (CH_2), 28.1 (CH_2), 23.7 (CH_2), 14.4 (CH_3).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3232, 3061, 2955, 2929, 2857, 1610, 1588, 1501, 1450, 1402, 1244, 1115, 827, 746.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 607/609/611$ [L_2Zn+H]⁺, 506/508/510 [$LZn+3-NBA+H_2O$]⁺.

CHN-Analyse ($(C_{16}H_{19}N_2O_2)_2Zn \cdot 0.5H_2O$):
 Ber.: C 62.28, H 6.37, N 9.08,
 Gef.: C 62.08, H 6.37, N 8.97.

Komplex **78** (L_2Zn , $LH = 25$)

Der Komplex wird analog zu **77** mit 20 mg **25** synthetisiert.

Ausbeute: 15 mg orangefarbener Feststoff (67%).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3188, 3031, 2953, 2928, 2858, 1628, 1594, 1594, 1565, 1498, 1448, 1385, 1363, 1313, 1189, 1119, 857, 840, 749.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 607/609/611$ [L_2Zn+H]⁺.

CHN-Analyse ($(C_{16}H_{19}N_2O_2)_2Zn \cdot H_2O$):
 Ber.: C 61.39, H 6.44, N 8.95,
 Gef.: C 61.32, H 6.05, N 8.55.

6. Experimenteller Teil

Komplex 84 (L_6Zn_3 , LH = 31)

100 mg *N*-8-Hydroxychinolin-7-yl-caprylsäureamid **31** (0.349 mmol) und 38.3 mg $Zn(OAc)_2$ (0.175 mmol) werden über Nacht in 50 mL Methanol zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare grüne Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 145 mg grüner Feststoff (quantitativ).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\delta = 9.48$ (s, 1H), 8.56 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.38 (dd, $J = 8.0$ Hz, 4.4 Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 0.93-0.87 (m, 2H), 0.73-0.67 (m, 7H), 0.66-0.54 (m, 1H), 0.41-0.31 (m, 2H), 0.14-0.04 (m, 2H), (-0.03)-(-0.10) (m, 1H).

^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\delta = 171.4$ (C), 145.2 (CH), 144.8 (C), 140.0 (CH), 139.6 (C), 129.7 (C), 126.4 (C), 124.2 (CH), 118.8 (CH), 114.9 (CH), 35.1 (CH_2), 31.6 (CH_2), 28.8 (CH_2), 28.0 (CH_2), 24.6 (CH_2), 22.3 (CH_2), 14.1 (CH_3).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3460, 3289, 3051, 2928, 2854, 1688, 1604, 1523, 1502, 1447, 1428, 1368, 1288, 1202, 1105, 824, 794, 748, 681.

ESI-MS: $m/z = 1908$ [$L_6Zn_3 - H$] $^-$, korrektes Isotopenmuster.

CHN-Analyse ($(C_{17}H_{21}N_2O_2)_6Zn_3 \cdot 1.5 H_2O$):

Ber.: C 63.30, H 6.72, N 8.68,

Gef.: C 63.21, H 6.65, N 8.56.

Komplex 83 (L_6Zn_3 , LH = 30)

50 mg *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-benzoesäureamid **30** (0.202 mmol) und 22.2 mg $Zn(OAc)_2$ (0.101 mmol) werden in 20 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 39 mg gelber Feststoff (70%).

Signale, die dem freien Liganden zugeordnet werden können, sind mit f gekennzeichnet, Signale, die dem Komplex zugeordnet werden können, mit k. Das Verhältnis der Integrationen beträgt ca. 4f : 3k.

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6): $\delta = 9.06$ (s, 1Hf), 9.27 (s, 1Hk), 8.74 (dd, $J = 4.5$ Hz, 1.3 Hz, 1Hk), 8.51 (s, 1Hf), 8.40 (d, $J = 8.0$ Hz, 1Hf), 8.24 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1.3 Hz, 1Hk), 8.01 (d, $J = 6.9$ Hz, 2Hf), 7.87 (d, $J = 9.0$ Hz, 1Hk, 1Hf), 7.62-7.56 (m, 4Hf), 7.50 (dd, $J = 8.0$ Hz, 4.3 Hz, 1Hf), 7.29 (dd, $J = 8.0$ Hz, 4.3 Hz, 1Hk), 7.03 (d, $J = 9.0$

Hz, 1Hk), 6.56 (t, $J = 7.4$ Hz, 1Hk), 6.47 (d, 7.4 Hz, 2Hk), 5.95 (pt, $J = 7.4$, 2Hk).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3270, 3059, 1667, 1603, 1518, 1501, 1450, 1441, 1427, 1370, 1316, 1288, 1203, 1106, 822, 792, 758, 734, 709, 608.

CHN-Analyse ($(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_6\text{Zn}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):

Ber.: C 63.01, H 3.97, N 9.15,

Gef.: C 63.33, H 3.92, N 9.19.

Komplex 85 (L_6Zn_3 , LH = 54)

20.0 mg 7-(*N'*-Acetyl-*N*-glycyl)-8-hydroxychinolin **54** (0.0771 mmol) und 8.5 mg $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (0.0386 mmol) werden in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 27 mg gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 227 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 9.55$ (s, 1H), 8.67 (dd, $J = 4.6$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.37 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 7.81 (d, 9.0 Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.3$ Hz, 4.6 Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 5.52 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 2.17 (m, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 169.2$ (C), 167.2 (C), 147.0 (CH), 146.0 (C), 140.0 (CH), 139.4 (C), 127.2 (C), 124.3 (CH), 120.7 (CH), 115.4 (CH), 41.0 (CH_2), 22.6 (CH_3).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1668, 1607, 1528, 1502, 1451, 1371, 1319, 1290, 1203, 1106, 828, 795, 749, 680.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 1481$ -1491 [L_5Zn_3]⁺, 1223-1235 [L_4Zn_3]⁺, 965-973 [L_3Zn_3]⁺, 903-909 [L_3Zn_2]⁺, 643/645/647 [$\text{L}_2\text{Zn}+\text{HOAc}+\text{H}$]⁺.

Komplex 113 (L_6Zn_3 , LH = 112)

100 mg 7-(*N,N*-Dimethyl-serinyl)-8-hydroxychinolin-dihydrochlorid **112** (0.287 mmol) und 31.5 mg $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (0.144 mmol) werden über Nacht in 10 mL Methanol zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare grün-braune Lösung, die vom Lösungsmittel befreit wird. Der Rückstand wird i.V. getrocknet.

Ausbeute: 119 mg brauner Feststoff (quantitativ).

¹H-NMR-Spektrum (Methanol- d_4): $\delta = 8.86$ (br, 1H), 8.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 4.4$ Hz,

6. Experimenteller Teil

1H), 7.42 (br, 1H), 4.35 (br, 1H), 4.27 (dd, $J = 13.0$ Hz, 3.7 Hz, 1H), 4.22 (dd, $J = 13.0$ Hz, 3.7 Hz, 1H), 3.07 (s, 6H).

¹³C-NMR-Spektrum (Methanol-d₄): $\delta = 165.0$ (C), 147.2 (CH), 138.6 (CH), 137.1 (C), 127.0 (CH), 123.7 (C), 122.8 (C), 121.0 (2 CH), 116.5 (C), 69.1 (CH), 58.5 (CH₂), 41.3 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3245, 3042, 1684, 1584, 1534, 1505, 1457, 1377, 1321, 1296, 1218, 1108, 1075, 1002, 932, 830.

CHN-Analyse ((C₁₄H₁₆N₃O₃)₂Zn·4HCl·3H₂O):

Ber.: C 41.32, H 5.20, N 10.33,

Gef.: C 41.51, H 4.99, N 9.95.

Komplex 91 (L₂Zn, LH = 32)

50 mg 2-Acetamido-8-hydroxychinolin **32** (0.247 mmol) werden mit 27.1 mg Zn(OAc)₂ (0.128 mmol) in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 45 mg gelber Feststoff (78%).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 8.47$ (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.33 (pt, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 7.9$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 6.96 (dd, $J = 7.9$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 169.8$ (C), 158.8 (C), 150.4 (C), 141.6 (CH), 137.7 (C), 127.9 (CH), 126.7 (C), 114.4 (CH), 113.4 (CH), 112.3 (CH), 25.2 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3219, 2802, 1714, 1676, 1629, 1587, 1550, 1501, 1462, 1450, 1431, 1389, 1371, 1336, 1319, 1297, 1173, 1142, 1103, 1064, 1023, 964, 902, 830, 744.

CHN-Analyse ((C₁₁H₉N₂O₂)₂Zn·H₂O):

Ber.: C 54.39, H 4.15, N 11.53,

Gef.: C 54.24, H 4.03, N 11.14.

Komplex 92 (L₂Zn, LH = 34)

20 mg N-(8-Hydroxychinolin-2-yl)-caprylsäureamid **34** und 7.7 mg Zn(OAc)₂ werden über Nacht in 10 mL Methanol zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 10 mg gelber Feststoff (23%).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 8.49$ (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.41 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.32 (pt, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 2.67 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.73 (qui, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.41-1.37 (m, 2H), 1.35-1.29 (m, 2H), 1.27-1.23 (m, 4H), 0.83 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 172.9$ (C), 158.9 (C), 150.3 (C), 141.7 (CH), 137.7 (C), 127.8 (C), 126.7 (C), 114.4 (CH), 113.3 (CH), 112.3 (CH), 37.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.9 (CH₂), 25.4 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.4 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2927, 2854, 1662, 1627, 1586, 1536, 1502, 1460, 1436, 1393, 1336, 1296, 1273, 1110, 828, 737.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 635$ [L₂Zn+H⁺, korrektes Isotopenmuster]

6.3.2. Komplexe der Diamide

Komplex 79 (L₂Zn₂, LH₂ = 41)

20 mg *N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-7-carboxy)-1,2-ethyldiamin **41** (0.0498 mmol) werden mit 7.3 mg Zn(OAc)₂ in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 14 mg gelber Feststoff (91%).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 10.92$ (s, 2H), 8.15 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.98 (dd, $J = 8.0$ Hz, 4.0 Hz, 2H), 6.72 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 3.76 (br, 4H).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3178, 1615, 1592, 1546, 1499, 1451, 1422, 1405, 1386, 1244, 1108, 820, 775, 750, 678.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 931$ [L₂Zn₂], korrektes Isotopenmuster.

CHN-Analyse ((C₂₂H₁₆N₄O₄)₂Zn₂·5H₂O):

Ber.: C 51.73, H 4.14, N 10.97,

Gef.: C 51.40, H 3.48, N 10.56.

Komplex 80 (L₂Zn₂, LH₂ = 42)

20 mg *N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-7-carboxy)-1,2-propyldiamin **42** 0.0480 mmol werden mit 10.5 mg Zn(OAc)₂ in 10 ml Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 20 mg gelber Feststoff (87%).

6. Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 10.75$ (t, $J = 5.6$ Hz, 2H), 8.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.28 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $J = 8.4, 4.4$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 1.59 (qui, $J = 6.4$ Hz, 2H).

Das Signal der übrigen CH₂-Gruppen ist vom Lösungsmittel verdeckt.

CHN-Analyse ((C₂₃H₁₈N₄O₄)₂Zn₂·4H₂O):

Ber.: C 53.39, H 4.61, N 10.61,

Gef.: C 53.55, H 4.30, N 10.86.

Komplex 81 (L₂Zn₂, LH₂ = 43)

20 mg *N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-2-carboxy)-1,2-ethyldiamin **43** (0.0497 mmol) werden mit 10.9 mg Zn(OAc)₂ in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein orangener Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 23 mg orangefarbener Feststoff (quantitativ).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 10.42$ (s, 2H), 8.01 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.26 (pt, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.60 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 3.82 (m, 2H), 3.47 (m, 2H).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1636, 1599, 1573, 1502, 1452, 1358, 1315, 1280, 1116, 844, 764, 749.

CHN-Analyse ((C₂₂H₁₆N₄O₄)₂Zn₂·7H₂O):

Ber.: C 49.97, H 4.38, N 10.49,

Gef.: C 50.03, H 4.59, N 10.23.

Komplex 82 (L₂Zn₂, LH₂ = 44)

20 mg *N,N'*-Di-(8-hydroxychinolin-2-carboxy)-1,3-propyldiamin **44** (0.0480 mmol) werden mit 10.5 mg Zn(OAc)₂ (0.0480 mmol) in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 20 mg orangefarbener Feststoff (87%).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 9.30$ (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.56 (pt, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.55 (qui, $J = 6.5$ Hz, 2H). Die Signale der beiden äquivalenten CH₂-Gruppen sind vom Lösungsmittelsignal verdeckt.

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1642, 1596, 1564, 1499, 1448, 1388, 1381, 1357, 1313, 1115, 842, 750.

FAB⁺-MS (3-NBA): m/z = 957/959/961/963/965 [L₂Zn₂+H]⁺.

CHN-Analyse ((C₂₃H₁₈N₄O₄)₂Zn₂·6H₂O):

Ber.: C 51.75, H 4.53, N 10.49,

Gef.: C 51.70, H 4.81, N 10.21.

6.3.3. Komplexe der Harnstoffe

Komplex 86 (L₆Zn₃, LH = 66)

20 mg *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-*N'*-oktyl-harnstoff **66** (0.0634 mmol) werden mit 7.0 mg Zn(OAc)₂ (0.0317 mmol) in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 23 mg gelber Feststoff (quantitativ).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 140-142 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.95 (s, 1H), 8.56 (dd, J = 4.6 Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.32 (dd, J = 8.2 Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.29 (dd, J = 8.2 Hz, 4.6 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 3.01 (dd, J = 6.2 Hz, 3.4 Hz, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.69 (m, 1H), 1.21 (qui, J = 7.5 Hz, 2H), 1.06 (qui, J = 7.5 Hz, 2H), 0.88-0.82 (m, 5H), 0.62 (qui, J = 7.5 Hz, 2H), 0.36-0.30 (m, 2H), 0.08-0.01 (m, 2H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 153.8 (C), 144.9 (CH), 142.3 (C), 140.0 (CH), 139.0 (C), 131.6 (C), 125.4 (C), 122.4 (CH), 117.7 (CH), 116.1 (CH), 39.2 (CH₂), 31.8 (CH₂), 29.0 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414, 3275, 3116, 3049, 2927, 2855, 1886, 1701, 1607, 1537, 1504, 1451, 1429, 1392, 1366, 1325, 1301, 1255, 1214, 1135, 1101, 1064, 904, 823, 791, 751, 678, 627.

ESI-MS: m/z = 2082 [L₆Zn₃ -H]⁻, korrektes Isotopenmuster.

CHN-Analyse ((C₁₈H₂₄N₃O₂)₆Zn₃·3H₂O):

Ber.: C 60.71, H 7.08, N 11.80,

Gef.: C 61.08, H 7.00, N 11.63.

Komplex 88 (L₆Zn₃, LH = 68)

20 mg *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-*N'*-phenyl-harnstoff **68** (0.0716 mmol) werden mit 7.9 mg Zn(OAc)₂ (0.0358 mmol) in 10 mL Methanol über

6. Experimenteller Teil

Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 22 mg gelber Feststoff (63%).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 350-355 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 9.45 (s, 1H), 8.53 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.72 (pt, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.66 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.62 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 4.2 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 5.45 (s, 1H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 150.4 (C), 146.1 (CH), 141.9 (C), 140.3 (C), 138.5 (CH), 138.3 (C), 131.0 (C), 128.2 (2CH), 125.4 (C), 121.6 (CH), 121.5 (CH), 118.4 (CH), 117.3 (CH), 116.9 (2CH).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3392, 3278, 3053, 1715, 1662, 1594, 1534, 1499, 1451, 1430, 1368, 1311, 1252, 1185, 1137, 1101, 790, 752, 729, 691, 678, 641.

ESI-MS: *m/z* = 1862 [L₆Zn₃-H]⁻, korrektes Isotopenmuster.

CHN-Analyse ((C₁₆H₁₂N₃O₂)₆Zn₃·3H₂O):

Ber.: C 60.06, H 4.09, N 13.13,

Gef.: C 60.15, H 4.01, N 12.96.

Komplex 87 (L₆Zn₃, LH = 67)

20.0 mg *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-*N'*-benzylharnstoff **67** (0.0682 mmol) werden mit 7.5 mg Zn(OAc)₂ (0.0341 mmol) in 20 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 23 mg gelber Feststoff (quantitativ).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 273-276 °C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 9.03 (s, 1H), 8.26 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.4 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 4.6 Hz, 1.4 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J* = 8.2 Hz, 4.6 Hz, 1H), 6.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.62 (pt, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.61 (dd, *J* = 14.0 Hz, 4.8 Hz, 1H), 3.13 (dd, *J* = 14.0 Hz, 4.8 Hz, 1H), 3.05 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 153.9 (C), 144.9 (CH), 143.0 (C), 139.3 (CH), 138.8 (C), 137.2 (C), 130.9 (C), 127.8 (2CH), 126.8 (2CH), 126.3 (CH), 125.6 (C), 123.0 (CH), 116.0 (CH), 43.9 (CH₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3415, 3271, 3030, 1698, 1606, 1535, 1503, 1450, 1429, 1366, 1324, 1298, 1253, 1216, 1195, 1137, 1101, 824, 789,

750.

ESI-MS: $m/z = 1948$ [$L_6Zn_3 - H$]⁻, korrektes Isotopenmuster.*CHN-Analyse* ($(C_{17}H_{14}N_3O_2)_6Zn_3 \cdot 3H_2O$):

Ber.: C 61.13, H 4.53, N 12.58,

Gef.: C 61.13, H 4.17, N 12.23.

Komplex 89 (L_2Zn , LH = 69)

20.0 mg *N*-(8-Hydroxychinolin-7-yl)-*N'*-(S)-1-phenylethyl-harnstoff **69** (0.0651 mmol) werden mit 7.1 mg $Zn(OAc)_2$ (0.0325 mmol) in 20 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand i.V. getrocknet.

Ausbeute: 20 mg gelber Feststoff (quantitativ).*Schmelzpunkt*: Zersetzung bei 277 °C.

¹*H-NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): $\delta = 8.88$ (s, 1H), 8.20 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.27 (dd, $J = 4.6$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 6.89 (pt, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.49 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.38 (dd, $J = 8.3$ Hz, 4.6 Hz, 1H), 5.80 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.02 (m, 1H), 3.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 0.66 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H).

¹³*C-NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): $\delta = 153.2$ (C), 145.1 (CH), 143.7 (C), 143.5 (C), 139.0 (C), 138.8 (CH), 130.7 (C), 127.8 (2 CH), 126.4 (CH), 126.1 (2 CH), 125.5 (C), 123.3 (C), 118.4 (CH), 115.6 (CH), 49.8 (CH), 22.9 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3408, 3269, 3029, 2974, 2926, 1883, 1698, 1605, 1534, 1503, 1450, 1429, 1367, 1324, 1299, 1253, 1212, 1196, 1137, 1102, 1076, 1023, 905, 824, 748, 701, 678.

ESI-MS: $m/z = 2092$ [$L_6Zn_3 + CH_3CO_2^-$], korrektes Isotopenmuster.*CHN-Analyse* ($(C_{18}H_{16}N_3O_2)_2Zn \cdot 2.5 H_2O$):

Ber.: C 59.80, H 5.16, N 11.62,

Gef.: C 59.93, H 4.88, N 11.11.

Drehwert: $[\alpha]_D = -1762^\circ$, $c=0.1$ in Dioxan.**Komplex 90 (L_2Zn , LH = 71)**

20.0 mg *N*-Oktyl-*N'*-8-hydroxychinolin-7-methylharnstoff **71** (0.0607 mmol) werden mit 6.7 mg $Zn(OAc)_2$ (0.0304 mmol) in 10 mL Methanol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und i.V. getrocknet wird.

6. Experimenteller Teil

Ausbeute: 13 mg gelber Feststoff (59%).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 8.74$ (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 7.8$ Hz, 4.0 Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.13 (br, 1H), 4.40 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 2.91 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 1.25-1.13 (m, 12H), 0.82 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): $\delta = 158.3$ (C), 145.4 (CH), 139.2 (C), 138.8 (CH), 128.5 (CH), 127.1 (C), 122.8 (C), 121.1 (CH), 109.1 (C), 108.2 (CH), 39.3 (CH₂), 31.2 (CH₂), 30.9 (CH₂), 30.1 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.7 (CH₂), 26.4 (CH₂), 22.1 (CH₂), 13.9 (CH₃).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3342, 2924, 2853, 1629, 1585, 1505, 1461, 1396, 1374, 1312, 1256, 1113, 823, 745.

FAB⁺-MS (3-NBA): $m/z = 721/723/725$ [L₂Zn+H]⁺.

CHN-Analyse ((C₁₉H₂₆N₃O₂)₂Zn·0.5H₂O):

Ber.: C 62.41, H 7.31, N 11.49,

Gef.: C 62.28, H 7.12, N 11.37.

Literaturverzeichnis

- [1] K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, *Z. Phys. Chem. B* **1937**, *36*, 237.
- [2] K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, *Z. Phys. Chem. B* **1940**, *36*, 237.
- [3] K. L. Wolf und R. Wolf, *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 191.
- [4] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1892**, *8*, 110.
- [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [6] J.-M. Lehn, *Science* **1985**, *277*, 849.
- [7] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [9] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2 Aufl., Teubner, Stuttgart, 1992.
- [10] E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
- [11] P. Ehrlich, *Studies on Immunity*, Wiley, New York, 1906.
- [12] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *322*, 261.
- [13] D. Philp und F. J. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154.
- [14] B. König, *J. prakt. Chem.* **1995**, *337*, 339.

- [15] G. M. Whitesides, J. P. Mathias und C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [16] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.
- [17] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt und P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446.
- [18] W. M. Latimer und W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1431.
- [19] M. D. Joesten, *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 362.
- [20] M. L. Huggins, *Angew. Chemie* **1971**, *83*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 147.
- [21] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [22] S. C. Nyburg und C. H. Faermann, *Acta Cryst.* **1985**, *41B*, 274.
- [23] A. Nadin, S. Derrer, R. P. McGeary, J. M. Goodman, P. R. Raithby und A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9768.
- [24] H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, C. A. Morales und E. M. Seward, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1542.
- [25] E. A. Archer, H. Gong und M. J. Krische, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1139.
- [26] M. J. Krische und J.-M. Lehn, *Struct. Bond.* **2000**, *96*, 3.
- [27] S. C. Zimmerman und P. S. Corbin, *Struct. Bond.* **2000**, *96*, 64.
- [28] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [29] D. Braga, F. Grepioni und G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375.
- [30] J. Donohue, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 502.
- [31] M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1095.
- [32] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.

- [33] R. Taylor, O. Kennard und W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 244.
- [34] P. Roychowdhury, P. N. Das und B. S. Basak, *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 1047.
- [35] M. Albrecht, O. Blau, K. Witt, E. Wegelius, M. Nissinen, K. Rissanen und R. Fröhlich, *Synthesis* **1999**, *10*, 1819.
- [36] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [37] C. Chartroux, K. Wichmann, G. Goretzki, T. Rambusch, K. Gloe, U. Müller, W. Müller und F. Vögtle, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3616.
- [38] E. Constable, *Chem. Ind.* **1994**, 56.
- [39] B. J. Holliday und C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022.
- [40] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier und D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1987**, *84*, 2565.
- [41] K. Hiratani, K. Kasuga und T. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2381.
- [42] K. Tobinaga, M. Mukaino, T. Inazu und T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3485.
- [43] O. Blau, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), **1996**.
- [44] O. Blau, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1999**.
- [45] N. Su, J. S. Bradshaw, X. X. Zhang, H. Song, P. B. Savage, G. Xue, K. E. Krakowiak und R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8855.
- [46] L. Prodi, C. Bargossi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Su, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt und P. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6769.
- [47] L. Prodi, M. Montaldi, N. Zaccheroni, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt und P. B. Savage, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2941.
- [48] R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, S. Fuangwasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak und R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4752.

- [49] S. C. Lee, R. M. Izatt, X. X. Zhang, E. G. Nelson, J. D. Lamb, P. B. Savage und J. S. Bradshaw, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 174.
- [50] C. Caris, P. Baret, J.-L. Pierre und G. Serratrice, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4659.
- [51] A. Yoneda, T. Hakushi, G. Newkome und T. Matsushita, *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 172.
- [52] L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2372.
- [53] X. Zhao, Y. L. Chang, F. W. Fowler und J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6627.
- [54] M. Albrecht, S. J. Franklin und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5785.
- [55] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281.
- [56] A. S. Lindsey und H. Jeskey, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 583.
- [57] H. Gershon und M. W. McNeil, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3494.
- [58] H. Gershon und M. W. McNeil, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 129.
- [59] B. M. Adger und R. Young, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5219.
- [60] J. C. Sheehan und W. A. Bolhofer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2786.
- [61] M. S. Gibson und R. W. Bradshaw, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 919.
- [62] A. Speicher, T. Klaus und T. Eicher, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 581.
- [63] P. Li und J.-C. Xu, *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 456.
- [64] H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 407; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 351.
- [65] K. J. Matsamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 810.
- [66] D. P. N. Satchell und R. S. Satchell, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, *4*, 231.
- [67] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4 Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1991.

- [68] J. Kidric, D. Hadzi, D. Kocian und V. Rutar, *Org. Mag. Res.* **1981**, *15*, 280.
- [69] P. E. Nielsen und G. Haaima, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *27*, 73.
- [70] A. Eschenmoser und E. Loewenthal, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *21*, 1.
- [71] T. Banerjee und N. N. Saha, *Acta Cryst. C* **1986**, *42C*, 1408.
- [72] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley, Chichester, New York, 1996.
- [73] H. P. Klug, L. E. Alexander und G. G. Sumner, *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 41.
- [74] E. L. Lippert und M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4996.
- [75] G. J. Palenik, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 696.
- [76] Y. Kai, M. Morita, N. Yasuoka und N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1631.
- [77] A. K. Das, A. Rueda, L. R. Falvello, S.-M. Peng und S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4365.
- [78] O. Popovych und L. B. Rogers, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 49.
- [79] F. E. Lytle, D. R. Storey und M. E. Juricich, *Spectrochim. Acta* **1973**, *29A*, 1357.
- [80] L. G. Zhang, X. G. Ren, D. P. Jiang, A. D. Lu und J. S. Yuan, *Spectrosc. Lett.* **1996**, *29*, 995.
- [81] J. D. Winkler, C. M. Bowen und V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3237.
- [82] G. K. Walkup und B. Imperiali, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6727.
- [83] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4 Aufl., Wiley VCH, Weinheim, 1997.
- [84] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581.
- [85] M. Kanai und K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4275.
- [86] H.-J. Knölker und T. Braxmeier, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9407.

- [87] K. Mori und S. Senda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 541.
- [88] J. A. van Doorn und N. Meijboom, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *42*, 211.
- [89] H. W. Liu und C. T. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5335.
- [90] K. Yasui und S. Tanaka, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6881.
- [91] T. Minami, Y. Okada, T. Otaguro, S. Tawaraya, T. Furuichi und T. Okauchi, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *10*, 2469.
- [92] R. Noyori und M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34.
- [93] P. A. Stadler und A. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 2005.

A. Kristallographische Daten

Tabelle A.1.: Crystal data and structure refinement for **24**.

Identification code	24
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂
Formula weight	272.34
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21/n
Unit cell dimensions	a = 10.021(1) Å α = 90.00° b = 11.996(1) Å β = 103.44(1)° c = 12.257(1) Å γ = 90.00°
Volume	1433.1(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.262 gcm ⁻³
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹
F(000)	584
Crystal size	0.25x0.2x0.15 mm
Theta range for data collection	2.69 to 26.37°
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	2925 / 2131 [R(int) = 0.000]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2131 / 0 / 186
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR ² = 0.1067
R indices (all data)	R = 0.0700, wR ² = 0.1193
Largest diff. peak and hole	0.14 and -0.51 eÅ ⁻³

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: 'x, y, z' '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2' '-x, -y, -z' 'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'

Tabelle A.3.: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for **24**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O1	0.01431(10)	0.22611(9)	-0.16596(9)	0.0329(3)
H1	0.0000	0.1951	-0.1083	0.049
O2	0.06381(10)	0.16162(9)	0.03255(9)	0.0325(3)
N3	0.08594(13)	0.33871(10)	-0.33104(11)	0.0295(3)
N12	0.27326(13)	0.17646(10)	0.14746(10)	0.0273(3)
H12	0.3588(19)	0.1932(14)	0.1579(14)	0.033
C1	0.14003(14)	0.27159(12)	-0.14231(12)	0.0243(3)
C2	0.17894(14)	0.33282(12)	-0.23018(12)	0.0241(3)
C4	0.12358(17)	0.39361(13)	-0.41249(13)	0.0346(4)
H4	0.0605	0.3971	-0.4835	0.042
C5	0.25010(17)	0.44683(14)	-0.40096(14)	0.0362(4)
H5	0.2717	0.4847	-0.4627	0.043
C6	0.34210(16)	0.44362(13)	-0.29982(14)	0.0340(4)
H6	0.4278	0.4808	-0.2899	0.041
C7	0.30912(15)	0.38438(12)	-0.20949(13)	0.0271(3)

A. Kristallographische Daten

C8	0.39919(15)	0.37410(13)	-0.10221(14)	0.0316(4)
H8	0.4867	0.4089	-0.0876	0.038
C9	0.36089(15)	0.31453(12)	-0.01983(13)	0.0293(4)
H9	0.4227	0.3083	0.0515	0.035
C10	0.23116(14)	0.26156(12)	-0.03787(12)	0.0245(3)
C11	0.18525(14)	0.19654(12)	0.05016(12)	0.0250(3)
C13	0.22998(16)	0.11867(13)	0.23844(13)	0.0298(4)
H13A	0.1396	0.1481	0.2442	0.036
H13B	0.2964	0.1350	0.3100	0.036
C14	0.21919(16)	-0.00741(13)	0.22235(14)	0.0331(4)
H14A	0.1825	-0.0399	0.2836	0.040
H14B	0.1525	-0.0234	0.1508	0.040
C15	0.35415(16)	-0.06481(13)	0.22074(13)	0.0321(4)
H15A	0.3348	-0.1433	0.1975	0.039
H15B	0.3943	-0.0283	0.1634	0.039
C16	0.45981(16)	-0.06330(13)	0.33201(13)	0.0311(4)
H16A	0.4827	0.0151	0.3540	0.037
H16B	0.4191	-0.0975	0.3903	0.037
C17	0.59058(16)	-0.12491(14)	0.32831(14)	0.0356(4)
H17A	0.5674	-0.2028	0.3046	0.043
H17B	0.6322	-0.0897	0.2711	0.043
C18	0.69519(18)	-0.12584(16)	0.43951(16)	0.0464(5)
H18A	0.7158	-0.0491	0.4653	0.070
H18B	0.7794	-0.1622	0.4302	0.070
H18C	0.6581	-0.1669	0.4950	0.070

Tabelle A.5.: Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for **24**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0225(5)	0.0397(6)	0.0326(7)	0.0069(5)	-0.0014(4)	-0.0083(5)
O2	0.0228(6)	0.0382(6)	0.0353(7)	0.0061(5)	0.0041(5)	-0.0034(5)
N3	0.0286(7)	0.0305(7)	0.0273(7)	0.0022(5)	0.0020(5)	0.0016(5)
N12	0.0243(7)	0.0288(7)	0.0271(7)	0.0040(5)	0.0023(5)	-0.0011(6)
C1	0.0189(7)	0.0230(7)	0.0295(8)	-0.0001(6)	0.0029(6)	0.0004(6)
C2	0.0220(7)	0.0236(7)	0.0256(8)	-0.0006(6)	0.0035(6)	0.0035(6)
C4	0.0374(9)	0.0380(9)	0.0271(9)	0.0038(7)	0.0047(7)	0.0031(8)
C5	0.0402(9)	0.0371(9)	0.0339(9)	0.0085(7)	0.0137(7)	0.0028(8)
C6	0.0281(8)	0.0339(9)	0.0414(10)	0.0056(7)	0.0110(7)	0.0005(7)
C7	0.0234(8)	0.0250(7)	0.0332(9)	0.0018(6)	0.0070(6)	0.0028(6)
C8	0.0204(7)	0.0337(8)	0.0385(9)	0.0031(7)	0.0023(7)	-0.0035(7)
C9	0.0230(8)	0.0318(8)	0.0289(8)	0.0023(6)	-0.0022(6)	-0.0005(6)
C10	0.0213(7)	0.0226(7)	0.0281(8)	0.0005(6)	0.0031(6)	0.0009(6)
C11	0.0234(8)	0.0232(7)	0.0275(8)	-0.0003(6)	0.0040(6)	0.0020(6)
C13	0.0306(8)	0.0331(8)	0.0263(8)	0.0033(6)	0.0079(6)	0.0017(7)
C14	0.0312(8)	0.0327(8)	0.0343(9)	0.0056(7)	0.0056(7)	-0.0028(7)
C15	0.0375(9)	0.0264(8)	0.0319(9)	0.0008(6)	0.0070(7)	-0.0023(7)
C16	0.0348(9)	0.0282(8)	0.0311(9)	0.0029(6)	0.0093(7)	0.0008(7)
C17	0.0359(9)	0.0327(8)	0.0387(10)	-0.0018(7)	0.0100(7)	0.0032(7)
C18	0.0395(10)	0.0468(11)	0.0494(12)	-0.0004(9)	0.0033(8)	0.0069(9)

Tabelle A.7.: Bond length [Å] for **24**

O1-C1	1.3413(17)	C6-C7	1.418(2)
O2-C11	1.2574(17)	C7-C8	1.417(2)
N3-C4	1.322(2)	C8-C9	1.363(2)
N3-C2	1.3661(19)	C9-C10	1.417(2)
N12-C11	1.3300(19)	C10-C11	1.488(2)
N12-C13	1.4619(19)	C13-C14	1.526(2)
C1-C10	1.394(2)	C14-C15	1.522(2)
C1-C2	1.431(2)	C15-C16	1.520(2)
C2-C7	1.412(2)	C16-C17	1.514(2)
C4-C5	1.397(2)	C17-C18	1.514(2)
C5-C6	1.363(2)		

Tabelle A.9.: Bond angles [°] for **24**

C4 N3 C2	117.05(13)	C9 C8 C7	120.33(14)
C11 N12 C13	121.16(13)	C8 C9 C10	121.70(14)
O1 C1 C10	123.04(13)	C1 C10 C9	119.07(13)
O1 C1 C2	116.93(13)	C1 C10 C11	117.65(12)
C10 C1 C2	120.03(12)	C9 C10 C11	123.28(13)
N3 C2 C7	123.17(13)	O2 C11 N12	120.48(13)
N3 C2 C1	117.37(12)	O2 C11 C10	120.00(13)
C7 C2 C1	119.45(13)	N12 C11 C10	119.52(13)
N3 C4 C5	124.25(15)	N12 C13 C14	113.34(13)
C6 C5 C4	119.03(15)	C15 C14 C13	114.43(13)
C5 C6 C7	119.56(14)	C16 C15 C14	114.76(13)
C2 C7 C8	119.41(13)	C17 C16 C15	113.24(13)
C2 C7 C6	116.91(14)	C18 C17 C16	113.55(14)
C8 C7 C6	123.68(14)		

Tabelle A.11.: Torsion angles [°] for **24**

C4 N3 C2 C7	1.7(2)	C7 C8 C9 C10	-0.2(2)
C4 N3 C2 C1	-178.73(13)	O1 C1 C10 C9	-178.65(14)
O1 C1 C2 N3	-0.84(19)	C2 C1 C10 C9	1.2(2)
C10 C1 C2 N3	179.28(13)	O1 C1 C10 C11	0.3(2)
O1 C1 C2 C7	178.80(13)	C2 C1 C10 C11	-179.78(12)
C10 C1 C2 C7	-1.1(2)	C8 C9 C10 C1	-0.6(2)
C2 N3 C4 C5	-1.2(2)	C8 C9 C10 C11	-179.53(14)
N3 C4 C5 C6	-0.4(3)	C13 N12 C11 O2	-3.2(2)
C4 C5 C6 C7	1.5(2)	C13 N12 C11 C10	176.35(12)
N3 C2 C7 C8	179.91(14)	C1 C10 C11 O2	-6.5(2)
C1 C2 C7 C8	0.3(2)	C9 C10 C11 O2	172.48(14)
N3 C2 C7 C6	-0.6(2)	C1 C10 C11 N12	173.97(13)
C1 C2 C7 C6	179.83(13)	C9 C10 C11 N12	-7.1(2)
C5 C6 C7 C2	-1.0(2)	C11 N12 C13 C14	78.73(17)
C5 C6 C7 C8	178.46(15)	N12 C13 C14 C15	62.86(18)
C2 C7 C8 C9	0.3(2)	C13 C14 C15 C16	67.63(17)
C6 C7 C8 C9	-179.16(15)	C14 C15 C16 C17	177.82(14)
		C15 C16 C17 C18	-178.79(14)

Tabelle A.13.: Hydrogen bonds for **24** [Å and °]

label D	label H	label A	distance DH	distance HA	distance DA	bondangle DHA
O1	H1	O2	0.84	1.74	2.4907(15)	147.2
N12	H12	N3	0.861(18)	2.281(18)	3.0882(19)	156.3(16)
N12	H12	O1	0.861(18)	2.543(18)	3.1406(17)	127.4(14)

Tabelle A.14.: Crystal data and structure refinement for **25**.

Identification code	25
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂
Formula weight	272.34
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a=14.3574(2) Å α =92.8970(10)° b=15.1932(2) Å β =90.2280(10)° c=23.1587(4) Å γ =115.5900(10)°
Volume	4548.49(12) Å ³
Z, Calculated density	12, 1.193 g cm ⁻³
Absorption coefficient	0.079 mm ⁻¹
F(000)	1752
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.07 to 27.84°
Limiting indices	0 <= h <= 18, -19 <= k <= 17, -30 <= l <= 30
Reflections collected / unique	81984 / 21004 [R(int) = 0.040]
Max. and min. transmission	0.9882 and 0.9728
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21004 / 2 / 1075
Goodness-of-fit on F ²	1.010
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0994, wR ² = 0.2335
R indices (all data)	R1=0.1622, wR ² =0.2749
Largest diff. peak and hole	0.91 and -0.67 eÅ ⁻³

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: 'x, y, z' '-x, -y, -z'

Tabelle A.16.: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for **25**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O1	1.26630(18)	0.01472(18)	0.47164(13)	0.0734(7)
H1	1.3061	0.0682	0.4886	0.110
O2	1.71390(18)	0.33184(17)	0.48051(11)	0.0666(6)
N1	1.47484(19)	0.12336(17)	0.46464(10)	0.0443(6)
C2	1.4318(2)	0.0314(2)	0.43949(12)	0.0427(6)
C3	1.3228(2)	-0.0243(2)	0.44275(14)	0.0507(7)
C4	1.2753(3)	-0.1165(2)	0.41714(15)	0.0592(8)
H4	1.2026	-0.1530	0.4190	0.071
C5	1.3344(3)	-0.1572(2)	0.38803(15)	0.0624(9)
H5	1.3009	-0.2217	0.3708	0.075
C6	1.4376(3)	-0.1066(2)	0.38400(17)	0.0659(9)
H6	1.4756	-0.1356	0.3636	0.079
C7	1.4896(2)	-0.0113(2)	0.40979(14)	0.0526(7)
C8	1.5970(3)	0.0468(3)	0.4084(2)	0.0756(11)
H8	1.6397	0.0219	0.3891	0.091
C9	1.6396(3)	0.1379(3)	0.43441(18)	0.0684(10)
H9	1.7122	0.1767	0.4342	0.082
C10	1.5753(2)	0.1743(2)	0.46161(13)	0.0477(7)
C11	1.6214(3)	0.2780(2)	0.48640(14)	0.0534(8)
N12	1.5564(2)	0.30719(19)	0.51211(13)	0.0633(8)
H12	1.4938	0.2634	0.5194	0.076
C13	1.5857(3)	0.4101(3)	0.5286(2)	0.0796(12)
H13A	1.5714	0.4415	0.4955	0.096
H13B	1.6609	0.4432	0.5374	0.096
C14	1.5300(3)	0.4246(3)	0.57973(18)	0.0749(11)
H14A	1.4552	0.3826	0.5731	0.090
H14B	1.5399	0.4933	0.5821	0.090
C15	1.5623(4)	0.4027(3)	0.6373(2)	0.0887(13)
H15A	1.6381	0.4399	0.6426	0.106
H15B	1.5456	0.3322	0.6368	0.106
C16	1.5103(4)	0.4282(3)	0.6884(2)	0.0980(15)
H16A	1.5245	0.4979	0.6874	0.118
H16B	1.4347	0.3891	0.6834	0.118
C17	1.5428(6)	0.4115(4)	0.7469(3)	0.137(3)
H17A	1.6177	0.4532	0.7531	0.165

	x	y	z	U (eq)
H17B	1.5315	0.3425	0.7476	0.165
C18	1.4841(7)	0.4339(5)	0.7971(3)	0.172(4)
H18A	1.4963	0.5025	0.7973	0.257
H18B	1.5090	0.4216	0.8339	0.257
H18C	1.4100	0.3917	0.7919	0.257
O1B	0.81444(17)	0.08250(17)	0.31693(9)	0.0552(5)
H1B	0.8235	0.0825	0.2811	0.083
O2B	1.07688(17)	0.01599(18)	0.12629(10)	0.0606(6)
N1B	0.95497(17)	0.04561(16)	0.25305(10)	0.0412(5)
C2B	0.9551(2)	0.03637(19)	0.31122(12)	0.0411(6)
C3B	0.8809(2)	0.0553(2)	0.34347(12)	0.0441(6)
C4B	0.8768(3)	0.0449(2)	0.40180(13)	0.0526(8)
H4B	0.8272	0.0571	0.4235	0.063
C5B	0.9455(3)	0.0163(2)	0.42987(14)	0.0571(8)
H5B	0.9416	0.0098	0.4705	0.069
C6B	1.0173(3)	-0.0022(2)	0.40037(14)	0.0546(8)
H6B	1.0628	-0.0214	0.4202	0.065
C7B	1.0238(2)	0.0074(2)	0.33971(13)	0.0457(7)
C8B	1.0948(2)	-0.0109(2)	0.30500(14)	0.0535(8)
H8B	1.1432	-0.0297	0.3222	0.064
C9B	1.0939(2)	-0.0018(2)	0.24693(14)	0.0536(8)
H9B	1.1412	-0.0143	0.2232	0.064
C10B	1.0215(2)	0.0265(2)	0.22247(13)	0.0443(6)
C11B	1.0175(2)	0.0343(2)	0.15821(13)	0.0510(7)
N12B	0.9483(2)	0.0623(2)	0.13850(11)	0.0593(7)
H12B	0.9087	0.0747	0.1634	0.071
C13B	0.9350(3)	0.0732(3)	0.07716(14)	0.0685(10)
H13C	1.0035	0.1000	0.0592	0.082
H13D	0.9053	0.1206	0.0731	0.082
C14B	0.8650(3)	-0.0230(3)	0.04532(15)	0.0683(10)
H14C	0.8689	-0.0139	0.0032	0.082
H14D	0.8909	-0.0722	0.0530	0.082
C15B	0.7535(3)	-0.0622(3)	0.06221(16)	0.0745(11)
H15C	0.7237	-0.0192	0.0480	0.089
H15D	0.7505	-0.0602	0.1049	0.089
C16B	0.6884(4)	-0.1659(4)	0.03847(19)	0.0947(15)
H16C	0.6873	-0.1668	-0.0043	0.114
H16D	0.7216	-0.2077	0.0501	0.114
C17B	0.5787(4)	-0.2093(6)	0.0585(3)	0.136(2)
H17C	0.5448	-0.1684	0.0464	0.164
H17D	0.5794	-0.2081	0.1013	0.164
C18B	0.5150(5)	-0.3153(6)	0.0341(3)	0.182(4)
H18D	0.5124	-0.3168	-0.0082	0.274
H18E	0.4447	-0.3400	0.0486	0.274
H18F	0.5475	-0.3565	0.0466	0.274
O1C	0.8375(2)	0.35959(16)	0.57930(11)	0.0679(7)
H1C	0.8186	0.3752	0.5486	0.102
O2C	0.93670(18)	0.69591(16)	0.41866(10)	0.0573(6)
N1C	0.91135(18)	0.53402(17)	0.52836(10)	0.0431(5)
C2C	0.9516(2)	0.5310(2)	0.58095(12)	0.0440(6)
C3C	0.9118(3)	0.4398(2)	0.60671(14)	0.0538(8)
C4C	0.9507(3)	0.4323(3)	0.65941(16)	0.0659(9)
H4C	0.9252	0.3709	0.6764	0.079
C5C	1.0278(3)	0.5149(3)	0.68828(16)	0.0726(10)
H5C	1.0529	0.5087	0.7251	0.087
C6C	1.0679(3)	0.6041(3)	0.66486(15)	0.0633(9)
H6C	1.1203	0.6591	0.6853	0.076
C7C	1.0309(2)	0.6140(2)	0.61000(13)	0.0496(7)
C8C	1.0681(2)	0.7022(2)	0.58167(15)	0.0551(8)
H8C	1.1206	0.7600	0.5996	0.066
C9C	1.0286(2)	0.7044(2)	0.52849(14)	0.0522(7)
H9C	1.0540	0.7633	0.5088	0.063
C10C	0.9496(2)	0.6184(2)	0.50326(13)	0.0441(6)
C11C	0.9032(2)	0.6199(2)	0.44513(13)	0.0480(7)
N12C	0.8239(2)	0.5371(2)	0.42660(11)	0.0539(6)
H12C	0.8021	0.4870	0.4488	0.065
C13C	0.7716(3)	0.5264(3)	0.37056(15)	0.0646(9)
H13E	0.8229	0.5443	0.3396	0.078
H13F	0.7378	0.5710	0.3704	0.078
C14C	0.6914(3)	0.4217(3)	0.35909(16)	0.0755(11)
H14E	0.6326	0.4093	0.3848	0.091
H14F	0.7220	0.3770	0.3689	0.091
C15C	0.6513(3)	0.3987(4)	0.29668(17)	0.0923(14)
H15E	0.7101	0.4164	0.2704	0.111
H15F	0.6136	0.4380	0.2877	0.111
C16C	0.5754(5)	0.2845(6)	0.2864(2)	0.163(4)
H16E	0.5593	0.2710	0.2443	0.196

A. Kristallographische Daten

	x	y	z	U (eq)
H16F	0.6145	0.2475	0.2971	0.196
C17C	0.4865(6)	0.2478(5)	0.3135(3)	0.153(3)
H17E	0.4480	0.2857	0.3034	0.184
H17F	0.5026	0.2597	0.3556	0.184
C18C	0.4155(5)	0.1417(4)	0.3025(2)	0.1177(19)
H18G	0.3977	0.1278	0.2610	0.177
H18H	0.3524	0.1256	0.3243	0.177
H18I	0.4499	0.1021	0.3148	0.177
O1D	0.9588(2)	0.7329(2)	0.30008(11)	0.0727(7)
H1D	0.9346	0.7250	0.3334	0.109
O2D	0.6639(2)	0.8213(2)	0.45560(15)	0.0916(10)
N1D	0.8087(2)	0.77678(17)	0.34567(12)	0.0503(6)
C2D	0.8211(3)	0.7786(2)	0.28776(15)	0.0565(8)
C3D	0.8986(3)	0.7562(3)	0.26491(15)	0.0626(9)
C4D	0.9157(4)	0.7608(3)	0.20640(17)	0.0828(12)
H4D	0.9691	0.7467	0.1907	0.099
C5D	0.8543(5)	0.7860(4)	0.1703(2)	0.0990(17)
H5D	0.8674	0.7893	0.1301	0.119
C6D	0.7775(5)	0.8059(3)	0.1902(2)	0.0958(17)
H6D	0.7356	0.8207	0.1642	0.115
C7D	0.7596(3)	0.8047(2)	0.25002(19)	0.0731(11)
C8D	0.6850(4)	0.8280(3)	0.2755(3)	0.0985(17)
H8D	0.6414	0.8445	0.2519	0.118
C9D	0.6734(3)	0.8274(3)	0.3332(3)	0.0865(14)
H9D	0.6233	0.8446	0.3506	0.104
C10D	0.7383(3)	0.8003(2)	0.36728(17)	0.0591(9)
C11D	0.7291(3)	0.8000(2)	0.4311(2)	0.0663(10)
N12D	0.7948(2)	0.77652(19)	0.46038(13)	0.0608(7)
H12D	0.8363	0.7586	0.4403	0.073
C13D	0.8023(3)	0.7786(2)	0.52273(16)	0.0663(10)
H13G	0.7969	0.8376	0.5392	0.080
H13H	0.8710	0.7837	0.5343	0.080
C14D	0.7193(3)	0.6888(3)	0.54791(17)	0.0765(11)
H14G	0.7295	0.6305	0.5352	0.092
H14H	0.6507	0.6793	0.5330	0.092
C15D	0.7216(3)	0.6983(3)	0.61386(17)	0.0800(12)
H15G	0.7213	0.7615	0.6261	0.096
H15H	0.6576	0.6457	0.6278	0.096
C16D	0.8126(3)	0.6927(3)	0.64241(17)	0.0763(11)
H16G	0.8768	0.7459	0.6292	0.092
H16H	0.8136	0.6298	0.6301	0.092
C17D	0.8110(4)	0.7012(4)	0.70807(19)	0.0878(13)
H17G	0.8160	0.7665	0.7203	0.105
H17H	0.7440	0.6517	0.7209	0.105
C18D	0.8959(4)	0.6875(4)	0.7373(2)	0.1064(16)
H18J	0.8826	0.6185	0.7328	0.160
H18K	0.8993	0.7070	0.7785	0.160
H18L	0.9617	0.7278	0.7198	0.160
O1E	0.02373(19)	0.8334(2)	0.07033(15)	0.0873(9)
H1E	0.0599	0.8875	0.0878	0.131
O2E	0.46822(18)	1.14249(18)	0.11748(13)	0.0748(7)
N1E	0.23262(19)	0.94286(19)	0.07614(10)	0.0482(6)
C2E	0.1941(3)	0.8528(2)	0.04811(13)	0.0528(8)
C3E	0.0859(3)	0.7967(3)	0.04651(16)	0.0662(9)
C4E	0.0436(4)	0.7052(3)	0.0204(2)	0.0831(12)
H4E	-0.0292	0.6675	0.0197	0.100
C5E	0.1068(5)	0.6661(4)	-0.0053(2)	0.0931(14)
H5E	0.0762	0.6019	-0.0232	0.112
C6E	0.2108(4)	0.7183(3)	-0.00530(18)	0.0835(12)
H6E	0.2525	0.6908	-0.0231	0.100
C7E	0.2571(3)	0.8135(3)	0.02114(15)	0.0623(9)
C8E	0.3639(3)	0.8741(3)	0.02307(18)	0.0742(11)
H8E	0.4096	0.8522	0.0044	0.089
C9E	0.4023(3)	0.9634(3)	0.05133(17)	0.0662(9)
H9E	0.4745	1.0040	0.0530	0.079
C10E	0.3334(2)	0.9953(2)	0.07813(13)	0.0500(7)
C11E	0.3735(2)	1.0926(2)	0.11103(15)	0.0544(8)
N12E	0.3028(2)	1.1190(2)	0.13168(12)	0.0555(7)
H12E	0.2374	1.0789	0.1244	0.067
C13E	0.3255(3)	1.2095(3)	0.16546(18)	0.0750(10)
H13I	0.3960	1.2341	0.1827	0.090
H13J	0.2767	1.1951	0.1976	0.090
C14E	0.3189(4)	1.2888(3)	0.1319(2)	0.0964(14)
H14I	0.3389	1.3480	0.1582	0.116
H14J	0.3698	1.3051	0.1009	0.116
C15E	0.2166(6)	1.2651(5)	0.1055(5)	0.187(2)
H15I	0.1656	1.2494	0.1366	0.225

	x	y	z	U (eq)
H15J	0.1962	1.2056	0.0795	0.225
C16E	0.2111(6)	1.3471(5)	0.0707(5)	0.187(2)
H16I	0.2566	1.3549	0.0375	0.225
H16J	0.1397	1.3205	0.0544	0.225
C17E	0.2317(6)	1.4312(5)	0.0906(5)	0.187(2)
H17I	0.3066	1.4625	0.1004	0.225
H17J	0.1959	1.4239	0.1278	0.225
C18E	0.2102(6)	1.5035(5)	0.0592(4)	0.168(3)
H18M	0.2463	1.5151	0.0225	0.252
H18N	0.2343	1.5649	0.0828	0.252
H18O	0.1357	1.4780	0.0514	0.252
O1F	0.5714(2)	0.3426(2)	0.11772(15)	0.0893(9)
H1F	0.5605	0.2847	0.1229	0.134
O2F	0.7776(3)	0.0889(3)	0.19862(12)	0.1167(14)
N1F	0.7038(2)	0.2683(2)	0.15230(12)	0.0643(8)
C2F	0.7432(3)	0.3638(3)	0.13935(17)	0.0757(11)
C3F	0.6728(4)	0.4001(3)	0.12173(19)	0.0803(12)
C4F	0.7097(5)	0.4956(4)	0.1075(3)	0.119(2)
H4F	0.6638	0.5214	0.0949	0.143
C5F	0.8167(8)	0.5546(5)	0.1119(4)	0.165(4)
H5F	0.8411	0.6213	0.1034	0.198
C6F	0.8854(6)	0.5234(6)	0.1272(4)	0.158(4)
H6F	0.9572	0.5657	0.1275	0.190
C7F	0.8502(4)	0.4266(5)	0.1429(2)	0.112(2)
C8F	0.9154(5)	0.3853(7)	0.1612(3)	0.142(3)
H8F	0.9877	0.4249	0.1651	0.170
C9F	0.8772(4)	0.2911(6)	0.1733(2)	0.114(2)
H9F	0.9217	0.2633	0.1849	0.137
C10F	0.7678(3)	0.2331(4)	0.16846(15)	0.0775(12)
C11F	0.7227(4)	0.1273(4)	0.18227(17)	0.0876(14)
N12F	0.6212(3)	0.0793(3)	0.17443(19)	0.1000(14)
H12F	0.5873	0.1120	0.1629	0.120
C13F	0.5622(5)	-0.0242(5)	0.1837(4)	0.166(4)
H13K	0.5548	-0.0618	0.1464	0.199
H13L	0.6022	-0.0441	0.2107	0.199
C14F	0.4622(5)	-0.0505(5)	0.2059(3)	0.127(2)
H14K	0.4273	-0.0200	0.1827	0.152
H14L	0.4707	-0.0213	0.2459	0.152
C15F	0.3905(9)	-0.1595(6)	0.2072(4)	0.210(5)
H15K	0.3973	-0.1913	0.1701	0.252
H15L	0.4168	-0.1861	0.2382	0.252
C16F	0.2770(8)	-0.1912(8)	0.2163(4)	0.204(4)
H16K	0.2616	-0.1409	0.1985	0.245
H16L	0.2718	-0.1811	0.2585	0.245
C17F	0.1828(9)	-0.2885(8)	0.1995(6)	0.286(5)
H17K	0.1223	-0.2962	0.2227	0.343
H17L	0.1641	-0.2935	0.1579	0.343
C18F	0.2229(10)	-0.3641(10)	0.2139(7)	0.286(5)
H18P	0.2612	-0.3738	0.1812	0.428
H18Q	0.1643	-0.4263	0.2214	0.428
H18R	0.2686	-0.3403	0.2484	0.428

Tabelle A.18.: Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for **25**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U ₁₂
O1	0.0512(13)	0.0572(14)	0.101(2)	-0.0194(13)	0.0188(13)	0.0153(11)
O2	0.0528(14)	0.0528(13)	0.0803(17)	0.0045(12)	-0.0057(12)	0.0099(11)
N1	0.0483(14)	0.0412(13)	0.0442(13)	0.0037(10)	0.0039(11)	0.0199(11)
C2	0.0484(16)	0.0411(15)	0.0400(15)	0.0042(12)	0.0027(12)	0.0205(13)
C3	0.0524(18)	0.0450(16)	0.0522(18)	-0.0012(13)	0.0075(14)	0.0192(14)
C4	0.0558(19)	0.0488(18)	0.063(2)	-0.0017(15)	0.0051(16)	0.0138(15)
C5	0.072(2)	0.0440(17)	0.064(2)	-0.0049(15)	0.0056(18)	0.0189(17)
C6	0.072(2)	0.0527(19)	0.077(2)	-0.0099(17)	0.0099(19)	0.0325(18)
C7	0.0527(18)	0.0511(17)	0.0584(19)	-0.0002(14)	0.0038(15)	0.0267(15)
C8	0.058(2)	0.063(2)	0.111(3)	-0.008(2)	0.016(2)	0.0327(19)
C9	0.0423(18)	0.059(2)	0.101(3)	-0.0024(19)	0.0065(18)	0.0196(16)
C10	0.0450(17)	0.0424(15)	0.0531(17)	0.0037(13)	-0.0009(13)	0.0163(13)

C10E	0.0477(17)	0.0632(19)	0.0497(17)	0.0173(14)	0.0037(13)	0.0326(16)
C11E	0.0448(18)	0.0613(19)	0.064(2)	0.0166(16)	-0.0039(15)	0.0282(16)
N12E	0.0517(15)	0.0640(17)	0.0568(16)	0.0043(13)	-0.0035(12)	0.0305(14)
C13E	0.078(3)	0.074(2)	0.081(3)	-0.004(2)	-0.005(2)	0.041(2)
C14E	0.098(3)	0.071(3)	0.125(4)	-0.002(3)	-0.017(3)	0.042(3)
C15E	0.159(4)	0.101(3)	0.309(7)	0.021(4)	-0.079(4)	0.063(3)
C16E	0.159(4)	0.101(3)	0.309(7)	0.021(4)	-0.079(4)	0.063(3)
C17E	0.159(4)	0.101(3)	0.309(7)	0.021(4)	-0.079(4)	0.063(3)
C18E	0.191(7)	0.099(4)	0.223(8)	0.024(5)	-0.064(6)	0.071(5)
O1F	0.089(2)	0.0686(17)	0.115(2)	0.0240(17)	-0.0047(18)	0.0374(16)
O2F	0.130(3)	0.237(4)	0.0630(17)	0.031(2)	0.0122(17)	0.151(3)
N1F	0.0566(17)	0.091(2)	0.0469(15)	-0.0034(15)	-0.0055(13)	0.0346(17)
C2F	0.068(2)	0.077(3)	0.057(2)	-0.0191(19)	-0.0025(18)	0.010(2)
C3F	0.087(3)	0.064(2)	0.078(3)	0.000(2)	0.006(2)	0.021(2)
C4F	0.142(5)	0.061(3)	0.136(5)	0.003(3)	0.023(4)	0.027(3)
C5F	0.179(8)	0.062(4)	0.185(8)	-0.021(4)	0.052(7)	-0.010(5)
C6F	0.107(5)	0.093(5)	0.202(8)	-0.057(5)	0.017(5)	-0.019(4)
C7F	0.071(3)	0.115(4)	0.102(4)	-0.049(3)	-0.008(3)	0.001(3)
C8F	0.064(3)	0.178(7)	0.128(5)	-0.082(5)	-0.024(3)	0.009(4)
C9F	0.067(3)	0.201(7)	0.078(3)	-0.051(4)	-0.031(2)	0.067(4)
C10F	0.064(2)	0.133(4)	0.0435(19)	-0.011(2)	-0.0075(17)	0.051(3)
C11F	0.091(3)	0.163(5)	0.054(2)	0.024(3)	0.010(2)	0.095(3)
N12F	0.083(3)	0.121(3)	0.140(3)	0.070(3)	0.037(2)	0.078(2)
C13F	0.155(6)	0.156(6)	0.266(9)	0.141(6)	0.132(6)	0.126(5)
C14F	0.154(6)	0.121(5)	0.124(5)	0.041(4)	0.012(4)	0.072(4)
C15F	0.303(12)	0.139(6)	0.233(10)	0.104(6)	0.182(9)	0.126(8)
C16F	0.182(9)	0.234(11)	0.160(8)	0.079(7)	-0.008(7)	0.048(8)
C17F	0.232(10)	0.309(14)	0.346(13)	0.112(11)	0.100(9)	0.135(9)
C18F	0.232(10)	0.309(14)	0.346(13)	0.112(11)	0.100(9)	0.135(9)

Tabelle A.20.: Bond lengths [\AA] for **25**.

O1-C3	1.355(4)	O2C-C11C	1.239(4)	N1E-C10E	1.316(4)
O2-C11	1.236(4)	N1C-C10C	1.324(4)	N1E-C2E	1.361(4)
N1-C10	1.314(4)	N1C-C2C	1.357(4)	C2E-C7E	1.412(5)
N1-C2	1.357(4)	C2C-C3C	1.416(4)	C2E-C3E	1.413(5)
C2-C7	1.417(4)	C2C-C7C	1.417(4)	C3E-C4E	1.359(6)
C2-C3	1.426(4)	C3C-C4C	1.370(5)	C4E-C5E	1.402(7)
C3-C4	1.367(4)	C4C-C5C	1.398(6)	C5E-C6E	1.355(7)
C4-C5	1.404(5)	C5C-C6C	1.366(5)	C6E-C7E	1.409(6)
C5-C6	1.349(5)	C6C-C7C	1.415(5)	C7E-C8E	1.407(6)
C6-C7	1.410(5)	C7C-C8C	1.408(5)	C8E-C9E	1.355(6)
C7-C8	1.408(5)	C8C-C9C	1.362(5)	C9E-C10E	1.409(5)
C8-C9	1.355(5)	C9C-C10C	1.404(4)	C10E-C11E	1.498(5)
C9-C10	1.402(5)	C10C-C11C	1.506(4)	C11E-N12E	1.326(4)
C10-C11	1.502(4)	C11C-N12C	1.330(4)	N12E-C13E	1.453(5)
C11-N12	1.325(4)	N12C-C13C	1.463(4)	C13E-C14E	1.503(6)
N12-C13	1.462(4)	C13C-C14C	1.516(5)	C14E-C15E	1.473(8)
C13-C14	1.490(6)	C14C-C15C	1.520(5)	C15E-C16E	1.549(9)
C14-C15	1.509(6)	C15C-C16C	1.606(9)	C16E-C17E	1.243(9)
C15-C16	1.523(7)	C16C-C17C	1.327(8)	C17E-C18E	1.484(8)
C16-C17	1.499(7)	C17C-C18C	1.496(8)	O1F-C3F	1.336(5)
C17-C18	1.546(10)	O1D-C3D	1.351(4)	O2F-C11F	1.234(5)
O1B-C3B	1.349(3)	O2D-C11D	1.245(4)	N1F-C10F	1.308(5)
O2B-C11B	1.241(4)	N1D-C10D	1.303(4)	N1F-C2F	1.361(5)
N1B-C10B	1.314(4)	N1D-C2D	1.354(4)	C2F-C3F	1.412(6)
N1B-C2B	1.362(3)	C2D-C3D	1.395(5)	C2F-C7F	1.414(6)
C2B-C7B	1.415(4)	C2D-C7D	1.426(5)	C3F-C4F	1.372(6)
C2B-C3B	1.423(4)	C3D-C4D	1.378(5)	C4F-C5F	1.405(10)
C3B-C4B	1.367(4)	C4D-C5D	1.392(7)	C5F-C6F	1.319(12)
C4B-C5B	1.405(5)	C5D-C6D	1.341(7)	C6F-C7F	1.402(11)
C5B-C6B	1.358(5)	C6D-C7D	1.410(7)	C7F-C8F	1.408(10)
C6B-C7B	1.419(4)	C7D-C8D	1.391(7)	C8F-C9F	1.338(10)
C7B-C8B	1.411(5)	C8D-C9D	1.345(7)	C9F-C10F	1.431(7)
C8B-C9B	1.359(4)	C9D-C10D	1.421(5)	C10F-C11F	1.503(7)
C9B-C10B	1.411(4)	C10D-C11D	1.485(6)	C11F-N12F	1.325(6)
C10B-C11B	1.502(4)	C11D-N12D	1.337(5)	N12F-C13F	1.457(7)
C11B-N12B	1.326(4)	N12D-C13D	1.445(5)	C13F-C14F	1.420(8)
N12B-C13B	1.460(4)	C13D-C14D	1.518(5)	C14F-C15F	1.528(10)
C13B-C14B	1.519(6)	C14D-C15D	1.526(5)	C15F-C16F	1.505(12)
C14B-C15B	1.508(5)	C15D-C16D	1.498(6)	C16F-C17F	1.5408(10)
C15B-C16B	1.515(6)	C16D-C17D	1.520(6)	C17F-C18F	1.5391(10)
C16B-C17B	1.507(7)	C17D-C18D	1.488(7)		

A. Kristallographische Daten

C17B-C18B	1.542(10)	O1E-C3E	1.347(5)
O1C-C3C	1.349(4)	O2E-C11E	1.242(4)

Tabelle A.22.: Bond angles [°] for **25**.

C10-N1-C2	117.9(3)	C10D-N1D-C2D	118.4(3)
N1-C2-C7	123.2(3)	N1D-C2D-C3D	118.3(3)
N1-C2-C3	118.1(3)	N1D-C2D-C7D	122.3(4)
C7-C2-C3	118.7(3)	C3D-C2D-C7D	119.4(4)
O1-C3-C4	120.0(3)	O1D-C3D-C4D	119.9(4)
O1-C3-C2	119.6(3)	O1D-C3D-C2D	120.3(3)
C4-C3-C2	120.4(3)	C4D-C3D-C2D	119.7(4)
C3-C4-C5	119.8(3)	C3D-C4D-C5D	119.8(5)
C6-C5-C4	121.4(3)	C6D-C5D-C4D	122.4(5)
C5-C6-C7	120.6(3)	C5D-C6D-C7D	119.4(4)
C8-C7-C6	124.8(3)	C8D-C7D-C6D	124.2(5)
C8-C7-C2	116.2(3)	C8D-C7D-C2D	116.7(4)
C6-C7-C2	119.1(3)	C6D-C7D-C2D	119.1(5)
C9-C8-C7	120.3(3)	C9D-C8D-C7D	121.1(4)
C8-C9-C10	119.2(3)	C8D-C9D-C10D	118.1(4)
N1-C10-C9	123.3(3)	N1D-C10D-C9D	123.4(4)
N1-C10-C11	117.5(3)	N1D-C10D-C11D	116.7(3)
C9-C10-C11	119.2(3)	C9D-C10D-C11D	119.9(4)
O2-C11-N12	123.7(3)	O2D-C11D-N12D	122.4(4)
O2-C11-C10	120.3(3)	O2D-C11D-C10D	121.2(4)
N12-C11-C10	116.0(3)	N12D-C11D-C10D	116.4(3)
C11-N12-C13	121.9(3)	C11D-N12D-C13D	124.4(3)
N12-C13-C14	113.3(3)	N12D-C13D-C14D	112.9(3)
C13-C14-C15	115.8(4)	C13D-C14D-C15D	111.7(3)
C14-C15-C16	113.4(4)	C16D-C15D-C14D	114.7(3)
C17-C16-C15	115.6(5)	C15D-C16D-C17D	112.9(4)
C16-C17-C18	113.7(6)	C18D-C17D-C16D	113.7(4)
C10B-N1B-C2B	118.1(2)	C10E-N1E-C2E	118.0(3)
N1B-C2B-C7B	122.7(3)	N1E-C2E-C7E	123.2(3)
N1B-C2B-C3B	117.4(2)	N1E-C2E-C3E	117.7(3)
C7B-C2B-C3B	119.9(3)	C7E-C2E-C3E	119.1(3)
O1B-C3B-C4B	120.0(3)	O1E-C3E-C4E	119.5(4)
O1B-C3B-C2B	120.6(2)	O1E-C3E-C2E	120.5(3)
C4B-C3B-C2B	119.3(3)	C4E-C3E-C2E	120.1(4)
C3B-C4B-C5B	120.5(3)	C3E-C4E-C5E	120.4(4)
C6B-C5B-C4B	121.6(3)	C6E-C5E-C4E	121.2(4)
C5B-C6B-C7B	119.6(3)	C5E-C6E-C7E	119.9(4)
C8B-C7B-C2B	116.9(3)	C8E-C7E-C6E	124.4(4)
C8B-C7B-C6B	124.1(3)	C8E-C7E-C2E	116.3(3)
C2B-C7B-C6B	119.0(3)	C6E-C7E-C2E	119.3(4)
C9B-C8B-C7B	120.0(3)	C9E-C8E-C7E	120.5(3)
C8B-C9B-C10B	118.9(3)	C8E-C9E-C10E	119.0(3)
N1B-C10B-C9B	123.3(3)	N1E-C10E-C9E	123.0(3)
N1B-C10B-C11B	117.0(3)	N1E-C10E-C11E	116.7(3)
C9B-C10B-C11B	119.7(3)	C9E-C10E-C11E	120.3(3)
O2B-C11B-N12B	123.0(3)	O2E-C11E-N12E	124.4(3)
O2B-C11B-C10B	120.8(3)	O2E-C11E-C10E	119.5(3)
N12B-C11B-C10B	116.2(3)	N12E-C11E-C10E	116.1(3)
C11B-N12B-C13B	122.6(3)	C11E-N12E-C13E	124.6(3)
N12B-C13B-C14B	112.3(3)	N12E-C13E-C14E	114.7(4)
C15B-C14B-C13B	113.8(3)	C15E-C14E-C13E	115.3(5)
C14B-C15B-C16B	113.3(4)	C14E-C15E-C16E	114.8(6)
C17B-C16B-C15B	114.2(5)	C17E-C16E-C15E	125.1(9)
C16B-C17B-C18B	112.8(6)	C16E-C17E-C18E	123.9(9)
C10C-N1C-C2C	117.8(2)	C10F-N1F-C2F	118.5(4)
N1C-C2C-C3C	117.3(3)	N1F-C2F-C3F	117.5(4)
N1C-C2C-C7C	122.9(3)	N1F-C2F-C7F	122.8(5)
C3C-C2C-C7C	119.8(3)	C3F-C2F-C7F	119.7(5)
O1C-C3C-C4C	119.5(3)	O1F-C3F-C4F	119.5(5)
O1C-C3C-C2C	120.7(3)	O1F-C3F-C2F	121.2(4)
C4C-C3C-C2C	119.8(3)	C4F-C3F-C2F	119.3(5)
C3C-C4C-C5C	120.2(3)	C3F-C4F-C5F	118.5(7)
C6C-C5C-C4C	121.7(3)	C6F-C5F-C4F	124.3(7)
C5C-C6C-C7C	119.6(3)	C5F-C6F-C7F	118.5(7)
C8C-C7C-C6C	124.1(3)	C6F-C7F-C8F	124.0(7)
C8C-C7C-C2C	116.9(3)	C6F-C7F-C2F	119.6(7)
C6C-C7C-C2C	119.0(3)	C8F-C7F-C2F	116.4(6)
C9C-C8C-C7C	119.9(3)	C9F-C8F-C7F	121.1(5)

C8C-C9C-C10C	119.0(3)	C8F-C9F-C10F	118.6(6)
N1C-C10C-C9C	123.4(3)	N1F-C10F-C9F	122.7(5)
N1C-C10C-C11C	116.8(3)	N1F-C10F-C11F	117.6(4)
C9C-C10C-C11C	119.8(3)	C9F-C10F-C11F	119.7(5)
O2C-C11C-N12C	124.2(3)	O2F-C11F-N12F	123.4(5)
O2C-C11C-C10C	120.2(3)	O2F-C11F-C10F	121.7(5)
N12C-C11C-C10C	115.6(3)	N12F-C11F-C10F	115.0(3)
C11C-N12C-C13C	122.1(3)	C11F-N12F-C13F	124.0(4)
N12C-C13C-C14C	110.0(3)	C14F-C13F-N12F	115.2(5)
C13C-C14C-C15C	113.1(3)	C13F-C14F-C15F	117.3(6)
C14C-C15C-C16C	110.3(4)	C16F-C15F-C14F	119.2(7)
C17C-C16C-C15C	119.2(7)	C15F-C16F-C17F	130.9(10)
C16C-C17C-C18C	118.7(8)	C18F-C17F-C16F	102.0(10)

Tabelle A.24.: Hydrogen bonds for **25** [Å and °]

label D	label H	label A	distance DH	distance HA	distance DA	bondangle DHA
O1	H1	O2D	0.84	1.96	2.731(3)	152.8
O1	H1	N1	0.84	2.28	2.734(3)	114.5
N12	H12	O2D	0.88	2.16	3.034(4)	169.3
O1B	H1B	O2F	0.84	2.04	2.803(4)	151.0
O1B	H1B	N1B	0.84	2.28	2.737(3)	114.6
N12B	H12B	O2F	0.88	2.14	2.988(4)	160.4
O1C	H1C	O2	0.84	2.05	2.790(4)	146.7
O1C	H1C	N1C	0.84	2.27	2.727(3)	114.3
N12C	H12C	O2	0.88	2.30	3.151(4)	161.6
O1D	H1D	O2C	0.84	2.05	2.823(3)	153.0
O1D	H1D	N1D	0.84	2.28	2.719(4)	113.3
N12D	H12D	O2C	0.88	2.09	2.938(4)	160.9
O1E	H1E	O2B	0.84	2.02	2.786(4)	151.5
O1E	H1E	N1E	0.84	2.27	2.729(4)	114.5
N12E	H12E	O2B	0.88	2.08	2.928(4)	161.4
O1F	H1F	O2E	0.84	1.98	2.747(4)	150.6
O1F	H1F	N1F	0.84	2.28	2.733(4)	113.9
N12F	H12F	O2E	0.88	2.23	3.068(4)	159.3

Tabelle A.25.: Crystal data and structure refinement for **32**

Identification code	32
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂
Formula weight	202.21
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 11.211(1) Å b = 6.542(1) Å β = 110.16(1)° c = 13.965(1) Å
Volume	961.48(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.397 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.099 mm ⁻¹
F(000)	424
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.94 to 26.30°
Limiting indices	-13<=h<=13, -7<=k<=7, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	3381 / 1922 [R(int) = 0.0390]
Completeness to theta = 26.30	99.0 %
Max. and min. transmission	0.9902 and 0.9758
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1922 / 0 / 141
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR ² = 0.1069
R indices (all data)	R1 = 0.0868, wR ² = 0.1259
Largest diff. peak and hole	0.162 and -0.208 eÅ ⁻³

A. Kristallographische Daten

Tabelle A.27.: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **32**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)		x	y	z	U (eq)
N(1)	1174(2)	2214(2)	4594(1)	32(1)	C(9)	2210(2)	5875(3)	4196(1)	37(1)
C(2)	411(2)	3762(2)	4068(1)	30(1)	C(10)	2980(2)	4342(3)	4718(2)	38(1)
C(3)	-919(2)	3409(3)	3698(1)	31(1)	C(11)	2415(2)	2527(3)	4921(1)	32(1)
O(4)	-1363(1)	1546(2)	3868(1)	40(1)	N(12)	3119(2)	888(2)	5487(1)	38(1)
C(5)	-1744(2)	4870(3)	3157(1)	37(1)	C(13)	4404(2)	671(3)	5957(2)	40(1)
C(6)	-1273(2)	6774(3)	2977(1)	39(1)	O(14)	5178(1)	1935(2)	5913(1)	57(1)
C(7)	0(2)	7170(3)	3314(1)	37(1)	C(15)	4770(2)	-1272(3)	6552(2)	51(1)
C(8)	873(2)	5660(3)	3855(1)	33(1)					

Tabelle A.29.: Bond lengths [\AA] for **32**.

N(1)-C(11)	1.323(2)	C(5)-C(6)	1.368(2)	C(11)-N(12)	1.403(2)
N(1)-C(2)	1.365(2)	C(6)-C(7)	1.365(3)	N(12)-C(13)	1.369(2)
C(2)-C(8)	1.415(2)	C(7)-C(8)	1.412(3)	C(13)-O(14)	1.216(2)
C(2)-C(3)	1.418(3)	C(8)-C(9)	1.415(3)	C(13)-C(15)	1.496(3)
C(3)-C(5)	1.363(2)	C(9)-C(10)	1.359(3)		
C(3)-O(4)	1.368(2)	C(10)-C(11)	1.420(3)		

Tabelle A.30.: bond angles [$^\circ$] for **32**.

C(11)-N(1)-C(2)	117.40(15)	C(7)-C(8)-C(2)	119.36(18)
N(1)-C(2)-C(8)	123.89(17)	C(9)-C(8)-C(2)	115.96(17)
N(1)-C(2)-C(3)	117.38(15)	C(10)-C(9)-C(8)	120.70(17)
C(8)-C(2)-C(3)	118.72(16)	C(9)-C(10)-C(11)	118.65(18)
C(5)-C(3)-O(4)	120.18(17)	N(1)-C(11)-N(12)	113.42(15)
C(5)-C(3)-C(2)	121.00(16)	N(1)-C(11)-C(10)	123.33(17)
O(4)-C(3)-C(2)	118.80(15)	N(12)-C(11)-C(10)	123.26(18)
C(3)-C(5)-C(6)	119.64(19)	C(13)-N(12)-C(11)	130.17(17)
C(7)-C(6)-C(5)	121.20(18)	O(14)-C(13)-N(12)	123.80(19)
C(6)-C(7)-C(8)	120.04(17)	O(14)-C(13)-C(15)	122.79(19)
C(7)-C(8)-C(9)	124.66(17)	N(12)-C(13)-C(15)	113.40(18)

Tabelle A.32.: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **32**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
N(1)	28(1)	32(1)	37(1)	-2(1)	13(1)	-5(1)
C(2)	33(1)	29(1)	30(1)	-3(1)	15(1)	-4(1)
C(3)	34(1)	29(1)	34(1)	-1(1)	15(1)	-5(1)
O(4)	29(1)	32(1)	55(1)	8(1)	11(1)	-2(1)
C(5)	34(1)	37(1)	40(1)	3(1)	13(1)	0(1)
C(6)	47(1)	34(1)	39(1)	4(1)	19(1)	4(1)
C(7)	51(2)	29(1)	37(1)	-1(1)	22(1)	-6(1)
C(8)	41(1)	30(1)	31(1)	-3(1)	18(1)	-6(1)
C(9)	43(1)	32(1)	40(1)	-4(1)	21(1)	-12(1)
C(10)	34(1)	39(1)	44(1)	-5(1)	17(1)	-11(1)
C(11)	30(1)	33(1)	34(1)	-4(1)	14(1)	-4(1)
N(12)	26(1)	38(1)	48(1)	3(1)	12(1)	-7(1)
C(13)	30(1)	46(1)	43(1)	-7(1)	12(1)	-5(1)
O(14)	33(1)	61(1)	73(1)	6(1)	12(1)	-15(1)
C(15)	36(1)	52(1)	56(1)	3(1)	5(1)	-1(1)

Tabelle A.34.: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **32**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(4)	-747	777	4167	59	H(10)	3878	4484	4943	46
H(5)	-2631	4607	2904	44	H(12)	2650(20)	-100(30)	5619(14)	45
H(6)	-1852	7800	2615	47	H(15A)	5622	-1683	6580	76
H(7)	300	8463	3185	45	H(15B)	4160	-2348	6218	76
H(9)	2574	7103	4059	44	H(15C)	4768	-1058	7246	76

Tabelle A.36.: Crystal data and structure refinement for **27**

Identification code	27
Empirical formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
Formula weight	202.21
Temperature	173 K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	monoclinic, P21/n
Unit cell dimensions	a = 10.4299(5) \AA b = 4.8145(3) \AA β = 99.9708(35). c = 19.0451(9) \AA
Volume	941.90(9) \AA^3
Z, Calculated density	4, 1.426 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.101 mm^{-1}
F(000)	424
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.2 mm
Theta range for data collection	3.97 to 27.86.
Limiting indices	$0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 6$, $-25 \leq l \leq 24$
Reflections collected / unique	11314 / 2203 [R(int) = 0.030]
Max. and min. transmission	0.9802 and 0.9514
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2203 / 0 / 138
Goodness-of-fit on F^2	1.060
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0473, wR ² = 1.045
R indices (all data)	R1 = 0.0649, wR ² = 0.1140
Largest diff. peak and hole	0.21 and -0.23 $e\text{\AA}^{-3}$

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: 'x, y, z' '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2' '-x, -y, -z' 'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'

Tabelle A.38.: Atom coordinates and equivalent isotropic displacement parameters [\AA^2] for **27**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O1	0.86648(10)	0.1524(2)	0.06129(5)	0.0265(3)
H1	0.9215	0.0713	0.0411	0.040
O2	0.61940(13)	0.8472(2)	0.14352(7)	0.0427(3)
N3	0.93768(11)	0.2554(3)	-0.06960(6)	0.0244(3)
N11	0.67117(11)	0.4197(2)	0.10611(6)	0.0255(3)
H11	0.6789	0.2436	0.1184	0.031
C1	0.80332(13)	0.3469(3)	0.01697(7)	0.0221(3)
C2	0.83716(13)	0.4036(3)	-0.05051(7)	0.0225(3)
C4	0.96997(15)	0.3129(3)	-0.13204(8)	0.0286(3)
H4	1.0402	0.2128	-0.1457	0.034
C5	0.90674(16)	0.5134(3)	-0.17956(8)	0.0305(4)
H5	0.9334	0.5450	-0.2241	0.037
C6	0.80656(15)	0.6618(3)	-0.16076(8)	0.0299(4)
H6	0.7630	0.7983	-0.1922	0.036
C7	0.76784(14)	0.6118(3)	-0.09440(8)	0.0256(3)
C8	0.66594(14)	0.7565(3)	-0.07010(8)	0.0287(3)

A. Kristallographische Daten

H8	0.6187	0.8951	-0.0993	0.034
C9	0.63519(14)	0.6979(3)	-0.00482(8)	0.0274(3)
H9	0.5666	0.7965	0.0110	0.033
C10	0.70418(13)	0.4924(3)	0.03948(7)	0.0233(3)
C12	0.62892(14)	0.5948(3)	0.15266(8)	0.0280(3)
C13	0.59357(17)	0.4617(3)	0.21807(8)	0.0340(4)
H13A	0.6447	0.5463	0.2607	0.051
H13B	0.6123	0.2623	0.2176	0.051
H13C	0.5006	0.4897	0.2185	0.051

Tabelle A.40.: Bond lengths [Å] for **27**

O(1)-C(1)	1.3530(17)	C(1)-C(10)	1.377(2)	C(6)-C(7)	1.412(2)
O(2)-C(12)	1.2289(18)	C(1)-C(2)	1.417(2)	C(7)-C(8)	1.414(2)
N(3)-C(4)	1.3201(19)	C(2)-C(7)	1.420(2)	C(8)-C(9)	1.366(2)
N(3)-C(2)	1.3683(18)	C(4)-C(5)	1.407(2)	C(9)-C(10)	1.414(2)
N(11)-C(12)	1.3513(18)	C(5)-C(6)	1.364(2)	C(12)-C(13)	1.503(2)
N(11)-C(10)	1.4151(18)				

Tabelle A.42.: Bond angles [°] for **27**

C(4)-N(3)-C(2)	117.18(13)	C(6)-C(7)-C(8)	123.81(14)
C(12)-N(11)-C(10)	126.28(12)	C(6)-C(7)-C(2)	116.84(13)
O(1)-C(1)-C(10)	117.93(12)	C(8)-C(7)-C(2)	119.35(13)
O(1)-C(1)-C(2)	121.89(12)	C(9)-C(8)-C(7)	120.28(14)
C(10)-C(1)-C(2)	120.17(13)	C(8)-C(9)-C(10)	120.82(14)
N(3)-C(2)-C(1)	117.60(12)	C(1)-C(10)-C(9)	120.14(13)
N(3)-C(2)-C(7)	123.16(13)	C(1)-C(10)-N(11)	117.76(12)
C(1)-C(2)-C(7)	119.23(13)	C(9)-C(10)-N(11)	122.04(13)
N(3)-C(4)-C(5)	123.99(14)	O(2)-C(12)-N(11)	123.46(14)
C(6)-C(5)-C(4)	119.05(14)	O(2)-C(12)-C(13)	120.91(14)
C(5)-C(6)-C(7)	119.77(14)	N(11)-C(12)-C(13)	115.63(13)

Tabelle A.44.: Anisotropic displacement parameters for **27**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	0.0290(5)	0.0245(5)	0.0269(5)	0.0043(4)	0.0079(4)	0.0079(4)
O2	0.0681(9)	0.0182(5)	0.0463(7)	0.0000(5)	0.0225(7)	0.0035(5)
N3	0.0266(6)	0.0218(6)	0.0249(6)	0.0001(5)	0.0048(5)	-0.0008(5)
N11	0.0298(7)	0.0172(6)	0.0310(7)	0.0027(5)	0.0097(5)	0.0025(5)
C1	0.0225(7)	0.0167(6)	0.0259(7)	0.0021(5)	0.0006(6)	-0.0003(5)
C2	0.0227(7)	0.0182(7)	0.0255(7)	-0.0007(6)	0.0011(6)	-0.0025(6)
C4	0.0325(8)	0.0271(8)	0.0268(8)	-0.0008(6)	0.0073(6)	-0.0009(6)
C5	0.0374(8)	0.0297(8)	0.0243(7)	0.0014(6)	0.0047(6)	-0.0064(7)
C6	0.0352(8)	0.0247(7)	0.0274(8)	0.0050(6)	-0.0013(7)	-0.0025(6)
C7	0.0273(7)	0.0213(7)	0.0262(7)	0.0008(6)	-0.0008(6)	-0.0042(6)
C8	0.0286(8)	0.0225(7)	0.0327(8)	0.0049(6)	-0.0008(6)	0.0016(6)
C9	0.0254(7)	0.0204(7)	0.0360(8)	0.0011(6)	0.0043(6)	0.0021(6)
C10	0.0244(7)	0.0183(7)	0.0273(7)	-0.0001(6)	0.0045(6)	-0.0022(6)
C12	0.0299(8)	0.0210(7)	0.0341(8)	-0.0012(6)	0.0082(7)	0.0007(6)
C13	0.0447(9)	0.0246(8)	0.0356(8)	-0.0019(7)	0.0153(7)	0.0001(7)

Tabelle A.46.: Torsion angels [°] for **27**

C(4)-N(3)-C(2)-C(1)	-178.89(13)	C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-0.5(2)
C(4)-N(3)-C(2)-C(7)	0.1(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.33(14)
O(1)-C(1)-C(2)-N(3)	-0.5(2)	C(2)-C(7)-C(8)-C(9)	0.5(2)
C(10)-C(1)-C(2)-N(3)	179.06(13)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.0(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-179.52(13)	O(1)-C(1)-C(10)-C(9)	179.96(12)
C(10)-C(1)-C(2)-C(7)	0.1(2)	C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	0.4(2)
C(2)-N(3)-C(4)-C(5)	-0.6(2)	O(1)-C(1)-C(10)-N(11)	-2.8(2)
N(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.7(2)	C(2)-C(1)-C(10)-N(11)	177.60(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(2)	C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	-0.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	179.48(15)	C(8)-C(9)-C(10)-N(11)	-177.49(13)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.3(2)	C(12)-N(11)-C(10)-C(1)	146.30(14)
N(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.4(2)	C(12)-N(11)-C(10)-C(9)	-36.5(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	179.34(13)	C(10)-N(11)-C(12)-O(2)	-3.4(2)
N(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-179.43(13)	C(10)-N(11)-C(12)-C(13)	176.81(13)

Tabelle A.48.: Hydrogen bonds for **27** [Å and °]

label D	label H	label A	distance DH	distance HA	distance DA	bondangle DHA
O1	H1	N3	0.84	2.16	2.8180(15)	135.5
O1	H1	N3	0.84	2.32	2.7665(15)	113.7
N11	H11	O2	0.88	2.09	2.9208(16)	157.7

Tabelle A.49.: Crystal data and structure refinement for **69**.

Identification code	69
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂
Formula weight	307.35
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	tetragonal, P41212 (No. 92)
Unit cell dimensions	a = 13.895(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.895(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.776(1) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3239.0(10) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.261 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.681 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	4.13 to 74.07°
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	3674 / 3294 [R(int) = 0.1136]
Completeness to theta = 74.07	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9350 and 0.8759
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3294 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0617, wR ² = 0.1565
R indices (all data)	R1 = 0.0862, wR ² = 0.1680
Absolute structure parameter	0.0(4)
Largest diff. peak and hole	0.239 and -0.263 eÅ ⁻³

A. Kristallographische Daten

Tabelle A.51.: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **69**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	-2505(2)	4774(2)	1701(1)	32(1)	N(11)	-1097(2)	5651(2)	2043(1)	37(1)
O(1)	-2518(1)	4514(2)	2481(1)	41(1)	C(12)	-156(2)	5868(2)	1916(1)	34(1)
C(2)	-3199(2)	4434(2)	1151(2)	35(1)	O(12)	217(1)	5914(2)	1248(1)	41(1)
N(3)	-3874(2)	3800(2)	1404(1)	41(1)	N(13)	354(2)	6052(2)	2587(1)	44(1)
C(4)	-4477(3)	3442(3)	869(2)	54(1)	C(14)	1379(2)	6222(2)	2571(2)	42(1)
C(5)	-4462(3)	3699(3)	58(2)	61(1)	C(15)	1649(2)	6810(3)	3303(2)	61(1)
C(6)	-3812(3)	4356(3)	-193(2)	59(1)	C(16)	1982(2)	5308(2)	2545(2)	39(1)
C(7)	-3141(2)	4755(2)	344(2)	44(1)	C(17)	2890(2)	5322(2)	2192(2)	48(1)
C(8)	-2424(2)	5414(2)	130(2)	50(1)	C(18)	3485(2)	4542(3)	2209(2)	62(1)
C(9)	-1751(2)	5720(2)	668(2)	44(1)	C(19)	3183(3)	3706(3)	2581(2)	66(1)
C(10)	-1777(2)	5372(2)	1467(1)	34(1)	C(20)	2289(3)	3669(3)	2927(2)	63(1)
					C(21)	1693(2)	4465(2)	2909(2)	50(1)

Tabelle A.53.: Bond lengths [\AA] for **69**.

C(1)-O(1)	1.359(3)	C(7)-C(8)	1.401(4)	C(14)-C(15)	1.523(4)
C(1)-C(10)	1.367(4)	C(8)-C(9)	1.368(4)	C(16)-C(21)	1.380(4)
C(1)-C(2)	1.415(3)	C(9)-C(10)	1.424(4)	C(16)-C(17)	1.393(4)
C(2)-N(3)	1.355(4)	C(10)-N(11)	1.406(3)	C(17)-C(18)	1.363(5)
C(2)-C(7)	1.428(3)	N(11)-C(12)	1.359(4)	C(18)-C(19)	1.384(6)
N(3)-C(4)	1.324(4)	C(12)-O(12)	1.236(3)	C(19)-C(20)	1.372(6)
C(4)-C(5)	1.407(5)	C(12)-N(13)	1.355(3)	C(20)-C(21)	1.381(5)
C(5)-C(6)	1.351(5)	N(13)-C(14)	1.445(3)		
C(6)-C(7)	1.410(4)	C(14)-C(16)	1.522(4)		

Tabelle A.54.: Bond angles [$^\circ$] for **69**.

O(1)-C(1)-C(10)	116.6(2)	N(11)-C(10)-C(9)	122.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)	122.0(2)	C(12)-N(11)-C(10)	126.8(2)
C(10)-C(1)-C(2)	121.3(2)	O(12)-C(12)-N(13)	121.6(2)
N(3)-C(2)-C(1)	119.0(2)	O(12)-C(12)-N(11)	123.9(2)
N(3)-C(2)-C(7)	122.6(2)	N(13)-C(12)-N(11)	114.5(2)
C(1)-C(2)-C(7)	118.4(2)	C(12)-N(13)-C(14)	122.0(2)
C(4)-N(3)-C(2)	118.1(3)	N(13)-C(14)-C(16)	114.0(2)
N(3)-C(4)-C(5)	123.4(3)	N(13)-C(14)-C(15)	108.3(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9(3)	C(16)-C(14)-C(15)	109.6(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.6(3)	C(21)-C(16)-C(17)	117.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	124.3(3)	C(21)-C(16)-C(14)	122.4(3)
C(8)-C(7)-C(2)	119.2(2)	C(17)-C(16)-C(14)	119.9(3)
C(6)-C(7)-C(2)	116.5(3)	C(18)-C(17)-C(16)	121.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.3(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.7(4)
C(1)-C(10)-N(11)	117.9(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.2(3)
C(1)-C(10)-C(9)	119.7(2)	C(16)-C(21)-C(20)	121.0(3)

Tabelle A.55.: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **69**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	38(1)	37(1)	22(1)	3(1)	0(1)	6(1)
O(1)	42(1)	60(1)	23(1)	8(1)	-3(1)	-9(1)
C(2)	40(1)	38(1)	28(1)	0(1)	-1(1)	2(1)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(3)	46(1)	45(1)	33(1)	1(1)	-2(1)	-6(1)
C(4)	61(2)	59(2)	43(2)	-1(1)	-8(1)	-18(2)
C(5)	68(2)	77(2)	37(2)	-4(2)	-13(2)	-19(2)
C(6)	69(2)	80(2)	28(1)	3(2)	-13(1)	-12(2)
C(7)	51(2)	55(2)	26(1)	4(1)	-6(1)	-2(1)
C(8)	57(2)	66(2)	27(1)	12(1)	-4(1)	-9(2)
C(9)	46(2)	56(2)	29(1)	11(1)	-4(1)	-8(1)
C(10)	36(1)	41(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
N(11)	39(1)	55(1)	18(1)	3(1)	1(1)	-6(1)
C(12)	40(1)	39(1)	22(1)	0(1)	1(1)	4(1)
O(12)	45(1)	58(1)	20(1)	2(1)	8(1)	1(1)
N(13)	35(1)	76(2)	21(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(14)	39(1)	55(2)	31(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(15)	46(2)	83(2)	55(2)	-29(2)	-4(2)	1(2)
C(16)	39(1)	51(2)	25(1)	-3(1)	-2(1)	-5(1)
C(17)	42(2)	52(2)	49(2)	-4(1)	4(1)	-4(1)
C(18)	44(2)	69(2)	73(2)	-7(2)	0(2)	7(2)
C(19)	72(2)	60(2)	67(2)	-3(2)	-28(2)	14(2)
C(20)	78(3)	61(2)	50(2)	13(2)	-18(2)	-9(2)
C(21)	52(2)	61(2)	36(1)	7(1)	-3(1)	-9(2)

Tabelle A.57.: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **69**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(1)	-3110(30)	4140(30)	2590(30)	62	H(15A)	1287	7406	3305	92
H(4)	-4938	2992	1040	65	H(15B)	2332	6953	3291	92
H(5)	-4898	3420	-303	73	H(15C)	1500	6445	3781	92
H(6)	-3808	4548	-730	71	H(17)	3099	5886	1935	57
H(8)	-2404	5651	-395	60	H(18)	4096	4572	1970	74
H(9)	-1272	6159	512	52	H(19)	3589	3165	2597	80
H(11)	-1300(30)	5450(30)	2480(30)	56	H(20)	2081	3101	3178	76
H(13)	10(30)	5910(30)	3060(30)	66	H(21)	1082	4432	3147	60
H(14)	1530	6608	2091	50					

Tabelle A.58.: Crystal data and structure refinement for **77**.

Identification code	77
Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{-38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$
Formula weight	608.03
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 26.765(1) \AA $\alpha = 90^\circ$ b = 13.578(1) \AA $\beta = 97.59(1)^\circ$. c = 16.972(1) \AA $\gamma = 90^\circ$.
Volume	6113.8(6) \AA^3
Z, Calculated density	8, 1.321 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.845 mm^{-1}
F(000)	2560
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.68 to 26.25°.
Limiting indices	-32<=h<=33, -16<=k<=16, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	17936 / 6174 [R(int) = 0.0901]
Completeness to theta = 26.25	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9590 and 0.8491
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6174 / 0 / 380
Goodness-of-fit on F ²	1.015
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0607, wR ² = 0.1059
R indices (all data)	R1 = 0.1395, wR ² = 0.1338
Largest diff. peak and hole	0.342 and -0.506 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

A. Kristallographische Daten

Tabelle A.60.: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **77**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	7135(1)	1056(1)	1397(1)	54(1)
O(1)	6954(1)	-41(2)	608(2)	66(1)
O(1B)	7813(1)	-2549(2)	3149(2)	52(1)
O(2)	6308(2)	-2054(3)	-1108(2)	118(2)
O(2B)	7452(1)	319(2)	2343(2)	63(1)
C(1)	6477(2)	-288(3)	534(3)	64(1)
C(1B)	7429(2)	-2053(3)	3352(2)	48(1)
C(2)	6150(2)	194(3)	1028(3)	65(1)
C(2B)	7133(2)	-2492(3)	3906(2)	49(1)
C(4)	6112(2)	1364(4)	2017(3)	73(1)
C(4B)	7067(2)	-3798(3)	4767(2)	61(1)
C(5)	5610(2)	1144(4)	2052(4)	92(2)
C(5B)	6652(2)	-3370(4)	5051(3)	69(1)
C(6)	5375(2)	459(5)	1564(4)	105(2)
C(6B)	6476(2)	-2489(4)	4742(3)	68(1)
C(7)	5635(2)	-48(4)	1022(3)	83(2)
C(7B)	6714(2)	-2008(3)	4160(2)	57(1)
C(8)	5439(2)	-783(5)	481(4)	107(2)
C(8B)	6575(2)	-1081(4)	3822(3)	68(1)
C(9)	5731(2)	-1207(4)	-13(4)	95(2)
C(9B)	6858(2)	-661(3)	3311(3)	66(1)
C(10)	6246(2)	-997(4)	-2(3)	72(1)
C(10B)	7290(2)	-1112(3)	3073(2)	50(1)
C(11)	6519(3)	-1524(4)	-567(3)	81(2)
C(11B)	7575(2)	-547(3)	2540(2)	54(1)
C(13)	7342(2)	-1879(4)	-1013(3)	80(2)
C(13B)	8284(2)	-514(4)	1763(3)	75(1)
C(14)	7869(2)	-1485(4)	-890(3)	79(2)
C(14B)	8819(2)	-806(4)	1928(3)	88(2)
C(15)	8203(3)	-1974(4)	-1431(3)	92(2)
C(15B)	9119(2)	-437(6)	1286(4)	132(3)
C(16)	8729(3)	-1605(5)	-1336(4)	112(2)
C(16B)	9626(3)	-941(9)	1347(4)	178(5)
C(17)	9034(4)	-2116(8)	-1920(6)	181(4)
C(17B)	9867(3)	-992(8)	770(6)	195(5)
C(18)	9507(5)	-1885(11)	-1835(8)	293(8)
C(18B)	10360(3)	-1474(6)	765(5)	155(3)
N(3)	6378(1)	913(3)	1516(2)	59(1)
N(3B)	7299(1)	-3378(2)	4209(2)	52(1)
N(12)	7023(2)	-1425(3)	-496(3)	77(2)
N(12B)	7974(2)	-971(3)	2302(2)	64(1)

Tabelle A.62.: Bond lengths [\AA] for **77**.

Zn(1)-O(2B)	1.984(3)	C(6)-C(7)	1.405(8)
Zn(1)-O(1)	2.020(3)	C(6B)-C(7B)	1.405(6)
Zn(1)-O(1B)#1	2.042(3)	C(7)-C(8)	1.410(7)
Zn(1)-N(3)	2.073(4)	C(7B)-C(8B)	1.413(6)
Zn(1)-N(3B)#1	2.085(3)	C(8)-C(9)	1.349(8)
O(1)-C(1)	1.309(5)	C(8B)-C(9B)	1.351(6)
O(1B)-C(1B)	1.313(5)	C(9)-C(10)	1.404(7)
O(1B)-Zn(1)#2	2.042(3)	C(9B)-C(10B)	1.414(6)
O(2)-C(11)	1.242(6)	C(10)-C(11)	1.467(7)
O(2B)-C(11B)	1.255(5)	C(10B)-C(11B)	1.474(6)
C(1)-C(10)	1.411(6)	C(11)-N(12)	1.346(7)
C(1)-C(2)	1.445(7)	C(11B)-N(12B)	1.322(6)
C(1B)-C(10B)	1.396(5)	C(13)-N(12)	1.441(7)
C(1B)-C(2B)	1.438(5)	C(13)-C(14)	1.496(7)
C(2)-N(3)	1.370(5)	C(13B)-N(12B)	1.453(6)
C(2)-C(7)	1.415(7)	C(13B)-C(14B)	1.477(7)
C(2B)-N(3B)	1.360(5)	C(14)-C(15)	1.517(7)
C(2B)-C(7B)	1.414(6)	C(14B)-C(15B)	1.521(7)
C(4)-N(3)	1.327(6)	C(15)-C(16)	1.482(8)
C(4)-C(5)	1.388(7)	C(15B)-C(16B)	1.511(10)

C(4B)-N(3B)	1.329(5)	C(16)-C(17)	1.532(10)
C(4B)-C(5B)	1.395(6)	C(16B)-C(17B)	1.243(10)
C(5)-C(6)	1.344(7)	C(17)-C(18)	1.292(12)
C(5B)-C(6B)	1.365(6)	C(17B)-C(18B)	1.472(9)
	N(3B)-Zn(1)#2		2.085(3)

Tabelle A.64.: Bond angles [°] for **77**.

O(2B)-Zn(1)-O(1)	101.75(12)	C(6B)-C(7B)-C(2B)	116.7(4)
O(2B)-Zn(1)-O(1B)#1	99.37(11)	C(8B)-C(7B)-C(2B)	117.8(4)
O(1)-Zn(1)-O(1B)#1	158.86(12)	C(9)-C(8)-C(7)	120.6(6)
O(2B)-Zn(1)-N(3)	101.05(13)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	119.8(4)
O(1)-Zn(1)-N(3)	80.92(14)	C(8)-C(9)-C(10)	123.7(5)
O(1B)#1-Zn(1)-N(3)	93.94(13)	C(8B)-C(9B)-C(10B)	123.4(4)
O(2B)-Zn(1)-N(3B)#1	108.95(13)	C(9)-C(10)-C(1)	119.5(5)
O(1)-Zn(1)-N(3B)#1	94.12(13)	C(9)-C(10)-C(11)	117.7(5)
O(1B)#1-Zn(1)-N(3B)#1	80.05(12)	C(1)-C(10)-C(11)	122.8(5)
N(3)-Zn(1)-N(3B)#1	149.97(13)	C(1B)-C(10B)-C(9B)	119.4(4)
C(1)-O(1)-Zn(1)	113.5(3)	C(1B)-C(10B)-C(11B)	123.2(4)
C(1B)-O(1B)-Zn(1)#2	113.2(2)	C(9B)-C(10B)-C(11B)	117.4(4)
C(11B)-O(2B)-Zn(1)	139.4(3)	O(2)-C(11)-N(12)	118.5(6)
O(1)-C(1)-C(10)	125.1(5)	O(2)-C(11)-C(10)	123.3(6)
O(1)-C(1)-C(2)	119.1(4)	N(12)-C(11)-C(10)	118.2(5)
C(10)-C(1)-C(2)	115.8(5)	O(2B)-C(11B)-N(12B)	121.5(4)
O(1B)-C(1B)-C(10B)	124.4(4)	O(2B)-C(11B)-C(10B)	120.8(4)
O(1B)-C(1B)-C(2B)	118.5(4)	N(12B)-C(11B)-C(10B)	117.7(4)
C(10B)-C(1B)-C(2B)	117.1(4)	N(12)-C(13)-C(14)	112.7(4)
N(3)-C(2)-C(7)	121.7(5)	N(12B)-C(13B)-C(14B)	112.6(4)
N(3)-C(2)-C(1)	114.7(4)	C(13)-C(14)-C(15)	112.3(5)
C(7)-C(2)-C(1)	123.6(5)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	111.5(5)
N(3B)-C(2B)-C(7B)	122.0(4)	C(16)-C(15)-C(14)	114.4(5)
N(3B)-C(2B)-C(1B)	115.6(4)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	110.9(6)
C(7B)-C(2B)-C(1B)	122.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)	110.9(6)
N(3)-C(4)-C(5)	122.2(5)	C(17B)-C(16B)-C(15B)	121.7(9)
N(3B)-C(4B)-C(5B)	122.5(4)	C(18)-C(17)-C(16)	114.6(11)
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(6)	C(16B)-C(17B)-C(18B)	126.0(11)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	118.9(4)	C(4)-N(3)-C(2)	118.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.8(6)	C(4)-N(3)-Zn(1)	129.2(3)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	120.8(5)	C(2)-N(3)-Zn(1)	111.8(3)
C(6)-C(7)-C(8)	126.8(6)	C(4B)-N(3B)-C(2B)	119.2(4)
C(6)-C(7)-C(2)	116.5(5)	C(4B)-N(3B)-Zn(1)#2	129.2(3)
C(8)-C(7)-C(2)	116.7(6)	C(2B)-N(3B)-Zn(1)#2	111.3(3)
C(6B)-C(7B)-C(8B)	125.5(5)	C(11)-N(12)-C(13)	124.8(5)
		C(11B)-N(12B)-C(13B)	123.9(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ #2 $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$

Tabelle A.66.: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **77**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	71(1)	43(1)	47(1)	-4(1)	5(1)	-5(1)
O(1)	81(2)	60(2)	54(2)	-13(2)	4(2)	-14(2)
O(1B)	67(2)	39(2)	51(2)	3(1)	9(1)	4(2)
O(2)	163(4)	102(3)	80(3)	-36(2)	-14(3)	-45(3)
O(2B)	103(3)	33(2)	50(2)	-1(1)	-1(2)	2(2)
C(1)	87(4)	46(3)	52(3)	7(2)	-11(3)	-9(3)
C(1B)	60(3)	37(2)	44(2)	-8(2)	-2(2)	-5(2)
C(2)	75(4)	52(3)	63(3)	7(2)	-5(3)	0(3)
C(2B)	63(3)	39(2)	42(2)	-8(2)	1(2)	-5(2)
C(4)	72(4)	67(3)	80(3)	-4(3)	9(3)	0(3)
C(4B)	79(3)	52(3)	51(3)	2(2)	7(2)	-13(3)
C(5)	73(4)	85(4)	120(5)	-20(4)	18(3)	-5(3)

A. Kristallographische Daten

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(5B)	80(4)	73(4)	57(3)	-5(3)	21(3)	-16(3)
C(6)	78(4)	98(5)	141(6)	-18(4)	20(4)	-7(4)
C(6B)	69(3)	73(3)	65(3)	-18(3)	19(3)	-7(3)
C(7)	66(4)	69(4)	106(4)	0(3)	-15(3)	-13(3)
C(7B)	65(3)	51(3)	54(3)	-15(2)	6(2)	-5(2)
C(8)	82(5)	95(5)	137(6)	-19(4)	-9(4)	-19(4)
C(8B)	76(3)	55(3)	75(3)	-12(3)	12(3)	12(3)
C(9)	97(5)	78(4)	101(4)	-10(3)	-28(4)	-28(4)
C(9B)	92(4)	45(3)	59(3)	-3(2)	6(3)	4(3)
C(10)	98(4)	54(3)	59(3)	-2(3)	-10(3)	-12(3)
C(10B)	66(3)	34(2)	47(2)	-8(2)	0(2)	1(2)
C(11)	112(5)	62(3)	62(3)	8(3)	-10(3)	-19(3)
C(11B)	76(3)	40(3)	44(2)	-9(2)	-4(2)	-5(2)
C(13)	135(5)	54(3)	47(3)	-4(2)	-8(3)	-2(3)
C(13B)	90(4)	68(3)	67(3)	10(3)	12(3)	-9(3)
C(14)	134(5)	54(3)	45(3)	-6(2)	1(3)	11(3)
C(14B)	94(5)	87(4)	83(4)	3(3)	15(3)	6(3)
C(15)	148(6)	59(3)	63(3)	-4(3)	-4(4)	22(4)
C(15B)	84(5)	217(9)	100(5)	20(5)	28(4)	8(5)
C(16)	139(6)	114(5)	85(4)	-16(4)	25(4)	15(5)
C(16B)	94(6)	359(14)	83(5)	-16(7)	23(4)	9(8)
C(17)	125(8)	227(11)	199(10)	-36(8)	50(7)	6(8)
C(17B)	110(7)	266(12)	202(10)	-87(10)	-10(7)	37(8)
C(18)	255(16)	341(19)	322(17)	-31(14)	186(16)	9(15)
C(18B)	101(6)	197(9)	167(7)	-2(6)	23(5)	36(6)
N(3)	64(3)	54(2)	58(2)	1(2)	0(2)	-4(2)
N(3B)	64(2)	48(2)	44(2)	-3(2)	2(2)	-5(2)
N(12)	134(5)	48(3)	47(3)	-10(2)	3(3)	0(3)
N(12B)	78(3)	48(3)	65(2)	13(2)	10(2)	-3(2)

Tabelle A.68.: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **77**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(4)	6272	1854	2362	88	H(15B)	8052	-1873	-1990	110
H(4B)	7188	-4413	4981	73	H(15C)	8928	-568	757	159
H(5)	5431	1477	2420	110	H(15D)	9168	283	1342	159
H(5B)	6495	-3686	5453	83	H(16A)	8889	-1727	-785	134
H(6)	5030	316	1586	126	H(16B)	8727	-885	-1431	134
H(6B)	6189	-2198	4922	82	H(16C)	9848	-611	1782	213
H(8)	5097	-981	464	128	H(16D)	9577	-1624	1525	213
H(8B)	6283	-754	3953	82	H(17A)	9004	-2837	-1856	217
H(9)	5581	-1674	-388	115	H(17B)	8884	-1948	-2469	217
H(9B)	6762	-30	3101	79	H(17C)	9913	-304	600	234
H(13A)	7196	-1769	-1572	96	H(17D)	9637	-1306	338	234
H(13B)	7352	-2599	-917	96	H(18A)	9691	-2364	-2118	439
H(13C)	8258	211	1807	89	H(18B)	9641	-1891	-1269	439
H(13D)	8152	-700	1210	89	H(18C)	9547	-1226	-2053	439
H(14A)	8015	-1592	-329	94	H(18D)	10518	-1227	316	232
H(14B)	7860	-767	-991	94	H(18E)	10312	-2188	713	232
H(14C)	8842	-1533	1960	105	H(18F)	10576	-1328	1263	232
H(14D)	8966	-535	2449	105	H(12)	7111(18)	-1070(30)	-170(30)	69(17)
H(15A)	8210	-2692	-1327	110	H(12B)	8039(17)	-1550(30)	2450(30)	79(17)

Tabelle A.70.: Hydrogen bonds for **77** [\AA and $^\circ$].

D-H...A \AA	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N(12)-H(12)...O(1)	0.75(5)	2.01(5)	2.677(5)	150(5)
N(12B)-H(12B)...O(1B)	0.83(5)	1.95(5)	2.647(5)	140(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2 ; #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2

Tabelle A.71.: Crystal data and structure refinement for **89**.

Identification code	89
Empirical formula	C ₁₂₀ H ₁₂₀ N ₁₈ O ₁₈ Zn ₃
Formula weight	2298.45
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21 (No. 4)
Unit cell dimensions	a = 14.729(1) Å b = 18.049(1) Å β = 108.50(1)°. c = 21.493(1) Å
Volume	5418.5(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.409 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.737 mm ⁻¹
F(000)	2400
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.46 to 22.50°.
Limiting indices	-15<=h<=15, -19<=k<=19, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	13203 / 13203 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 22.50	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9641 and 0.7824
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13203 / 37 / 1276
Goodness-of-fit on F ²	1.105
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0974, wR ² = 0.1819
R indices (all data)	R1 = 0.1606, wR ² = 0.2113
Absolute structure parameter	0.07(2)
Largest diff. peak and hole	0.575 and -0.404 eÅ ⁻³

Tabelle A.73.: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **89**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7136(1)	4463(1)	7586(1)	51(1)
Zn(2)	8207(1)	3401(1)	8542(1)	54(1)
Zn(3)	6087(1)	5533(1)	6636(1)	58(1)
O(11)	8237(6)	4588(6)	8451(4)	49(3)
C(12)	8190(10)	4924(10)	8998(9)	60(5)
C(13)	8208(9)	4430(13)	9555(6)	56(4)
N(14)	8273(8)	3714(8)	9483(6)	53(3)
C(15)	8285(11)	3276(10)	9982(9)	70(5)
C(16)	8224(13)	3559(12)	10573(9)	81(6)
C(17)	8143(11)	4265(12)	10651(9)	72(5)
C(18)	8129(10)	4789(12)	10147(8)	71(5)
C(19)	8112(12)	5557(11)	10201(9)	72(5)
C(21)	8180(10)	5657(12)	9120(8)	62(5)
C(20)	8117(10)	6011(10)	9711(8)	62(5)
N(22)	8178(8)	6101(7)	8565(7)	55(4)
C(23)	8537(11)	6767(12)	8563(9)	64(5)
O(24)	8811(9)	7201(7)	9054(7)	91(4)
N(25)	8586(12)	7026(9)	7975(8)	86(5)
C(26)	8979(15)	7717(10)	7904(10)	88(7)
C(27)	9979(15)	7702(15)	8017(14)	175(15)
C(28)	8482(14)	7920(11)	7171(7)	210(20)
C(29)	8455(18)	7634(11)	6565(10)	540(80)
C(30)	7800(20)	7911(14)	5994(7)	370(40)
C(31)	7176(15)	8474(14)	6029(9)	230(20)
C(32)	7203(15)	8760(12)	6635(12)	390(50)
C(33)	7856(17)	8483(12)	7206(9)	260(20)
O(41)	8029(6)	3559(6)	7525(5)	53(3)
C(42)	8901(9)	3557(9)	7426(8)	52(4)
C(43)	9721(10)	3354(9)	7945(7)	54(4)
N(44)	9580(8)	3220(7)	8566(5)	48(3)
C(45)	10348(12)	3047(9)	9041(8)	60(5)
C(46)	11290(11)	3008(11)	9032(10)	86(6)
C(47)	11415(11)	3169(11)	8421(9)	78(6)
C(48)	10644(9)	3321(9)	7896(8)	56(4)

A. Kristallographische Daten

	x	y	z	U(eq)
C(49)	10722(10)	3501(11)	7252(9)	73(5)
C(50)	9950(10)	3663(10)	6741(7)	67(5)
C(51)	9009(10)	3681(8)	6820(7)	48(4)
N(52)	8177(7)	3857(7)	6330(6)	57(4)
C(53)	7992(12)	3714(10)	5648(9)	65(5)
O(54)	8551(8)	3459(8)	5416(5)	85(4)
N(55)	7080(9)	3942(8)	5301(7)	73(4)
C(56)	6626(12)	3654(11)	4623(8)	83(6)
C(57)	6181(13)	2924(9)	4634(8)	72(5)
C(58)	5948(7)	4245(6)	4230(5)	60(5)
C(59)	5256(8)	4552(8)	4466(5)	91(6)
C(60)	4620(8)	5075(8)	4094(7)	112(8)
C(61)	4676(9)	5291(7)	3486(7)	112(8)
C(62)	5368(10)	4983(8)	3250(5)	105(7)
C(63)	6004(8)	4460(7)	3622(6)	86(6)
O(71)	6690(6)	3678(6)	8147(5)	56(3)
C(72)	6188(10)	3030(11)	8018(8)	54(5)
C(73)	6603(11)	2329(9)	8191(7)	45(4)
N(74)	7582(10)	2359(8)	8457(6)	61(4)
C(75)	8013(13)	1769(12)	8634(8)	67(5)
C(76)	7544(16)	1052(11)	8552(7)	80(6)
C(77)	6535(14)	1037(12)	8295(8)	80(6)
C(78)	6085(12)	1665(10)	8088(8)	53(4)
C(79)	5078(13)	1746(12)	7800(9)	75(5)
C(80)	4669(12)	2410(11)	7646(9)	71(5)
C(81)	5165(11)	3047(10)	7741(8)	55(4)
N(82)	4769(8)	3726(9)	7561(7)	66(4)
C(83)	3825(11)	3954(11)	7465(8)	62(5)
O(84)	3203(8)	3517(8)	7483(8)	117(5)
N(85)	3655(8)	4671(9)	7294(6)	66(4)
C(86)	2777(11)	5027(11)	7320(8)	72(5)
C(87)	2867(14)	5139(11)	8055(9)	104(7)
C(88)	2612(9)	5757(8)	6952(6)	71(6)
C(89)	1872(8)	5818(9)	6361(7)	103(8)
C(90)	1724(9)	6482(12)	6016(6)	139(12)
C(91)	2316(13)	7085(9)	6261(10)	155(13)
C(92)	3056(11)	7025(8)	6851(10)	132(10)
C(93)	3204(8)	6361(10)	7196(6)	84(6)
O(101)	6368(6)	4355(6)	6602(4)	50(3)
C(102)	5551(11)	4013(8)	6301(7)	49(4)
C(103)	4682(9)	4417(10)	6002(6)	47(4)
N(104)	4731(8)	5171(8)	6054(6)	55(4)
C(105)	3985(9)	5612(11)	5749(7)	62(5)
C(106)	3139(12)	5227(13)	5431(8)	78(6)
C(107)	3010(10)	4497(12)	5384(7)	59(5)
C(108)	3817(11)	4059(12)	5686(8)	67(5)
C(109)	3790(11)	3272(12)	5674(8)	74(5)
C(110)	4645(11)	2854(11)	5956(8)	72(5)
C(111)	5491(9)	3265(11)	6244(7)	59(5)
N(112)	6371(9)	2850(8)	6549(6)	59(4)
C(113)	6614(13)	2180(11)	6340(9)	68(5)
O(114)	6092(8)	1801(6)	5893(6)	70(3)
N(115)	7503(10)	1942(7)	6677(6)	61(4)
C(116)	8000(11)	1353(9)	6521(8)	59(5)
C(117)	8442(13)	1561(12)	6006(9)	97(7)
C(118)	8740(9)	1055(9)	7087(5)	71(5)
C(119)	9549(10)	1455(7)	7433(8)	95(7)
C(120)	10175(8)	1172(10)	8012(7)	145(12)
C(121)	9992(11)	488(11)	8245(6)	136(11)
C(122)	9184(13)	87(8)	7899(8)	145(11)
C(123)	8558(9)	371(8)	7320(7)	101(7)
O(131)	5941(7)	5143(6)	7559(5)	54(3)
C(132)	5857(10)	5692(10)	7934(9)	53(4)
C(133)	5801(10)	6434(12)	7689(10)	69(5)
N(134)	5857(9)	6500(9)	7060(9)	72(4)
C(135)	5801(12)	7158(14)	6816(11)	84(6)
C(136)	5669(13)	7810(14)	7117(16)	117(9)
C(137)	5606(14)	7750(13)	7747(13)	93(7)
C(138)	5692(11)	7062(11)	8055(13)	83(7)
C(139)	5642(12)	6913(15)	8706(11)	93(8)
C(140)	5666(12)	6221(11)	8902(10)	69(6)
C(141)	5784(10)	5609(11)	8567(9)	60(4)
N(142)	5838(9)	4913(8)	8800(6)	58(4)
C(143)	5425(13)	4652(12)	9239(9)	75(5)
O(144)	4976(9)	5023(8)	9515(7)	102(4)
N(145)	5574(9)	3932(10)	9375(7)	78(5)
C(146)	5046(13)	3505(11)	9739(8)	78(5)

	x	y	z	U (eq)
C(147)	4141(12)	3179(13)	9306(10)	113(8)
C(148)	5680(9)	2967(10)	10190(9)	94(7)
C(149)	6027(12)	3109(9)	10859(10)	123(10)
C(150)	6654(12)	2612(15)	11276(8)	199(18)
C(151)	6933(11)	1974(12)	11023(14)	340(40)
C(152)	6585(15)	1833(9)	10353(16)	390(50)
C(153)	5958(14)	2329(13)	9937(10)	156(12)
O(161)	7558(6)	5437(6)	7222(5)	51(3)
C(162)	8115(10)	5551(10)	6845(7)	56(4)
C(163)	7746(10)	5765(8)	6202(8)	52(4)
N(164)	6741(8)	5853(7)	5949(6)	52(3)
C(165)	6311(11)	6071(9)	5319(8)	67(5)
C(166)	6856(12)	6179(9)	4886(8)	67(5)
C(167)	7837(12)	6089(10)	5122(9)	76(5)
C(168)	8291(11)	5921(9)	5783(7)	63(5)
C(169)	9285(10)	5814(9)	6046(8)	65(5)
C(170)	9674(10)	5645(9)	6692(7)	55(4)
C(171)	9129(10)	5500(10)	7086(7)	52(4)
N(172)	9502(8)	5285(7)	7747(6)	56(4)
C(173)	10323(10)	5513(10)	8164(8)	54(4)
O(174)	10836(8)	5970(7)	8046(5)	70(3)
N(175)	10552(8)	5214(7)	8773(6)	56(4)
C(176)	11298(10)	5483(10)	9341(8)	64(5)
C(177)	11017(12)	6175(9)	9653(8)	72(5)
C(178)	11660(7)	4882(5)	9863(4)	57(5)
C(179)	11037(6)	4549(7)	10147(5)	69(5)
C(180)	11364(8)	3993(7)	10612(5)	74(5)
C(181)	12316(9)	3770(6)	10793(5)	74(5)
C(182)	12940(6)	4103(7)	10509(6)	91(6)
C(183)	12612(7)	4659(6)	10045(5)	64(5)
O(201)	598(15)	1737(11)	5527(11)	194(8)
C(202)	1120(20)	1869(15)	6243(13)	194(13)
C(203)	1907(15)	2369(12)	6286(11)	126(8)
O(204)	1640(11)	3094(8)	5976(8)	132(5)
C(205)	1033(19)	2960(15)	5320(12)	200(14)
C(206)	200(13)	2452(11)	5251(9)	104(7)
O(211)	10452(13)	4462(13)	4372(10)	197(8)
C(212)	10182(17)	4478(17)	3647(12)	177(11)
C(213)	9273(19)	4127(17)	3385(14)	222(16)
O(214)	8527(12)	4612(11)	3499(10)	182(7)
C(215)	8776(19)	4560(20)	4190(13)	227(15)
C(216)	9730(20)	4881(19)	4559(14)	250(18)
O(221)	7329(12)	5937(10)	11476(9)	161(7)
C(222)	6319(16)	6026(14)	11080(12)	160(11)
C(223)	5864(15)	5327(12)	11080(10)	126(8)
O(224)	5879(12)	5034(9)	11729(9)	158(6)
C(225)	6873(15)	4935(13)	12066(12)	150(10)
C(226)	7368(15)	5657(13)	12124(10)	140(9)

Tabelle A.75.: Bond lengths [\AA] for **89**.

Zn(1)-O(11)	2.055(9)	C(56)-C(58)	1.521(18)	C(135)-C(136)	1.39(3)
Zn(1)-O(101)	2.068(9)	C(58)-C(59)	1.3900	C(136)-C(137)	1.39(3)
Zn(1)-O(71)	2.096(10)	C(58)-C(63)	1.3900	C(137)-C(138)	1.39(3)
Zn(1)-O(161)	2.097(11)	C(59)-C(60)	1.3900	C(138)-C(139)	1.45(3)
Zn(1)-O(41)	2.126(10)	C(60)-C(61)	1.3900	C(139)-C(140)	1.31(3)
Zn(1)-O(131)	2.131(10)	C(61)-C(62)	1.3900	C(140)-C(141)	1.36(2)
Zn(1)-Zn(3)	2.879(3)	C(62)-C(63)	1.3900	C(141)-N(142)	1.34(2)
Zn(1)-Zn(2)	2.884(3)	O(71)-C(72)	1.365(18)	N(142)-C(143)	1.36(2)
Zn(2)-N(44)	2.033(12)	C(72)-C(73)	1.40(2)	C(143)-O(144)	1.220(19)
Zn(2)-N(14)	2.074(12)	C(72)-C(81)	1.43(2)	C(143)-N(145)	1.33(2)
Zn(2)-N(74)	2.076(15)	C(73)-N(74)	1.374(18)	N(145)-C(146)	1.48(2)
Zn(2)-O(41)	2.137(10)	C(73)-C(78)	1.40(2)	C(146)-C(148)	1.48(2)
Zn(2)-O(11)	2.152(11)	N(74)-C(75)	1.24(2)	C(146)-C(147)	1.48(2)
Zn(2)-O(71)	2.180(9)	C(75)-C(76)	1.45(2)	C(148)-C(149)	1.3900
Zn(3)-N(134)	2.047(16)	C(76)-C(77)	1.41(2)	C(148)-C(153)	1.3900
Zn(3)-N(164)	2.085(12)	C(77)-C(78)	1.32(2)	C(149)-C(150)	1.3900
Zn(3)-N(104)	2.096(12)	C(78)-C(79)	1.42(2)	C(150)-C(151)	1.3900
Zn(3)-O(161)	2.141(9)	C(79)-C(80)	1.34(2)	C(151)-C(152)	1.3900
Zn(3)-O(101)	2.173(11)	C(80)-C(81)	1.34(2)	C(152)-C(153)	1.3900
Zn(3)-O(131)	2.179(10)	C(81)-N(82)	1.360(18)	O(161)-C(162)	1.339(16)
O(11)-C(12)	1.34(2)	N(82)-C(83)	1.400(19)	C(162)-C(163)	1.370(19)

A. Kristallographische Daten

C(12)-C(21)	1.35(2)	C(83)-O(84)	1.219(19)	C(162)-C(171)	1.420(18)
C(12)-C(13)	1.49(2)	C(83)-N(85)	1.35(2)	C(163)-C(168)	1.41(2)
C(13)-N(14)	1.31(2)	N(85)-C(86)	1.461(18)	C(163)-N(164)	1.414(17)
C(13)-C(18)	1.47(2)	C(86)-C(88)	1.52(2)	N(164)-C(165)	1.359(18)
N(14)-C(15)	1.328(18)	C(86)-C(87)	1.56(2)	C(165)-C(166)	1.42(2)
C(15)-C(16)	1.40(2)	C(88)-C(89)	1.3900	C(166)-C(167)	1.38(2)
C(16)-C(17)	1.30(2)	C(88)-C(93)	1.3900	C(167)-C(168)	1.40(2)
C(17)-C(18)	1.43(2)	C(89)-C(90)	1.3900	C(168)-C(169)	1.405(19)
C(18)-C(19)	1.39(2)	C(90)-C(91)	1.3900	C(169)-C(170)	1.358(19)
C(19)-C(20)	1.34(2)	C(91)-C(92)	1.3900	C(170)-C(171)	1.365(19)
C(21)-N(22)	1.44(2)	C(92)-C(93)	1.3900	C(171)-N(172)	1.404(17)
C(21)-C(20)	1.45(2)	O(101)-C(102)	1.324(16)	N(172)-C(173)	1.322(18)
N(22)-C(23)	1.31(2)	C(102)-C(111)	1.36(2)	C(173)-O(174)	1.198(16)
C(23)-O(24)	1.273(19)	C(102)-C(103)	1.437(19)	C(173)-N(175)	1.356(17)
C(23)-N(25)	1.37(2)	C(103)-N(104)	1.366(19)	N(175)-C(176)	1.443(18)
N(25)-C(26)	1.40(2)	C(103)-C(108)	1.398(19)	C(176)-C(178)	1.530(18)
C(26)-C(27)	1.41(3)	N(104)-C(105)	1.346(17)	C(176)-C(177)	1.54(2)
C(26)-C(28)	1.55(2)	C(105)-C(106)	1.40(2)	C(178)-C(179)	1.3900
C(28)-C(29)	1.3900	C(106)-C(107)	1.33(2)	C(178)-C(183)	1.3900
C(28)-C(33)	1.3900	C(107)-C(108)	1.40(2)	C(179)-C(180)	1.3900
C(29)-C(30)	1.3900	C(108)-C(109)	1.42(2)	C(180)-C(181)	1.3900
C(30)-C(31)	1.3900	C(109)-C(110)	1.43(2)	C(181)-C(182)	1.3900
C(31)-C(32)	1.3900	C(110)-C(111)	1.41(2)	C(182)-C(183)	1.3900
C(32)-C(33)	1.3900	C(111)-N(112)	1.460(18)	O(201)-C(206)	1.463(19)
O(41)-C(42)	1.367(16)	N(112)-C(113)	1.38(2)	O(201)-C(202)	1.50(2)
C(42)-C(51)	1.38(2)	C(113)-O(114)	1.230(19)	C(202)-C(203)	1.45(2)
C(42)-C(43)	1.408(19)	C(113)-N(115)	1.35(2)	C(203)-O(204)	1.464(18)
C(43)-C(48)	1.397(18)	N(115)-C(116)	1.390(18)	O(204)-C(205)	1.43(2)
C(43)-N(44)	1.436(17)	C(116)-C(118)	1.454(18)	C(205)-C(206)	1.50(2)
N(44)-C(45)	1.298(18)	C(116)-C(117)	1.50(2)	O(211)-C(216)	1.47(2)
C(45)-C(46)	1.40(2)	C(118)-C(119)	1.3900	O(211)-C(212)	1.481(19)
C(46)-C(47)	1.41(2)	C(118)-C(123)	1.3900	C(212)-C(213)	1.43(2)
C(47)-C(48)	1.35(2)	C(119)-C(120)	1.3900	C(213)-O(214)	1.49(2)
C(48)-C(49)	1.46(2)	C(120)-C(121)	1.3900	O(214)-C(215)	1.41(2)
C(49)-C(50)	1.339(19)	C(121)-C(122)	1.3900	C(215)-C(216)	1.49(2)
C(50)-C(51)	1.45(2)	C(122)-C(123)	1.3900	O(221)-C(226)	1.467(19)
C(51)-N(52)	1.376(17)	O(131)-C(132)	1.308(18)	O(221)-C(222)	1.470(19)
N(52)-C(53)	1.43(2)	C(132)-C(141)	1.41(2)	C(222)-C(223)	1.43(2)
C(53)-O(54)	1.181(18)	C(132)-C(133)	1.43(2)	C(223)-O(224)	1.485(18)
C(53)-N(55)	1.377(19)	C(133)-N(134)	1.39(2)	O(224)-C(225)	1.424(19)
N(55)-C(56)	1.491(19)	C(133)-C(138)	1.42(2)	C(225)-C(226)	1.48(2)
C(56)-C(57)	1.48(2)	N(134)-C(135)	1.29(2)		

Tabelle A.77.: Bond angles [°] for **89**.

O(11)-Zn(1)-O(101)	162.6(3)	C(77)-C(76)-C(75)	117.8(18)
O(11)-Zn(1)-O(71)	81.7(4)	C(78)-C(77)-C(76)	118.1(18)
O(101)-Zn(1)-O(71)	110.8(4)	C(77)-C(78)-C(73)	119.5(16)
O(11)-Zn(1)-O(161)	90.2(4)	C(77)-C(78)-C(79)	125.4(18)
O(101)-Zn(1)-O(161)	80.1(4)	C(73)-C(78)-C(79)	114.9(17)
O(71)-Zn(1)-O(161)	164.9(4)	C(80)-C(79)-C(78)	121.8(18)
O(11)-Zn(1)-O(41)	79.3(4)	C(79)-C(80)-C(81)	123.4(17)
O(101)-Zn(1)-O(41)	90.7(4)	C(80)-C(81)-N(82)	124.4(16)
O(71)-Zn(1)-O(41)	80.2(4)	C(80)-C(81)-C(72)	119.6(17)
O(161)-Zn(1)-O(41)	110.9(4)	N(82)-C(81)-C(72)	115.9(15)
O(11)-Zn(1)-O(131)	111.7(4)	C(81)-N(82)-C(83)	128.5(15)
O(101)-Zn(1)-O(131)	81.2(4)	O(84)-C(83)-N(85)	123.6(15)
O(71)-Zn(1)-O(131)	89.9(4)	O(84)-C(83)-N(82)	121.8(18)
O(161)-Zn(1)-O(131)	81.2(4)	N(85)-C(83)-N(82)	114.3(16)
O(41)-Zn(1)-O(131)	164.2(4)	C(83)-N(85)-C(86)	120.1(14)
O(11)-Zn(1)-Zn(3)	131.3(3)	N(85)-C(86)-C(88)	111.0(13)
O(101)-Zn(1)-Zn(3)	48.8(3)	N(85)-C(86)-C(87)	107.8(13)
O(71)-Zn(1)-Zn(3)	131.8(3)	C(88)-C(86)-C(87)	111.4(14)
O(161)-Zn(1)-Zn(3)	47.8(2)	C(89)-C(88)-C(93)	120.0
O(41)-Zn(1)-Zn(3)	132.4(3)	C(89)-C(88)-C(86)	119.6(12)
O(131)-Zn(1)-Zn(3)	48.8(3)	C(93)-C(88)-C(86)	120.4(12)
O(11)-Zn(1)-Zn(2)	48.1(3)	C(88)-C(89)-C(90)	120.0
O(101)-Zn(1)-Zn(2)	131.6(3)	C(91)-C(90)-C(89)	120.0
O(71)-Zn(1)-Zn(2)	48.8(3)	C(92)-C(91)-C(90)	120.0
O(161)-Zn(1)-Zn(2)	131.5(3)	C(91)-C(92)-C(93)	120.0
O(41)-Zn(1)-Zn(2)	47.6(3)	C(92)-C(93)-C(88)	120.0
O(131)-Zn(1)-Zn(2)	131.5(3)	C(102)-O(101)-Zn(1)	131.3(9)
Zn(3)-Zn(1)-Zn(2)	179.32(9)	C(102)-O(101)-Zn(3)	108.6(9)

N(44)-Zn(2)-N(14)	106.3(5)	Zn(1)-O(101)-Zn(3)	85.5(4)
N(44)-Zn(2)-N(74)	105.4(5)	O(101)-C(102)-C(111)	122.1(14)
N(14)-Zn(2)-N(74)	102.4(5)	O(101)-C(102)-C(103)	121.7(14)
N(44)-Zn(2)-O(41)	81.1(4)	C(111)-C(102)-C(103)	116.2(14)
N(14)-Zn(2)-O(41)	156.2(5)	N(104)-C(103)-C(108)	121.2(15)
N(74)-Zn(2)-O(41)	97.1(5)	N(104)-C(103)-C(102)	116.9(13)
N(44)-Zn(2)-O(11)	96.5(4)	C(108)-C(103)-C(102)	121.9(17)
N(14)-Zn(2)-O(11)	79.7(5)	C(105)-N(104)-C(103)	122.3(13)
N(74)-Zn(2)-O(11)	156.2(5)	C(105)-N(104)-Zn(3)	125.6(11)
O(41)-Zn(2)-O(11)	76.9(4)	C(103)-N(104)-Zn(3)	112.1(10)
N(44)-Zn(2)-O(71)	159.2(4)	N(104)-C(105)-C(106)	114.0(16)
N(14)-Zn(2)-O(71)	92.4(4)	C(107)-C(106)-C(105)	127.6(16)
N(74)-Zn(2)-O(71)	78.6(5)	C(106)-C(107)-C(108)	116.4(16)
O(41)-Zn(2)-O(71)	78.1(4)	C(103)-C(108)-C(107)	118.1(18)
O(11)-Zn(2)-O(71)	77.6(4)	C(103)-C(108)-C(109)	119.1(17)
N(44)-Zn(2)-Zn(1)	116.1(3)	C(107)-C(108)-C(109)	122.7(16)
N(14)-Zn(2)-Zn(1)	111.1(4)	C(108)-C(109)-C(110)	120.3(16)
N(74)-Zn(2)-Zn(1)	114.4(4)	C(111)-C(110)-C(109)	116.4(17)
O(41)-Zn(2)-Zn(1)	47.3(3)	C(102)-C(111)-C(110)	125.9(15)
O(11)-Zn(2)-Zn(1)	45.3(2)	C(102)-C(111)-N(112)	116.5(14)
O(71)-Zn(2)-Zn(1)	46.4(3)	C(110)-C(111)-N(112)	117.4(17)
N(134)-Zn(3)-N(164)	105.0(6)	C(113)-N(112)-C(111)	126.2(15)
N(134)-Zn(3)-N(104)	105.7(5)	O(114)-C(113)-N(115)	120.1(19)
N(164)-Zn(3)-N(104)	103.3(5)	O(114)-C(113)-N(112)	125.4(17)
N(134)-Zn(3)-O(161)	95.0(5)	N(115)-C(113)-N(112)	114.4(16)
N(164)-Zn(3)-O(161)	80.2(4)	C(113)-N(115)-C(116)	127.6(15)
N(104)-Zn(3)-O(161)	157.0(5)	N(115)-C(116)-C(118)	113.2(13)
N(134)-Zn(3)-O(101)	155.6(6)	N(115)-C(116)-C(117)	111.7(15)
N(164)-Zn(3)-O(101)	96.3(4)	C(118)-C(116)-C(117)	109.0(13)
N(104)-Zn(3)-O(101)	80.2(5)	C(119)-C(118)-C(123)	120.0
O(161)-Zn(3)-O(101)	76.8(4)	C(119)-C(118)-C(116)	122.9(13)
N(134)-Zn(3)-O(131)	78.0(6)	C(123)-C(118)-C(116)	116.7(13)
N(164)-Zn(3)-O(131)	159.4(4)	C(120)-C(119)-C(118)	120.0
N(104)-Zn(3)-O(131)	95.2(4)	C(119)-C(120)-C(121)	120.0
O(161)-Zn(3)-O(131)	79.2(4)	C(122)-C(121)-C(120)	120.0
O(101)-Zn(3)-O(131)	77.8(4)	C(121)-C(122)-C(123)	120.0
N(134)-Zn(3)-Zn(1)	112.6(5)	C(122)-C(123)-C(118)	120.0
N(164)-Zn(3)-Zn(1)	115.1(3)	C(132)-O(131)-Zn(1)	131.1(9)
N(104)-Zn(3)-Zn(1)	114.1(4)	C(132)-O(131)-Zn(3)	111.9(10)
O(161)-Zn(3)-Zn(1)	46.6(3)	Zn(1)-O(131)-Zn(3)	83.8(4)
O(101)-Zn(3)-Zn(1)	45.7(2)	O(131)-C(132)-C(141)	124.6(17)
O(131)-Zn(3)-Zn(1)	47.4(3)	O(131)-C(132)-C(133)	119.2(16)
C(12)-O(11)-Zn(1)	126.5(9)	C(141)-C(132)-C(133)	116.2(17)
C(12)-O(11)-Zn(2)	111.2(9)	N(134)-C(133)-C(138)	122(2)
Zn(1)-O(11)-Zn(2)	86.5(4)	N(134)-C(133)-C(132)	115.2(18)
O(11)-C(12)-C(21)	128.3(16)	C(138)-C(133)-C(132)	123(2)
O(11)-C(12)-C(13)	116.1(15)	C(135)-N(134)-C(133)	117.4(19)
C(21)-C(12)-C(13)	115.4(18)	C(135)-N(134)-Zn(3)	127.0(16)
N(14)-C(13)-C(18)	124.5(17)	C(133)-N(134)-Zn(3)	115.5(14)
N(14)-C(13)-C(12)	118.8(14)	N(134)-C(135)-C(136)	126(2)
C(18)-C(13)-C(12)	116.7(19)	C(135)-C(136)-C(137)	117(2)
C(13)-N(14)-C(15)	118.5(14)	C(136)-C(137)-C(138)	121(2)
C(13)-N(14)-Zn(2)	113.6(10)	C(137)-C(138)-C(133)	117(2)
C(15)-N(14)-Zn(2)	127.6(13)	C(137)-C(138)-C(139)	127(2)
N(14)-C(15)-C(16)	121.8(17)	C(133)-C(138)-C(139)	116(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(18)	C(140)-C(139)-C(138)	118.8(19)
C(16)-C(17)-C(18)	122.1(18)	C(139)-C(140)-C(141)	127(2)
C(19)-C(18)-C(17)	126.2(18)	N(142)-C(141)-C(140)	124.4(18)
C(19)-C(18)-C(13)	121.4(18)	N(142)-C(141)-C(132)	116.4(16)
C(17)-C(18)-C(13)	112.3(18)	C(140)-C(141)-C(132)	119.2(19)
C(20)-C(19)-C(18)	122.6(18)	C(141)-N(142)-C(143)	126.5(16)
C(12)-C(21)-N(22)	112.4(16)	O(144)-C(143)-N(145)	120.4(19)
C(12)-C(21)-C(20)	127.6(18)	O(144)-C(143)-N(142)	125(2)
N(22)-C(21)-C(20)	119.9(18)	N(145)-C(143)-N(142)	114.2(17)
C(19)-C(20)-C(21)	116.1(17)	C(143)-N(145)-C(146)	123.0(15)
C(23)-N(22)-C(21)	128.1(15)	C(148)-C(146)-N(145)	111.1(14)
O(24)-C(23)-N(22)	125.7(18)	C(148)-C(146)-C(147)	114.0(17)
O(24)-C(23)-N(25)	117.4(19)	N(145)-C(146)-C(147)	113.0(15)
N(22)-C(23)-N(25)	116.9(16)	C(149)-C(148)-C(153)	120.0
C(23)-N(25)-C(26)	123.2(16)	C(149)-C(148)-C(146)	120.4(18)
N(25)-C(26)-C(27)	113.9(18)	C(153)-C(148)-C(146)	119.5(18)
N(25)-C(26)-C(28)	104.0(16)	C(148)-C(149)-C(150)	120.0
C(27)-C(26)-C(28)	108(2)	C(151)-C(150)-C(149)	120.0
C(29)-C(28)-C(33)	120.0	C(150)-C(151)-C(152)	120.0
C(29)-C(28)-C(26)	136.5(16)	C(153)-C(152)-C(151)	120.0
C(33)-C(28)-C(26)	103.0(16)	C(152)-C(153)-C(148)	120.0
C(28)-C(29)-C(30)	120.0	C(162)-O(161)-Zn(1)	131.8(10)
C(29)-C(30)-C(31)	120.0	C(162)-O(161)-Zn(3)	109.3(8)
C(32)-C(31)-C(30)	120.0	Zn(1)-O(161)-Zn(3)	85.6(4)

A. Kristallographische Daten

C(31)-C(32)-C(33)	120.0	O(161)-C(162)-C(163)	122.1(12)
C(32)-C(33)-C(28)	120.0	O(161)-C(162)-C(171)	122.9(13)
C(42)-O(41)-Zn(1)	130.0(10)	C(163)-C(162)-C(171)	114.9(14)
C(42)-O(41)-Zn(2)	110.0(9)	C(162)-C(163)-C(168)	125.1(13)
Zn(1)-O(41)-Zn(2)	85.2(4)	C(162)-C(163)-N(164)	116.8(13)
O(41)-C(42)-C(51)	122.8(12)	C(168)-C(163)-N(164)	118.1(13)
O(41)-C(42)-C(43)	119.3(14)	C(165)-N(164)-C(163)	121.0(13)
C(51)-C(42)-C(43)	117.6(13)	C(165)-N(164)-Zn(3)	127.7(10)
C(48)-C(43)-C(42)	124.2(14)	C(163)-N(164)-Zn(3)	111.1(9)
C(48)-C(43)-N(44)	119.6(13)	N(164)-C(165)-C(166)	120.7(14)
C(42)-C(43)-N(44)	116.1(13)	C(167)-C(166)-C(165)	119.1(15)
C(45)-N(44)-C(43)	115.1(12)	C(166)-C(167)-C(168)	120.4(17)
C(45)-N(44)-Zn(2)	132.1(10)	C(167)-C(168)-C(169)	122.7(16)
C(43)-N(44)-Zn(2)	112.7(9)	C(167)-C(168)-C(163)	120.4(15)
N(44)-C(45)-C(46)	128.6(16)	C(169)-C(168)-C(163)	116.5(14)
C(45)-C(46)-C(47)	115.2(15)	C(170)-C(169)-C(168)	119.3(15)
C(48)-C(47)-C(46)	119.6(15)	C(169)-C(170)-C(171)	122.5(13)
C(47)-C(48)-C(43)	121.8(16)	C(170)-C(171)-N(172)	124.2(12)
C(47)-C(48)-C(49)	122.5(13)	C(170)-C(171)-C(162)	121.2(13)
C(43)-C(48)-C(49)	115.6(13)	N(172)-C(171)-C(162)	114.6(13)
C(50)-C(49)-C(48)	121.6(13)	C(173)-N(172)-C(171)	125.4(14)
C(49)-C(50)-C(51)	120.3(15)	O(174)-C(173)-N(172)	125.0(15)
N(52)-C(51)-C(42)	114.7(13)	O(174)-C(173)-N(175)	119.8(15)
N(52)-C(51)-C(50)	124.6(14)	N(172)-C(173)-N(175)	115.1(14)
C(42)-C(51)-C(50)	120.5(13)	C(173)-N(175)-C(176)	124.9(13)
C(51)-N(52)-C(53)	125.3(13)	N(175)-C(176)-C(178)	112.1(13)
O(54)-C(53)-N(55)	125.5(17)	N(175)-C(176)-C(177)	113.9(13)
O(54)-C(53)-N(52)	124.8(15)	C(178)-C(176)-C(177)	109.6(12)
N(55)-C(53)-N(52)	109.7(16)	C(179)-C(178)-C(183)	120.0
C(53)-N(55)-C(56)	118.8(14)	C(179)-C(178)-C(176)	120.2(9)
C(57)-C(56)-N(55)	111.1(16)	C(183)-C(178)-C(176)	119.8(9)
C(57)-C(56)-C(58)	114.7(14)	C(180)-C(179)-C(178)	120.0
N(55)-C(56)-C(58)	108.0(14)	C(179)-C(180)-C(181)	120.0
C(59)-C(58)-C(63)	120.0	C(182)-C(181)-C(180)	120.0
C(59)-C(58)-C(56)	120.4(11)	C(181)-C(182)-C(183)	120.0
C(63)-C(58)-C(56)	119.6(11)	C(182)-C(183)-C(178)	120.0
C(58)-C(59)-C(60)	120.0	C(206)-O(201)-C(202)	106.5(17)
C(61)-C(60)-C(59)	120.0	C(203)-C(202)-O(201)	107.5(19)
C(60)-C(61)-C(62)	120.0	C(202)-C(203)-O(204)	115.6(18)
C(63)-C(62)-C(61)	120.0	C(205)-O(204)-C(203)	106.9(16)
C(62)-C(63)-C(58)	120.0	O(204)-C(205)-C(206)	115.9(19)
C(72)-O(71)-Zn(1)	135.3(10)	O(201)-C(206)-C(205)	106.8(17)
C(72)-O(71)-Zn(2)	107.7(9)	C(216)-O(211)-C(212)	107.6(18)
Zn(1)-O(71)-Zn(2)	84.8(3)	C(213)-C(212)-O(211)	108(2)
O(71)-C(72)-C(73)	123.9(12)	C(212)-C(213)-O(214)	109(2)
O(71)-C(72)-C(81)	119.7(16)	C(215)-O(214)-C(213)	100.1(18)
C(73)-C(72)-C(81)	116.2(15)	O(214)-C(215)-C(216)	115(2)
N(74)-C(73)-C(78)	123.2(15)	O(211)-C(216)-C(215)	107(2)
N(74)-C(73)-C(72)	112.7(15)	C(226)-O(221)-C(222)	108.3(16)
C(78)-C(73)-C(72)	124.1(15)	C(223)-C(222)-O(221)	106.9(18)
C(75)-N(74)-C(73)	117.5(16)	C(222)-C(223)-O(224)	116.6(18)
C(75)-N(74)-Zn(2)	125.7(13)	C(225)-O(224)-C(223)	103.2(16)
C(73)-N(74)-Zn(2)	116.8(11)	O(224)-C(225)-C(226)	109.5(18)
N(74)-C(75)-C(76)	123.5(18)	O(221)-C(226)-C(225)	110.7(18)

Tabelle A.79.: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **89**.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	39(1)	64(1)	50(1)	-2(1)	14(1)	-1(1)
Zn(2)	48(1)	68(1)	49(1)	2(1)	19(1)	0(1)
Zn(3)	42(1)	67(1)	61(1)	-2(1)	11(1)	5(1)
O(11)	48(6)	70(8)	30(6)	-17(6)	13(5)	-12(6)
C(12)	33(9)	49(12)	91(15)	23(11)	8(9)	-8(8)
C(13)	41(8)	104(15)	29(9)	-18(11)	19(7)	8(10)
N(14)	62(8)	55(10)	56(9)	-6(8)	36(7)	-5(7)
C(15)	84(12)	63(13)	66(13)	28(11)	28(10)	-8(10)
C(16)	124(16)	71(15)	58(13)	2(11)	42(11)	-12(13)
C(17)	79(12)	89(16)	66(13)	-14(12)	47(10)	-10(11)
C(18)	42(9)	109(17)	65(13)	0(12)	24(9)	-20(10)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(19)	95(13)	55(13)	66(13)	-2(12)	25(10)	-16(12)
C(21)	37(8)	88(16)	59(12)	21(12)	12(8)	10(10)
C(20)	56(10)	75(13)	52(11)	-19(11)	13(9)	23(9)
N(22)	45(8)	38(9)	69(10)	-30(8)	0(7)	-19(7)
C(23)	53(11)	89(16)	49(12)	-32(12)	15(9)	-5(11)
O(24)	112(10)	77(10)	88(10)	-6(8)	40(8)	-14(8)
N(25)	129(14)	66(12)	58(11)	-17(9)	25(10)	-13(10)
C(26)	109(17)	26(11)	96(16)	15(10)	-11(13)	-1(11)
C(27)	71(15)	190(30)	240(30)	160(30)	15(18)	14(16)
C(28)	210(30)	39(16)	460(70)	70(30)	220(40)	42(19)
C(29)	1300(200)	180(40)	350(70)	-150(50)	620(120)	-300(80)
C(30)	510(80)	220(40)	130(30)	100(30)	-230(40)	-20(50)
C(31)	330(50)	220(40)	100(20)	110(30)	0(30)	-50(40)
C(32)	540(80)	520(90)	90(20)	40(40)	80(40)	-410(70)
C(33)	340(50)	380(60)	37(15)	10(20)	40(20)	-160(50)
O(41)	34(5)	67(8)	54(6)	-2(6)	9(5)	-7(5)
C(42)	23(8)	61(12)	62(11)	-11(9)	-3(8)	7(8)
C(43)	62(10)	56(11)	40(9)	-2(9)	11(8)	-9(9)
N(44)	58(7)	63(9)	12(6)	4(6)	-7(6)	8(7)
C(45)	77(12)	62(12)	50(11)	-8(9)	32(10)	-8(10)
C(46)	32(9)	126(18)	79(15)	-4(13)	-14(9)	-1(10)
C(47)	39(10)	116(18)	72(13)	-18(12)	8(10)	11(10)
C(48)	21(7)	78(12)	70(12)	-14(10)	17(8)	4(8)
C(49)	37(9)	104(14)	85(13)	-9(12)	31(10)	7(10)
C(50)	52(10)	103(15)	31(9)	10(9)	-7(8)	-14(10)
C(51)	44(9)	50(11)	40(10)	-11(8)	0(8)	-1(8)
N(52)	30(6)	91(11)	45(8)	-9(8)	6(6)	-6(7)
C(53)	62(12)	62(13)	70(14)	1(10)	19(11)	-14(10)
O(54)	69(7)	137(11)	54(7)	-29(8)	26(6)	24(8)
N(55)	54(8)	97(12)	71(10)	-14(9)	25(8)	33(8)
C(56)	69(11)	108(17)	52(11)	-15(11)	-11(9)	27(12)
C(57)	96(13)	46(11)	69(12)	7(9)	17(10)	-20(10)
C(58)	52(9)	64(12)	53(11)	2(9)	-1(8)	20(9)
C(59)	69(11)	136(19)	56(11)	-9(13)	5(9)	53(13)
C(60)	77(13)	180(20)	77(15)	1(15)	23(12)	49(15)
C(61)	129(18)	130(20)	96(17)	29(14)	63(15)	69(15)
C(62)	122(18)	102(17)	78(14)	23(14)	11(14)	12(15)
C(63)	84(12)	123(17)	40(11)	17(12)	5(9)	19(13)
O(71)	42(6)	68(8)	67(7)	4(6)	28(5)	-16(6)
C(72)	29(8)	82(14)	63(11)	-13(10)	30(8)	-16(9)
C(73)	52(10)	57(12)	35(9)	8(8)	24(8)	8(9)
N(74)	69(10)	62(10)	58(9)	-3(8)	29(8)	22(8)
C(75)	72(12)	74(15)	55(12)	-2(11)	21(10)	-8(12)
C(76)	147(19)	82(15)	11(8)	18(9)	26(11)	17(14)
C(77)	88(14)	77(15)	49(12)	19(10)	-14(10)	-11(12)
C(78)	72(12)	52(12)	43(10)	-8(9)	27(9)	-19(10)
C(79)	71(13)	82(16)	83(14)	-18(12)	39(11)	-18(12)
C(80)	56(11)	72(14)	88(14)	-7(12)	28(10)	1(11)
C(81)	59(11)	44(11)	70(12)	1(9)	32(9)	-3(10)
N(82)	42(8)	89(13)	75(10)	-29(9)	28(7)	-29(8)
C(83)	46(10)	74(14)	76(12)	-16(11)	34(9)	10(11)
O(84)	59(7)	89(11)	224(17)	-25(11)	73(9)	-10(8)
N(85)	37(7)	97(13)	70(9)	-8(9)	26(6)	14(8)
C(86)	43(9)	106(16)	75(13)	-10(12)	30(9)	13(10)
C(87)	123(17)	124(18)	99(16)	12(13)	85(14)	31(13)
C(88)	22(8)	130(20)	59(12)	0(12)	8(8)	13(10)
C(89)	50(11)	200(30)	68(14)	14(15)	32(11)	9(13)
C(90)	58(14)	270(40)	100(18)	90(20)	45(13)	50(20)
C(91)	55(15)	220(30)	230(30)	70(30)	100(20)	-2(18)
C(92)	79(17)	130(20)	180(30)	40(20)	40(18)	19(16)
C(93)	62(12)	92(16)	102(16)	5(14)	29(11)	11(13)
O(101)	33(5)	66(7)	48(6)	-9(6)	10(5)	-12(5)
C(102)	58(11)	30(9)	61(11)	-25(8)	24(9)	-3(9)
C(103)	32(8)	77(13)	36(8)	9(9)	16(7)	8(9)
N(104)	52(8)	62(10)	51(8)	-11(7)	16(7)	-9(7)
C(105)	26(8)	89(13)	57(10)	2(10)	-6(8)	34(10)
C(106)	48(11)	130(20)	46(11)	-4(12)	7(9)	45(12)
C(107)	33(9)	86(14)	51(10)	-12(11)	3(7)	19(10)
C(108)	46(11)	93(15)	69(12)	-25(11)	30(9)	-32(11)
C(109)	43(10)	111(19)	66(12)	-10(12)	14(9)	-9(11)
C(110)	56(11)	86(14)	67(12)	-22(11)	10(10)	-12(10)
C(111)	21(8)	110(17)	41(9)	9(10)	3(7)	11(10)
N(112)	49(8)	73(11)	63(9)	-20(8)	26(7)	-4(7)
C(113)	55(12)	79(15)	69(14)	-5(12)	20(11)	-25(11)
O(114)	58(7)	75(9)	71(8)	-15(7)	11(6)	-17(7)
N(115)	62(9)	59(10)	50(9)	-7(7)	3(8)	1(8)
C(116)	52(10)	56(12)	69(12)	-22(9)	16(10)	10(9)

A. Kristallographische Daten

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(117)	94(14)	127(19)	68(14)	5(13)	21(12)	26(13)
C(118)	70(13)	87(15)	54(12)	-15(11)	15(11)	12(12)
C(119)	66(12)	104(17)	94(16)	-8(14)	-5(12)	13(13)
C(120)	160(20)	120(20)	120(20)	-16(17)	-13(19)	90(20)
C(121)	117(19)	150(20)	96(17)	-26(19)	-34(15)	90(20)
C(122)	150(20)	170(30)	100(20)	12(19)	14(17)	90(20)
C(123)	123(18)	120(20)	59(13)	6(13)	22(13)	32(15)
O(131)	64(7)	46(7)	48(6)	-7(6)	9(5)	11(5)
C(132)	41(9)	64(14)	62(12)	-4(11)	28(8)	10(9)
C(133)	24(8)	84(16)	79(15)	-28(13)	-10(9)	-13(9)
N(134)	50(8)	61(11)	102(14)	12(10)	21(9)	13(8)
C(135)	62(12)	87(18)	89(16)	-26(15)	4(11)	14(12)
C(136)	55(12)	100(20)	160(30)	0(20)	-3(16)	16(12)
C(137)	87(15)	72(18)	102(18)	-26(15)	5(14)	16(12)
C(138)	44(10)	47(13)	140(20)	-22(15)	4(12)	-4(9)
C(139)	58(12)	140(20)	75(16)	-67(16)	15(11)	0(13)
C(140)	72(12)	48(12)	76(14)	-6(12)	6(10)	-10(11)
C(141)	45(9)	55(13)	75(13)	-10(12)	11(9)	10(9)
N(142)	56(8)	68(11)	64(9)	-17(8)	40(7)	-8(8)
C(143)	83(13)	77(16)	81(14)	-22(12)	50(11)	-5(12)
O(144)	107(10)	112(11)	113(11)	-29(9)	73(9)	-6(8)
N(145)	69(9)	96(14)	88(11)	-19(10)	52(9)	11(10)
C(146)	91(13)	87(15)	71(12)	-10(12)	48(11)	-18(13)
C(147)	64(12)	160(20)	124(18)	-15(16)	37(12)	-39(13)
C(148)	66(12)	103(18)	130(20)	51(16)	59(14)	0(12)
C(149)	95(16)	190(30)	89(17)	74(18)	39(14)	31(16)
C(150)	67(17)	350(50)	200(30)	140(40)	69(19)	30(20)
C(151)	160(30)	300(70)	680(110)	300(70)	290(50)	110(40)
C(152)	190(40)	120(30)	960(160)	140(60)	330(70)	70(30)
C(153)	120(20)	140(30)	250(40)	-70(30)	100(20)	-9(19)
O(161)	33(5)	80(8)	45(6)	-5(6)	20(5)	10(6)
C(162)	54(10)	62(11)	49(10)	16(9)	14(8)	21(9)
C(163)	46(9)	57(12)	66(12)	16(9)	38(9)	-1(8)
N(164)	45(7)	60(9)	45(8)	16(7)	6(6)	-2(6)
C(165)	51(10)	84(14)	56(12)	7(10)	4(9)	26(10)
C(166)	67(12)	68(13)	52(11)	2(9)	-2(10)	12(10)
C(167)	64(12)	97(15)	68(13)	2(11)	21(10)	1(11)
C(168)	54(10)	82(13)	36(10)	11(9)	-11(8)	10(9)
C(169)	44(9)	95(15)	55(11)	-4(10)	14(8)	1(9)
C(170)	37(8)	78(13)	41(10)	12(9)	1(8)	2(9)
C(171)	41(9)	64(11)	39(9)	16(9)	-3(8)	-8(9)
N(172)	32(7)	82(11)	49(9)	6(7)	7(6)	-4(7)
C(173)	37(9)	64(12)	62(12)	24(10)	18(9)	-1(9)
O(174)	67(7)	82(8)	53(7)	-3(6)	8(6)	-31(7)
N(175)	47(8)	53(9)	62(9)	1(7)	11(7)	-18(7)
C(176)	42(9)	81(13)	73(12)	15(11)	24(9)	-7(10)
C(177)	99(13)	55(12)	60(11)	11(9)	22(10)	18(10)
C(178)	39(9)	67(12)	57(11)	-22(9)	5(8)	-4(9)
C(179)	61(10)	112(16)	45(10)	-12(11)	30(9)	-13(11)
C(180)	87(14)	85(14)	50(11)	27(10)	25(10)	0(11)
C(181)	92(14)	82(14)	35(10)	17(9)	1(10)	3(12)
C(182)	57(11)	129(19)	82(14)	7(13)	14(11)	-14(12)
C(183)	63(11)	68(13)	67(11)	15(10)	26(9)	4(9)

Tabelle A.81.: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **89**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(15)	8335	2755	9936	84	H(120)	10727	1445	8249	174
H(16)	8243	3230	10922	98	H(121)	10420	294	8641	164
H(17)	8091	4441	11055	87	H(122)	9059	-380	8058	174
H(19)	8097	5768	10603	86	H(123)	8005	97	7083	121
H(20)	8081	6534	9747	74	H(135)	5856	7200	6389	101
H(22)	7903	5901	8177	66	H(136)	5623	8276	6903	140
H(25)	8361	6745	7625	103	H(137)	5504	8181	7969	112
H(26)	8818	8092	8195	105	H(139)	5592	7307	8985	111
H(27A)	10168	7207	7917	263	H(140)	5594	6141	9321	83
H(27B)	10315	7820	8478	263	H(142)	6175	4595	8653	69
H(27C)	10147	8067	7735	263	H(145)	6005	3700	9242	93
H(29)	8882	7249	6541	650	H(146)	4855	3871	10024	94
H(30)	7783	7715	5580	440	H(14A)	4182	3121	8862	169

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(31)	6729	8663	5639	277	H(14B)	3605	3508	9292	169
H(32)	6776	9145	6659	468	H(14C)	4038	2694	9476	169
H(33)	7875	8679	7621	311	H(149)	5837	3545	11032	148
H(45)	10256	2932	9448	72	H(150)	6892	2709	11734	238
H(46)	11810	2881	9410	104	H(151)	7362	1635	11308	410
H(47)	12039	3171	8380	94	H(152)	6776	1397	10181	468
H(49)	11336	3503	7194	87	H(153)	5721	2232	9479	188
H(50)	10019	3766	6325	80	H(165)	5639	6152	5166	80
H(52)	7722	4074	6446	68	H(166)	6550	6312	4441	81
H(55)	6769	4252	5477	87	H(167)	8206	6141	4833	91
H(56)	7145	3586	4420	100	H(169)	9681	5858	5775	78
H(57A)	5690	2968	4850	108	H(170)	10351	5628	6877	66
H(57B)	6671	2570	4874	108	H(172)	9160	4973	7895	67
H(57C)	5885	2749	4183	108	H(175)	10221	4827	8826	67
H(59)	5218	4405	4881	109	H(176)	11850	5626	9190	77
H(60)	4147	5286	4255	134	H(17A)	10959	6599	9358	108
H(61)	4241	5648	3232	134	H(17B)	11511	6279	10073	108
H(62)	5406	5130	2835	126	H(17C)	10403	6089	9728	108
H(63)	6477	4250	3461	103	H(179)	10386	4702	10023	83
H(75)	8688	1786	8835	80	H(180)	10938	3765	10805	88
H(76)	7904	608	8667	96	H(181)	12540	3390	11110	89
H(77)	6191	587	8272	96	H(182)	13590	3950	10633	109
H(79)	4685	1316	7715	90	H(183)	13038	4886	9851	77
H(80)	3992	2433	7459	85	H(20A)	678	2092	6457	233
H(82)	5156	4067	7496	79	H(20B)	1360	1395	6465	233
H(85)	4074	4925	7166	79	H(20C)	2344	2124	6082	151
H(86)	2224	4690	7114	86	H(20D)	2269	2447	6755	151
H(87A)	2993	4661	8283	155	H(20E)	1428	2749	5067	240
H(87B)	2268	5346	8088	155	H(20F)	783	3442	5118	240
H(87C)	3395	5480	8258	155	H(20G)	-218	2653	5491	124
H(89)	1467	5406	6194	124	H(20H)	-183	2395	4783	124
H(90)	1218	6523	5613	167	H(21A)	10144	4997	3491	213
H(91)	2214	7539	6025	187	H(21B)	10668	4214	3502	213
H(92)	3460	7437	7018	158	H(21C)	9279	3642	3602	266
H(93)	3710	6319	7600	101	H(21D)	9133	4040	2909	266
H(105)	4029	6137	5750	74	H(21E)	8771	4033	4311	272
H(106)	2593	5523	5224	93	H(21F)	8279	4818	4330	272
H(107)	2405	4284	5158	71	H(21G)	9750	5411	4448	300
H(109)	3200	3022	5478	89	H(21H)	9839	4839	5037	300
H(110)	4645	2327	5950	87	H(22A)	6013	6413	11272	192
H(112)	6785	3047	6899	71	H(22B)	6267	6174	10626	192
H(115)	7803	2188	7037	73	H(22C)	6175	4958	10873	151
H(116)	7529	947	6338	71	H(22D)	5188	5370	10800	151
H(11A)	7963	1812	5643	146	H(22E)	7148	4582	11822	180
H(11B)	8667	1114	5842	146	H(22F)	6963	4729	12508	180
H(11C)	8984	1895	6196	146	H(22G)	7060	6019	12340	168
H(119)	9674	1923	7274	115	H(22H)	8044	5600	12401	168

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Priv. Doz. Dr. Markus Albrecht danke ich für die interessante Themenstellung, die anregenden Diskussionen und die freundliche Unterstützung. Meinen Kollegen Dr. Oliver Blau, Dr. Matthias Schneider, Jeanette Zauer, Holger Baumhof, Matthias Napp, Michael Wagner und Patrick Stortz sowie dem Auszubildenden Andreas Rieger danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit, die die Arbeit im Labor um vieles erleichtert hat.

Prof. Knölker danke ich für die kritischen Diskussionen und seiner Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme. Besonders Jan Knöll und Dr. Dirk Bröcher danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Pia Lang, Angelika Kernert, Annelie Kuiper, Ingrid Roßnagel, Udo Tanger, Dr. Andreas Rapp und ganz besonders Dr. Herbert Röttele danke ich für eine Vielzahl von Messungen.

Dr. Patrick Weis danke ich für die Messung der ESI-Spektren.

Für die Durchführung der Röntgenstruktur-Analysen und die Hilfsbereitschaft beim Auswerten der Daten danke ich Dr. Roland Fröhlich und Dr. Olga Kataeva vom Institut für Organische Chemie der Universität Münster sowie Prof. Kari Rissanen und Dr. Elina Wegelius vom Department of Chemistry der Universität Jyväskylä (Finnland).

Den Studenten des OC1-, OC2- und des Vertiefungspraktikums, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, möchte ich für ihr Engagement danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Klaus und Jutta Witt und meinen Schwestern Almut und Ulrike Witt, die mich stets ermutigt und unterstützt haben, sowie Andreas Hertwig, ohne dessen Unterstützung diese Arbeit sehr viel mühsamer geworden wäre.

Lebenslauf

31. März 1972	Geboren in Berlin
1978-1991	Schulzeit in Berlin
1991	Abitur am Gymnasium Steglitz
1991-1992	Community Service Volunteer in Seer Green, Großbritannien
1992-1995	Grundstudium der Chemie
1995	Diplom-Vorprüfung, Universität Karlsruhe
1995-1997	Hauptstudium der Chemie mit dem Wahlfach Biochemie und der Vertiefungsrichtung Organische Chemie
Juni 1997 - Januar 1998	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe im Arbeitskreis von Priv. Doz. Dr. Markus Albrecht zum Thema „Synthese sequenzieller Brenzkatechin/Aminophenol-Derivate: Potentielle Liganden für metallgesteuerte Selbstorganisationsprozesse“
Februar 1998 - Mai 1998	Praktikum bei der Fluka AG, Buchs, Schweiz
seit Juli 1998	Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe im Arbeitskreis von Priv. Doz. Dr. Markus Albrecht

