

Synthese von 4-Alkoxy-2-hydroxyphenylketoximen als Metallextraktions-Reagenzien

J. Beger, H.-J. Binte[†], L. Brunne und R. Neumann

Freiberg, Institut für Organische Chemie der Bergakademie

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1991.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H. G. O. Becker zum 70. Geburtstag gewidmet

Synthesis of 4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl Ketoximes as Reagents for Metal Extraction

Abstract. The C-Acylation (Friedel-Crafts reaction) of resorcinol with aluminium chloride, the monoetherification in 4-position of the resulting 2,4-dihydroxyphenylketones, and the preparation of oximes (**8**, **9**, **10**, **11**) from this ketones were investigated. The compounds obtained are characterized by elemental an-

alysis, and the i.r., u.v. and ¹H-n.m.r. spectra are discussed. Solubility data of some oximes are determined in water, octane and toluene. The extraction properties for copper-(II)-and iron-(III)-ions are measured by isotope methods in relation to the extragent structure, the extraction time and the pH-range.

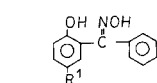
Einleitung

Nachdem o-Hydroxyphenyloxime – im einfachsten Falle das Salicylaldoxim – bereits lange als Chelatliganden für 3d-Elemente bekannt sind [1], haben sich in den siebziger Jahren derartige Verbindungsgemische als technische Extragentien vor allem für die Kupferextraktion durchgesetzt.

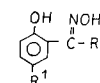
In sowjetischen Arbeitsgruppen wurden analoge Derivate B (Reagens ABF 2) und D (Reagens OMG) bearbeitet [26–31]. Verschiedene Arbeitskreise stellten auch bereits Resorcinolderivate F [4, 16, 18–20] (in der UdSSR Reagens ABF 1 [29, 32]) und Abkömmlinge des Hydrochinons G [17, 18] vor. Schließlich sind als interessante Sonderentwicklung noch die 2-Hydroxy-4-pentadecylphenyl-alkyl-ketoxime H (Fa ICI, R¹=C₁₅H₃₁) zu betrachten, die aus dem bei der Aufarbeitung von Cashewnußschalen anfallenden 3-Pentadecylphenol gewonnen werden [16, 18, 19, 20].

Die sich parallel dazu entwickelnde umfangreiche Literatur zur Extraktion bezieht sich meist auf diese technisch hergestellten, chemisch nicht einheitlichen Extragentengemische [33–47]. Aus diesem Grunde und auch aus den meist unterschiedlichen Extraktionsbedingungen sind Vergleiche von Extraktionsdaten oft nur schwer möglich.

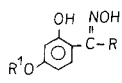
In unserer ersten Arbeit zur Synthese chemisch einheitlicher Extragentien des 2-Hydroxyphenylketoxim-Typs möchten wir ausschließlich Verbindungen vorstellen, die sich vom Resorcinol ableiten (Struktur F).



A: R¹ = iso-C₉H₁₉; iso-C₁₂H₂₅ (LIX)
B: R¹ = tert-C₈H₁₇ (ABF-2)



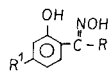
C: R = CH₃; R¹ = iso-C₉H₁₉ (SME-529)
D: R = C₄H₉/C₅H₁₁; R¹ = iso-C₉H₁₉ (OMG)
E: R = C_nH_{2n+1}; R¹ = CH₂Ph (ACORGA P)



F: R = Ph; R¹ = C₇H₁₅/C₉H₁₉ (ABF-1)



G



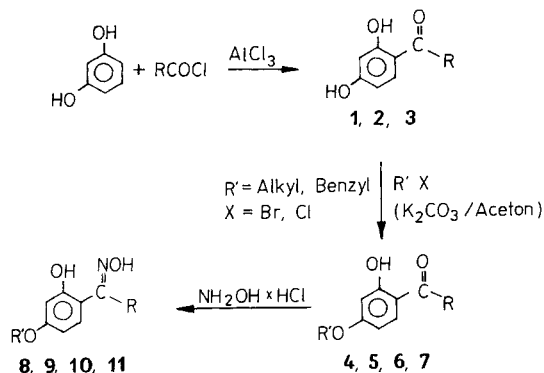
H

Als erste Firma propagierte die General Mills Inc. (jetzt Henkel Corp.) die Anwendung der LIX[®]-Reagentien A [2–10]. Es handelt sich um Benzophenonoxime, die aus den technisch seit langem in der Tensidindustrie verwendeten p-Isoalkylphenolen hergestellt werden [11]. In der Folgezeit konnten durch die Firma Shell [12–15] das SME 529 und ähnliche o-Hydroxyphenylalkylketoxime (Struktur C) und durch die Firma Acorga Ltd (eine Gründung der ICI) die Acorga P-Serie (E) [16–25] infolge der gegenüber den LIX[®]-Reagentien wesentlich schnelleren Kinetik erfolgreich in Konkurrenz entwickelt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die zur Prüfung der Extraktionseigenschaften unangemessen breit erscheinende synthetische Bearbeitung des Gebietes (siehe Tabellen) ist darauf zurückzuführen, daß in den letzten Jahren die ausgezeichneten lipoxygenasehemmenden Wirkungen solcher Verbindungen gefunden wurden, die ein ganz neues, pharmazeutisches Anwendungsgebiet eröffnen [48, 49].

Für die Darstellung derartiger 2-Hydroxyphenylketoxime entsprechend dem nachstehenden Formelschema wurde Resorcinol als Ausgangsprodukt eingesetzt. Die Acylierung des Resorcinols mit Alkansäurechloriden, Benzoylchlorid bzw. Phenyllessigsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und in geeigneten Lösungsmitteln [50] ergab die 2,4-Dihydroxyphenylketone **1**, **2** und **3** in 50–90% Ausbeute. Durch partielle Veretherung mit Bromalkanen oder Benzylchlorid in Aceton/ K_2CO_3 [51, 52] wurden die 4-alkoxy- bzw. 4-benzyloxylierten Ketone **4**, **5**, **6** bzw. **7** und daraus schließlich durch Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-ethanolischer Kalium-



- 1, 4, 5, 8, 11** : R = Alkyl
2, 6, 9 : R = Aryl
3, 7, 10 : R = Benzyl

oder Natriumacetat gepufferter Lösung [53] die Oxime **8**, **9**, **10** und **11** gewonnen. Analog wurden ausgehend von 4-Hexylresorcinol 4-Alkoxy-2-hydroxy-5-hexyl-phenylketone **12** bzw. -oxime **13** erhalten, deren Kenndaten im experimentellen Teil angegeben sind.

Die physikalischen Daten der 1-(4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl)alkan-1-onoxime **8a–z** sind in der Tabelle 1, die der 4-Alkoxy-2-hydroxy-benzophenonoxime **9a–h** in Tabelle 2 und die der 1-(4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl)-2-phenyl-ethan-1-onoxime **10a–g** sowie der 4-Benzoyloxy-2-hydroxy-phenylketoxime **11a–e** in Tabelle 3 zusammengestellt. Außerdem sind in den Tab. 1–3 die Schmelzpunkte der Ketone **4–7** enthalten. Für diese Verbindungen stehen die Werte aus den Verbrennungsanalysen (C, H) in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind nur die chemischen Verschiebungen der OH-Protonen sowie der Methyl- bzw. Methylenprotonen, die der CNOH-Gruppe und dem Ethersauerstoff benachbart sind, aufgeführt. Die Signale der anderen Protonen liegen in den zu erwartenden Bereichen. In den in unpolaren Solventien aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 2-Hydroxyphenylketoxime **8–11** findet man infolge raschen Protonenaustausches mitunter nur ein Signal für die beiden OH-Protonen. Unter Zusatz von $\text{DMSO-}d_6$ wurden jedoch immer zwei gut aufgetrennte Signale erhalten. Dabei erfolgt eine Verschiebung des einen OH-Signals

von $\delta \sim 8–8,5$ ppm auf $\delta \sim 10–11$ ppm, während das andere OH-Signal mit $\delta \sim 11–12$ ppm nahezu konstant bleibt und dem Proton der Hydroxyiminogruppe zugeordnet wird.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 2-Hydroxyphenylketone ähneln denen ihrer Oximderivate. Das OH-Signal findet man bei allen in CDCl_3 gemessenen Ketonen lagekonstant und konzentrationsunabhängig bei $\delta = 12,5–12,8$ ppm als Singulett. Diese Tieffeldverschiebung des phenolischen Protons gegenüber Phenol um etwa 7 ppm beweist das Vorliegen einer starken intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung [58].

Die in Ethanol aufgenommenen UV-Spektren einiger Oxime zeigen intensive Absorptionsbanden bei 234–237 nm, 266–272 nm, 274–280 nm und 301–307 nm und weisen sich so laut [59] als E-Isomere aus. Die Benzophenonoxime **9** absorbieren gegenüber den Alkyl-phenylketoximen erwartungsgemäß langwelliger. Die mittleren ($\pi-\pi^*$) Banden besitzen die größte Intensität ($\lg \epsilon_{\text{max}} = 4,06–4,14$).

Alle als Festkörper in KBr gemessenen Oxime zeigen in den IR-Spektren mehr oder weniger intensive und breite OH-Assoziationsbanden bei 2900 cm^{-1} bis 3450 cm^{-1} . Die schwachen Absorptionen der C=N-Schwingung findet man lagekonstant bei $1630–1640\text{ cm}^{-1}$. Im Bereich von $1280–1300\text{ cm}^{-1}$ tritt die überwiegend intensive δ OH-Bande auf. In 10^{-2} molaren CCl_4 -Lösungen geben die Hydroxyoxime im Bereich von $3575–3595\text{ cm}^{-1}$ eine scharfe freie ν OH-Bande und bei $3390–3430\text{ cm}^{-1}$ eine breite OH-Assoziationsbande geringer Intensität.

Für den Einsatz einiger ausgewählter 2-Hydroxyphenylketoxime **8** und **9** in der Flüssig-Flüssig-Metall-extraktion war ihre Löslichkeit in Verdünnungsmitteln von Interesse. Als Prototypen für die beiden Grenzfälle der zu verwendenden organischen Lösungsmittel wurden Toluol und Octan herangezogen. Auf gravimetrischem Wege wurden die Löslichkeiten der 4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl-alkanonoxime **8b**, **8c**, **8e**, **8f** und **8h** sowie der Benzophenonoxime **9b**, **9d** und **9f** in den genannten Lösungsmitteln sowie in Wasser bei 25°C bestimmt (vgl. exp. Teil) und sind in der Tab. 4 aufgeführt.

Die ermittelten Löslichkeitswerte in Toluol und in Wasser sind in der 4-Alkoxy-2-hydroxy-acetophenonoxim-Reihe größer als in der -benzophenonoxim-Reihe. Die Löslichkeiten der untersuchten Verbindungen in Octan unterscheiden sich nicht signifikant. Sie sind erwartungsgemäß bedeutend geringer als in Toluol. Mit steigender Kettenlänge des Alkoxyrestes nimmt die Löslichkeit in Toluol ab. Bemerkenswert hoch wurde der Wert für das Propiophenonoxim **8h** gefunden.

Zur Beurteilung der Extraktionseigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen, insbesondere im Hinblick auf Struktur-Wirkungs-Prinzipien wurden die Verteilungsverhältnisse D für Cu(II) und Fe(III) im

Tabelle 1 1-(4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl)alkan-1-onoxime **8a-z**

Verb. Nr.	R	R'	Fp °C Ketone 4	Fp °C Oxime 8	Summenformel (Molmasse)	Analysenwerte		ber. gef. N %	'H-NMR: in CDCl ₃ (Zusatz DMSO-d ₆) δ ppm			
						C %	H %		NOH	OH	OCH ₂	NCCH ₂ / NCCH ₃
8a	CH ₃	C ₃ H ₁₁	36	66 – 67 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ (237,3)	65,80 65,73	8,07 7,83	5,90 5,99	11,80s (10,20s)	8,13s (10,20s)	3,88t	2,22s
8b	CH ₃	C ₆ H ₁₃	22	72 ^{a)}	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ (251,3)	66,90 66,98	8,42 8,33	5,57 5,46	11,82s	8,05s	3,80t	2,17s
8c	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	35 ^{b)}	72 – 73 ^{a)b)}	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃ (307,4)	70,32 70,39	9,51 9,20	4,56 5,19	(11,91s)	(10,56s)	(3,86t)	(2,21s)
8d	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	51 ^{b)}	96	C ₂₀ H ₃₃ NO ₃ (335,5)	71,60 71,44	9,92 9,81	4,18 3,95				
8e	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	56	86 – 87 ^{a)b)}	C ₂₄ H ₄₁ NO ₃ (391,6)	73,61 73,49	10,55 10,21	3,58 3,65	(11,85s)	(10,40s)	3,90t	2,25s
8f	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	61 ^{b)}	90 ^{a)}	C ₂₆ H ₄₅ NO ₃ (419,6)	74,41 74,26	10,81 10,54	3,34 3,05	(11,88s)	(10,90s)	(3,86t)	(2,18s)
8g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁ ^{c)}	80 – 81	65 – 69 ^{a)}	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃ (263,3)	68,41 68,31	8,04 7,82	5,32 5,19				
8h	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	30	58 – 59 ^{a)}	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ (321,5)	70,99 70,55	9,72 9,37	4,36 4,63	11,75s	7,65s	3,87t	2,75qu
8i	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	41	63 ^{a)b)}	C ₂₁ H ₃₅ NO ₃ (349,5)	72,16 72,26	10,09 9,99	4,01 4,01				
8j	C ₃ H ₇	CH ₃	^{d)}	64 – 67	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ (209,2)	63,14 63,18	7,23 7,19	6,69 6,45				
8k	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₁₁	41 – 42	80 ^{a)}	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ (293,4)	69,59 69,55	9,28 9,06	4,77 4,75	10,07s	8,15s (10,40s)	3,86t	2,70t
8l	C ₃ H ₁₁	C ₁₀ H ₂₁	45 – 47	58 – 60 ^{a)}	C ₂₂ H ₃₇ NO ₃ (363,5)	72,68 72,92	10,26 10,06	3,85 3,89	12,12s	8,30s (10,10s)	3,83t	2,70t
8m	C ₆ H ₁₃	CH ₃	24	76	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ (251,3)	66,91 67,19	8,42 8,09	5,57 5,48	12,07s	8,10s (10,50s)	3,86t	2,73t
8n	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	27,5 – 28,5	45 – 48	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ (321,4)	70,99 71,09	9,72 9,51	4,36 4,39	12,14s	8,30s (10,30s)	3,86t	2,73t
8o	C ₇ H ₁₅	CH ₃	30 – 34	49 – 55	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ (265,3)	67,89 67,88	8,74 8,20	5,28 5,02				
8p	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	33 – 34	43 – 45	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ (321,4)	70,99 71,22	9,72 9,61	4,36 4,33				
8q	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	38 – 40	44 – 48	C ₂₁ H ₃₅ NO ₃ (349,5)	72,17 72,04	10,09 10,09	4,01 4,21	11,85br	7,63br	3,88t	2,68t

Tabelle 1 (Fortsetzung)

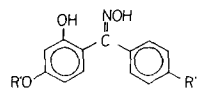
Verb. Nr.	R	R'	Fp °C Ketone 4	Fp °C Oxime 8	Summenformel (Molmasse)	Analysenwerte		ber. gef. N %	'H-NMR: in CDCl ₃ (Zusatz DMSO-d ₆) δ ppm			
						C %	H %		NOH	OH	OCH ₂	NCCH ₂ / NCCCH ₃
8r	C ₉ H ₁₉	C ₃ H ₇	38–40	72–74,5	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ (321,4)	70,99 71,35	9,72 9,90	4,36 4,40	(12,06s)	(10,58s)	(3,83t)	(2,74t)
8s	C ₉ H ₁₉	C ₈ H ₁₇	45–47	53–57	C ₂₄ H ₄₁ NO ₃ (391,6)	73,61 73,74	10,55 10,46	3,58 3,39				
8t	C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	48–50	76,5–78,5	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ (321,4)	71,00 70,86	9,72 8,84	4,36 4,28	12,10s (10,67s)	8,20s (10,67s)	3,70s	2,72t
8u	C ₁₁ H ₂₃	C ₄ H ₉	42–43	58–62	C ₂₂ H ₃₇ NO ₃ (363,5)	72,68 72,68	10,26 10,07	3,85 3,72	12,05s (10,42s)	8,13s (10,42s)	3,87t	2,72t
8v	C ₁₁ H ₂₃	C ₃ H ₁₁	42	43	C ₂₃ H ₃₉ NO ₃ (377,6)	73,16 73,40	10,41 10,41	3,71 3,62	11,97s (10,47s)	8,05s (10,47s)	3,85t	2,70t
8w	C ₁₁ H ₂₃	C ₈ H ₁₇	56–59	60–63 ^{a)}	C ₂₆ H ₄₅ NO ₃ (419,6)	74,41 74,62	10,81 10,66	3,34 3,28	11,93s (10,58s)	8,15s (10,58s)	3,84t	2,68t
8x	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₀ H ₂₁	52–60	64–69 ^{a)}	C ₃₈ H ₆₉ NO ₃ (447,7)	75,12 75,36	11,03 10,69	3,13 3,12	(12,00s)	(10,50s)	(3,85t)	(2,70t)
8y	C ₁₃ H ₂₇	CH ₃	58–60	83–85	C ₂₁ H ₃₅ NO ₃ (349,5)	72,16 71,93	10,09 9,97	4,01 4,10				
8z	C ₁₃ H ₂₇	C ₄ H ₉	45–62	69–72	C ₂₄ H ₄₁ NO ₃ (391,6)	73,61 73,56	10,55 10,33	3,58 3,80				

a) s. a. [48]

b) s. a. [54]

c) C₆H₁₁ = Cyclohexyld) Kp₈ 162–164 [55]

Tabelle 2 4-Alkoxy-2-hydroxy-benzophenonoxime 9 a – h



Verb. Nr.	R'	R''	Fp. °C Ketone 5	Oxime 9	Summenformel (Molmasse)	Analysewerte		ber. N %	'H-NMR: Lösungsmittel δ ppm		
						C %	H %		NOH	OH	OCH ₂
9a	C ₅ H ₁₁	H	45	93 – 97	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ (299,4)	72,21 72,21	7,07 6,91	4,68 4,50	11,38s	10,40s	3,81t ^{a)}
9b	C ₆ H ₁₃	H	52	116	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃ (313,4)	72,82 73,09	7,40 7,29	4,47 4,23	11,60s	8,03s	3,78t ^{b)}
9c	C ₇ H ₁₅	H	40	110 – 111	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃ (327,4)	73,37 73,40	7,70 7,59	4,28 4,37			
9d	C ₁₀ H ₂₁	H	47 – 50	95 – 100 ^{c)}	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃ (369,5)	74,76 75,01	8,46 8,52	3,79 3,79	11,31s	10,17s	3,82t ^{a)}
9e	C ₁₂ H ₂₅	H	48 ^{d)}	83 – 85	C ₂₅ H ₃₅ NO ₃ (397,5)	75,53 75,41	8,87 8,85	3,52 3,59	11,68s	10,53s	3,87t ^{c)}
9f	C ₁₆ H ₃₃	H	50	100	C ₂₉ H ₄₃ NO ₃ (453,6)	76,78 76,72	9,55 9,29	3,09 3,04	11,67s	10,95s	3,85t ^{c)}
9g	C ₁₉ H ₃₇	H	53	88 – 90 ^{c)}	C ₃₁ H ₄₇ NO ₃ (481,7)	77,29 77,21	9,84 9,76	2,91 2,94			
9h	CH ₃	OCH ₃	110 – 112	152 – 160	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄ (273,2)	65,92 65,81	5,53 5,31	5,13 5,01			

a) Aceton-d₆, b) CDCl₃, c) s. auch [54], d) Fp. 43 – 44 °C [56], e) CDCl₃/DMSO-d₆

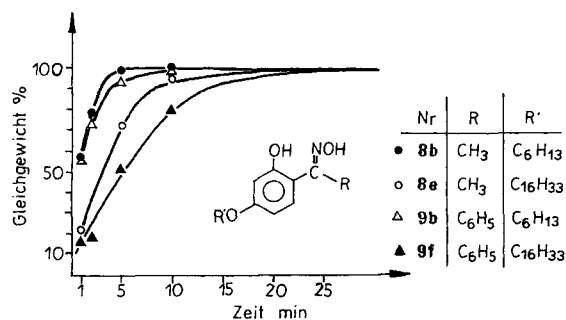


Abb. 1 Zeitabhängigkeit der prozentualen Annäherung an das Extraktionsgleichgewicht für Cu²⁺ mit den 4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl-ketoximen 8b, 8e, 9b und 9f

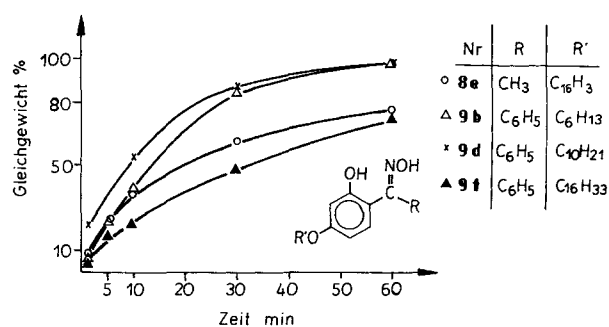


Abb. 2 Zeitabhängigkeit der prozentualen Annäherung an das Extraktionsgleichgewicht für Fe³⁺ mit den 4-Alkoxy-2-hydroxyphenylketoximen 8e, 9b, 9d und 9f

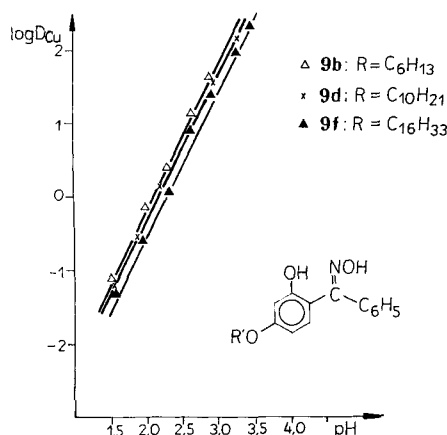


Abb. 3 Einfluß des pH-Wertes auf das Verteilungsverhältnis von Cu²⁺ mit den 4-Alkoxy-2-hydroxybenzophenonoximen 9b, 9d und 9f

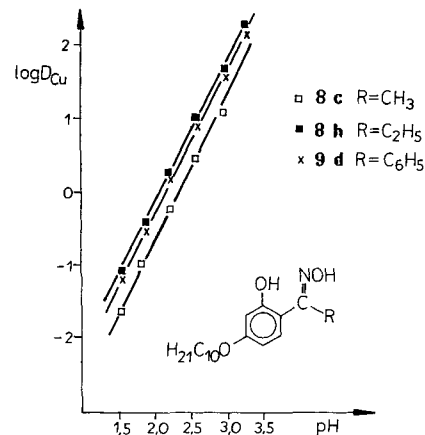


Abb. 4 Einfluß des pH-Wertes auf das Verteilungsverhältnis von Cu²⁺ mit den 4-Decyloxy-2-hydroxyphenyl-ketoximen 8c, 8h und 9d

Tabelle 3 1-(4-Alkoxy-2-hydroxy-phenyl)-2-phenyl-ethan-1-onoxime (**10a–g**) und 4-Benzyl-2-hydroxyphenyl-ketoxime (**11a–e**)

Verb. Nr.	R	R'	Fp. °C		Summenformel (Molmasse)	Analysenwerte		ber. gef.		¹ H-NMR: CDCl ₃ (Zusatz DMSO-d ₆)		
			Ketone 6, 7	Oxime 10, 11		C %	H %	N %	NOH	OH	OCH ₃	NCCH ₂
10a	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	86–87	118–20	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ (257,3)	70,02	5,87	5,44	(11,95br)	(10,96br)	3,63s	4,13s
10b	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	72–75	94–95	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ (299,3)	70,12	5,76	5,23				
10c	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₃ H ₁₁	70–73	87–88	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃ (313,4)	72,23	7,07	4,68				
10d	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₃	60–62	76–85	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃ 327,4	72,30	7,07	4,65				
10e	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	66–69	75–85	C ₂₂ H ₃₃ NO ₃ 383,5	72,82	7,40	4,47	(11,92s)	(10,97s)	3,83t	4,14s
10f	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	68–71	80–89	C ₂₆ H ₃₇ NO ₃ 411,5	72,60	7,16	4,50				
10g	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	104–08	138–40	C ₂₁ H ₁₉ NO ₃ 333,4	73,37	7,70	4,28				
11a	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	103–05 ^{a)}	143 ^{b)}	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ 257,3	73,64	7,71	4,22	(11,95s)	(10,95s)	4,89s	4,10s
11b	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	62–67	88–94	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃ 313,4	75,16	8,67	3,65	(11,87s)	8,20s (10,80s)	3,81t	4,13s
11c	C ₁₃ H ₁₅	CH ₂ C ₆ H ₅	60–64	62–66	C ₂₁ H ₂₇ NO ₃ 341,4	75,04	8,62	3,58				
11d	C ₁₃ H ₂₇	CH ₂ C ₆ H ₅	64–68	75–78	C ₂₇ H ₃₉ NO ₃ 425,6	75,87	9,06	3,40	(11,95s)	(10,93s)	5,02s	2,25s
11e	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	120–21 ^{c)}	112–15	C ₂₀ H ₁₇ NO ₃ 319,3	75,84	9,10	3,40	(12,13s)	(10,35s)	4,93s	2,70t
						75,65	5,74	4,20	(12,1s)	(10,69s)	5,00s	2,60t
						75,51	5,69	4,17				
						70,02	5,88	5,44				
						69,97	5,79	5,35				
						72,82	7,40	4,47				
						72,91	7,20	4,35				
						73,87	7,97	4,10				
						73,80	8,03	4,18				
						76,19	9,24	3,29				
						76,21	8,94	3,44				
						75,23	5,37	4,38				
						75,64	5,41	4,42				

^{a)} Fp. 104–104,5 °C in [57]

^{b)} s. a. [48]

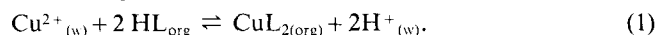
^{c)} vgl. [52] und [56]

Tabelle 4 Löslichkeitswerte von 4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl-ketoximen **8** und **9** in Toluol, Octan und Wasser bei 25 °C

Verb. Nr.	2-Hydroxyphenyl-ketoxime	Toluol		Octan		Wasser		Wasser ^{a)}	
		g/l	mol/l	g/l	mol/l	g/l	mol/l	g/l	mol/l
8b	4-Hexyloxy-acetophenonoxim	330	1,3	2	0,008	0,018	$7 \cdot 10^{-5}$	0,009	$3,6 \cdot 10^{-5}$
8c	4-Decyloxy-acetophenonoxim	320	1,04	3,2	0,01	0,004	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,007	$2,1 \cdot 10^{-5}$
8e	4-Hexadecyloxy-acetophenonoxim	34	0,09	5	0,013	0,006	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,009	$2,3 \cdot 10^{-5}$
8f	4-Octadecyloxy-acetophenonoxim	26	0,06	1,3	0,003				
8h	4-Decyloxy-propiofenonoxim	580	1,8	14	0,04	0,028	$8,7 \cdot 10^{-5}$		
9b	4-Hexyloxy-benzophenonoxim	214	0,7	6	0,02	0,106	$34 \cdot 10^{-5}$	0,031	$9,7 \cdot 10^{-5}$
9d	4-Decyloxy-benzophenonoxim	56	0,15	3	0,008	0,108	$29 \cdot 10^{-5}$	0,007	$1,8 \cdot 10^{-5}$
9f	4-Hexadecyloxy-benzophenonoxim	12	0,03	1,3	0,003	0,064	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,007	$1,4 \cdot 10^{-5}$

^{a)} Bestimmung mit einem Total-Carbon-Analyzer (Beckmann) an der TH Wroclaw

Extraktionssystem Metallnitrat -KNO₃ -HNO₃ -H₂O/ Extraktionsmittel-Benzol in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt. Die nachstehend aufgeführten Ergebnisse beziehen sich für Cu²⁺ auf Gleichgewichtsuntersuchungen. In Abb. 1 ist die prozentuale Annäherung an das Extraktionsgleichgewicht von **8b**, **8e**, **9b** und **9f** in Abhängigkeit von der Zeit für Cu²⁺ und in Abb. 2 die von **8e**, **9b**, **9d** und **9f** für Fe³⁺ dargestellt. Während sich das Gleichgewicht bei der Cu(II)-Extraktion bereits nach 30 Minuten eingestellt hat, ist es für die Fe(III)-Extraktion nach 60 Minuten noch nicht erreicht. 4-Alkoxy-2-hydroxyphenyl-ketoxime unterschiedlicher Alkylkettenlängen in der Ethergruppe zeigen bei gleichem R sehr geringe Unterschiede bei der Kupferextraktion, wie es in der Abb. 3 für die Benzophenonoxime **9b**, **9d** und **9f** gezeigt wird. Vergleicht man die Extraktion mit Aceto-, Propio- und Benzophenonoximen am Beispiel der 4-Decyloxyverbindungen **8c**, **8h**, **9d** (Abb. 4), so sind die Unterschiede der Verteilungsverhältnisse ebenfalls kaum merklich. Alle Geraden besitzen einen Anstieg von ungefähr 2, was auf die Extraktion der Neutralchelate entsprechend Gleichung (1) deutet.



Analoge Ergebnisse hinsichtlich der strukturellen Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften von **8b**, **9b**, **9d** und **9f** wurden auch für Fe(III) erhalten (Abb. 5). Die D-Werte liegen um etwa 2 Größenordnungen tiefer als für Cu(II).

Frau Garbler und Frau Schiefer sei für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau Eulenberger für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren, Frau Wemme für die der IR-Spek-

tren und Frau Zimmermann für die der UV/VIS-Spektren herzlich gedankt.

Besonderer Dank gebührt den Herren Dr. sc. nat. K. Gloe und Prof. Dr. P. Mühl vom Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung Dresden, für die Betreuung und Auswertung der Extraktionsversuche.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt. Die UV-VIS-Spektren wurden mit dem Gerät Specord UV-VIS, die IR-Spektren mit dem Gerät UR 20, beide VEB Carl Zeiss Jena, aufgenommen. Für die Auf-

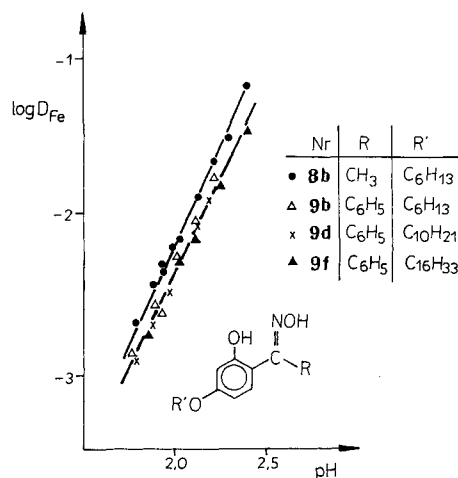


Abb. 5 Einfluß des pH-Wertes auf das Verteilungsverhältnis von Fe³⁺ mit 4-Alkoxy-2-hydroxyphenylketoximen **8b**, **9b**, **9d** und **9f**

nahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde ein 80 MHz-Gerät BS 487 C der Fa. Tesla, Brno, ČSFR, verwendet, als Standard diente HMDS ($\delta = 0,00$ ppm gesetzt).

Zur Bestimmung der Löslichkeiten (Tab. 4) wurde eine genau eingewogene Substanzmenge (ca. 2 g) in ein verschließbares Doppelmantelgefäß gegeben, aus einer Pipette 20 cm^3 Toluol oder Octan bzw. 100 cm^3 Wasser hinzugefügt und 2 bzw. 4 Stunden bei 25°C unter Verwendung eines Magnetrührers gerührt. Der ungelöste Anteil wurde nach Absaugen durch eine Glasfritte G 4 und Trocknen gravimetrisch bestimmt.

Die Extraktionsversuche sind im ZFW Dresden in Schütteltrichtern im Phasenverhältnis $V_{\text{org}} : V_{\text{w}} = 1 : 1$ (je 15 cm^3) bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt worden.

Die Ionenstärke der wasserfreien Phase wurde mit KNO_3 auf $0,1\text{ m}$ eingestellt. Die wäßrige Phase war anfangs $2 \cdot 10^{-5}\text{ m}$ an Kupfer(II)- bzw. $5 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ an Eisen(III)ionen, die organische Phase 10^{-2} m an Extraktionsmittel.

Nach Zugabe des entsprechenden Radionuklids ^{64}Cu bzw. ^{59}Fe wurde 30 min in der Schüttelapparatur geschüttelt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte in beiden Phasen radio-metrisch durch Messung der γ -Strahlung mit einem Na/(Tl)-Szintillationsmeßplatz. Das Verteilungsverhältnis $D_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{w})}$ ergibt sich dabei aus dem Quotienten der Radioaktivitäten in beiden Phasen. Der Gleichgewichts-pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode am pH-Meter MV-87 (Präzitrone Dresden) bestimmt.

2,4-Dihydroxyphenylketone (1, 2, 3) – allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu $27,5\text{ g}$ ($0,25\text{ mol}$) Resorcinol in 150 cm^3 1,2-Dichlorethan werden unter Rühren 40 g ($0,3\text{ mol}$) wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben. Dabei steigt die Temperatur auf ca. 35°C an. Nunmehr tropft man in schneller Folge $0,25\text{ mol}$ eines Carbonsäurechlorides zu und hält anschließend 5 Stunden auf 65°C . Nach dem Abkühlen wird die Lösung in kalte 2 N Salzsäure gegossen. Das gesamte wäßrig-organische Gemisch wird am Vakuumrotationsverdampfer vom 1,2-Dichlorethan befreit. Ausgeschiedene Kristalle werden abgesaugt, bzw. die gebildete organische Phase wird in Ether aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Ether abdestilliert. Ein zurückbleibender Feststoff wird aus geeigneten Lösungsmitteln wie Ethanol, Ethanol/Wasser oder Heptan umkristallisiert. Ein flüssiger oder sehr niedrig schmelzender Rückstand wird durch fraktionierende Vakuumdestillation gereinigt.

4-Alkoxy-2-hydroxyphenylketone (4, 5, 6) und 4-Benzoyloxy-2-hydroxyphenylketone (7) – allgemeine Arbeitsvorschrift

$0,1\text{ mol}$ der 2,4-Dihydroxyphenylketone **1**, **2**, oder **3** werden in 250 cm^3 Aceton mit $0,1\text{ mol}$ trockenem Kaliumcarbonat und $0,15\text{ mol}$ eines Bromalkans bzw. mit $0,15\text{ mol}$ (19 g) Benzylchlorid 20 Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach engt man die Reaktionslösung am Vakuumrotationsverdampfer ein, nimmt den Rückstand in Ether auf, wäscht mit Wasser und kristallisiert nach Entfernung des Ethers den Rückstand aus Ethanol, Ethanol/Wasser oder Heptan um. Die Schmelzpunkte sind in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben.

Analog wurden aus 2,4-Dihydroxy-5-hexyl-phenyl-alkanonen erhalten:

1-(4-Butoxy-5-hexyl-2-hydroxyphenyl)ethan-1-on (12 a)

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$ Fp. 37°C (Heptan)
(292,4)

ber. C 73,93 % H 9,65 %

gef. C 73,87 % H 9,65 %

1-(4-Butoxy-5-hexyl-2-hydroxyphenyl)heptan-1-on (12 b)

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_3$ Fp. $32 - 33^\circ\text{C}$ (Heptan)
(362,5)

ber. C 76,20 % H 10,57 %

gef. C 76,06 % H 10,37 %

1-(2-Hydroxy-5-hexyl-4-methoxyphenyl)decan-1-on (12 c)

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_3$ Fp. $49 - 50^\circ\text{C}$ (EtOH)
(362,5)

ber. C 76,19 % H 10,57 %

gef. C 76,08 % H 10,60 %

1-(4-Butoxy-5-hexyl-2-hydroxyphenyl)decan-1-on (12 d)

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$ Fp. 38°C (EtOH)
(404,6)

ber. C 77,17 % H 10,96 %

gef. C 77,10 % H 10,86 %

4-Alkoxy-2-hydroxyphenylketoxime (8, 9, 10) und 4-Benzoyloxy-2-hydroxyphenylketoxime (11) – allgemeine Arbeitsvorschrift

$0,025\text{ mol}$ eines Ketons **4**, **5**, **6** oder **7** in 125 cm^3 Ethanol werden mit $0,05\text{ mol}$ Hydroxylaminhydrochlorid und $0,1\text{ mol}$ wasserfreiem Kaliumacetat 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Ethanol oder Ethanol/Wasser um. Die Schmelzpunkte sind in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben.

1-(4-Butoxy-5-hexyl-2-hydroxyphenyl)ethan-1-onoxim (13 e) [48]

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ Fp. $59 - 63^\circ\text{C}$ (Heptan)
(377,6)

ber. C 70,32 % H 9,51 % N 4,56 %

gef. C 70,38 % H 9,49 % N 4,46 %

1-(4-Butoxy-5-hexyl-2-hydroxyphenyl)decan-1-onoxim (13 d)

$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_3$ Fp. $48 - 50^\circ\text{C}$ (EtOH)
(419,6)

ber. C 74,41 % H 10,81 % N 3,34 %

gef. C 74,14 % H 10,88 % N 3,44 %

Literaturverzeichnis

- [1] F. Ephraim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63 B** (1930) 1928 und **64 B** (1931) 1210
- [2] G.A. Kordosky, The Chemistry of Metals Recovery using LIX-Reagents. Broschüre der Henkel Corp. 1984, 33 Seiten
- [3] General Mills, Inc., NL App. 6 601 314 v. 16. 8. 1966, Chem. Abstr. **66** (1967) 5038 b
- [4] General Mills, Inc., NL App. 6 614 688 v. 20. 4. 1967, Chem. Abstr. **68** (1968) 12710 y
- [5] P.L. Mattison, R.R. Swanson, USP 3 655 347 v. 11. 4. 1972, Chem. Abstr. **77** (1972) 23321 j
- [6] R.R. Swanson, USP 3 925 472 v. 9. 12. 1975, Chem. Abstr. **84** (1976) 58930 d
- [7] P.L. Mattison, R.R. Swanson, USP 3 939 203 v. 17. 2. 1976, Chem. Abstr. **84** (1976) 164446 k

- [8] G.A. Kordosky, K.D. Mac Kay, R.B. Sudderth, J.M. Sierakoski, EP 85 522 v. 10. 8. 1983, Chem. Abstr. **99** (1983) 179549 e
- [9] G.A. Kordosky, K.D. Mac Kay, R.B. Sudderth, J.M. Sierakoski, USP 4 507 268 v. 26. 3. 1985, Chem. Abstr. **103** (1985) 40439 b
- [10] S.M. Olafson, R.G. Lewis, G.A. Kordosky, EP 339 558 v. 2. 11. 89, Chem. Abstr. **112** (1990) 40132 g
- [11] K. Lindner, „Tenside – Textilhilfsmittel – Waschrohstoffe“, Bd. 1, S. 213 ff, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1964
- [12] A.J. van der Zeeuw, Brit.P. 1 451 490 v. 4. 12. 1973, Chem. Abstr. **86** (1977) 109498 v
- [13] P. Koenders, A.J. van der Zeeuw, R. Kok, USP 4 173 616 v. 6. 11. 79, Chem. Abstr. **92** (1980) 45318 a
- [14] A.J. van der Zeeuw, Hydrometallurgy **17** (1987) 295
- [15] A.J. van der Zeeuw, Extn. Metall. Copper, Int. Symp. **1976**, 2, 1039, Chem. Abstr. **85** (1976) 81474 n
- [16] B. Anderson, DOS 2 305 694 v. 16. 8. 1973, Chem. Abstr. **79** (1973) 148357 y
- [17] N. Ackerley, P.A. Mack, DOS 2 334 901 v. 25. 10. 1973, Chem. Abstr. **80** (1974) 123523 g
- [18] B. Anderson, DOS 2 342 877 v. 28. 2. 1974, Chem. Abstr. **81** (1974) 13272 n
- [19] B. Anderson, Brit. P. 1 441 174 v. 25. 8. 1972, Chem. Abstr. **86** (1977) 20018 r
- [20] B. Anderson, DOS 2 342 878 v. 28. 2. 1974, Chem. Abstr. **81** (1974) 13274 q
- [21] N. Ackerley, P.A. Mack, DOS 2 542 817 v. 15. 4. 1976, Chem. Abstr. **85** (1976) 32629 h
- [22] R.F. Dalton, DOS 2 703 593 v. 4. 8. 1977, Chem. Abstr. **87** (1977) 170997 a
- [23] J.A. Tumilty, R.F. Dalton, J.P. Massam, Adv. Extr. Metall., Int. Symp. 3rd. **1977**, 123, Chem. Abstr. **87** (1977) 26522 t
- [24] R.F. Dalton, Proceed. ISEC **1977**, Toronto, CIM Spec. Vol. **21** (1979) 1, 40, Chem. Abstr. **92** (1980) 132547 t
- [25] J.A. Tumilty, G.W. Seward, J.P. Massam, Proceed. ISEC **1977** (1979) 2, 542, Chem. Abstr. **92** (1980) 97242 r
- [26] I.I. Zeger, L.V. Kovalenko, V.A. Bykov, G.P. Giganov, J.G. Frolov, Tr. Mosk. Khim.-Techn. Inst. **71** (1972) 129, Chem. Abstr. **80** (1974) 10811 h
- [27] I.I. Zeger, M.A. Vinogradova, L.V. Kovalenko, Yu.A. Strepikheev, T.V. Smirnova, T.I. Vilutis, UdSSR-P. 392133, Chem. Abstr. **81** (1974) 66955 u
- [28] I.I. Zeger, G.P. Giganov, Yu.G. Frolov, E.M. Fedneva, Tsvetn. Met. **1975** (8) 13, Chem. Abstr. **84** (1976) 124739 b
- [29] B.N. Laskorin, V.S. Ul'yanov, R.A. Sviridova, I.D. Akimova, Tsvetn. Met. **1975** (6) 26, Chem. Abstr. **83** (1975) 182465 z
- [30] I.I. Zeger, G.P. Giganov, E.M. Fedneva, Tsvetn. Met. **1976**, (2) 24, Chem. Abstr. **85** (1976) 23853 z
- [31] V.F. Travkin, V.V. Yakshin, V.I. Khugaev, A.N. Kravchenko, B.N. Laskorin, Zh. Prikl. Khim **54** (1981) 1740
- [32] B.N. Laskorin, D.I. Skorovarov, V.V. Shatalov, V.V. Yakshin, V.S. Ul'yanov, R.A. Sviridova, Tsvetn. Met. **44** (6) (1971) 19, Chem. Abstr. **75** (1971) 100139 u
- [33] C.R. Merigold, D.W. Agers, J.E. House, Proceed. ISEC 1971, Pt. 2, 1351, Chem. Abstr. **83** (1975) 182482 c
- [34] D.W. Agers, E.R. De Ment, Ingenieursblad **41** (1972) 433, Chem. Abstr. **77** (1972) 142637 b, s.a. Chem. Abstr. **81** (1974) 66898 c
- [35] R. Price, J.A. Tumilty, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. **1975**, 42, Hydromet. 18, 8 Seiten, Chem. Abstr. **85** (1976) 164090 k
- [36] A.W. Ashbrook, Coord. Chem. Rev. **16** (1975) 285
- [37] A.J. van der Zeeuw, Erzmetall **30** (1977) 139
- [38] A.J. van der Zeeuw, R. Kok, Proceed. ISEC **1977**, 1, CIM Spec. Vol. **21** (1979) 210, Chem. Abstr. **92** (1980) 79954 v
- [39] G. Barthel, H. Fischer, U. Scheffler, Erzmetall **32** (1979) 176
- [40] R.R. Swanson, CIM Spec. Vol. **21** (1979) 3, Chem. Abstr. **92** (1980) 97243 s
- [41] V.F. Travkin, A.V. Ivanov, V.V. Yakshin, V.M. Martynov, B.N. Laskorin, Tsvetn. Met. **1979** (11) 26, Chem. Abstr. **92** (1980) 97277 f
- [42] W. Voelkel, W. Halwachs, K. Schuegerl, J. Membran Sci. **6** (1980) 19
- [43] J.F. Spisak, R.J. Mc Clincy, Proceed. ISEC **1980**, Liege, Paper 80 – 99
- [44] Z. Maksimovic, A. Ruvarac, A. Kostic-Pulek, J.A. Tumilty, Proceed. ISEC **1980**, Liege, Paper 80 – 189
- [45] R.F. Dalton, G.W. Seward, Reagents Miner. Ind., Pap. **1984**, 107, Chem. Abstr. **102** (1985) 65350 h
- [46] R.F. Dalton, C.W. Seward, Proceed. ISEC **1986**, München, Paper II/11 – 18
- [47] M. Cox, D. Flett, Chem. Ind. (London) **1987**, 188
- [48] T. Schewe, H. Kühn, S.M. Rapoport, H.-J. Binte, J. Beger, J. Slapke, R. Grupe, EP 149 242 v. 24. 7. 1985, Chem. Abstr. **104** (1986) 129637 h, s. a. DD 235 450 und USP 4 816 487
- [49] T. Schewe, H. Kühn, S.M. Rapoport, H.-J. Binte, J. Beger, J. Slapke, R. Gruppe, Jap. P. 61 229 858 v. 14. 10. 1986, Chem. Abstr. **107** (1987) 175664 z
- [50] V.K. Kuskov, Ju.A. Naunov, Zh. Obshch. Khim. **31** (1961) 54
- [51] C.F.H. Allen, J.W. Gates, Org. Synth., Coll. Vol. III **1955** 140
- [52] G.L. Lappin, J.W. Tamblyn, USP 2 861 053 v. 18. 11. 1958, Chem. Abstr. **53** (1959) 4818 i
- [53] H. Lindemann, H. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **449** (1926) 80
- [54] J. Szymanowski, A. Voelkel, J. Beger, H.-J. Binte, J. prakt. Chem. **327** (1985) 353
- [55] V.J. Dalvi, G.V. Jadhav, J. Univ. Bombay **25**, Tl. 5A (1957) 19, Chem. Abstr. **52** (1958) 1967 g
- [56] B.Z. Mullaji, R.C. Shah, Proceed. Indian Acad. (A) **34** (1951) 88, Chem. Abstr. **46** (1952) 11190 g
- [57] L. Jurd, L.A. Rolle, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 5527
- [58] A.L. Porte, H.S. Gutowsky, I.M. Hunsberger, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 5057
- [59] A.W. Ashbrook, Hydrometallurgy **1** (1975) 5

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. J. Beger
Bergakademie Freiberg, Fachbereich Chemie,
Institut für Organische Chemie
Leipziger Straße
O-9200 Freiberg, Bundesrepublik Deutschland