

48. Synthese von Haschisch-Inhaltsstoffen

6. Mitteilung¹⁾

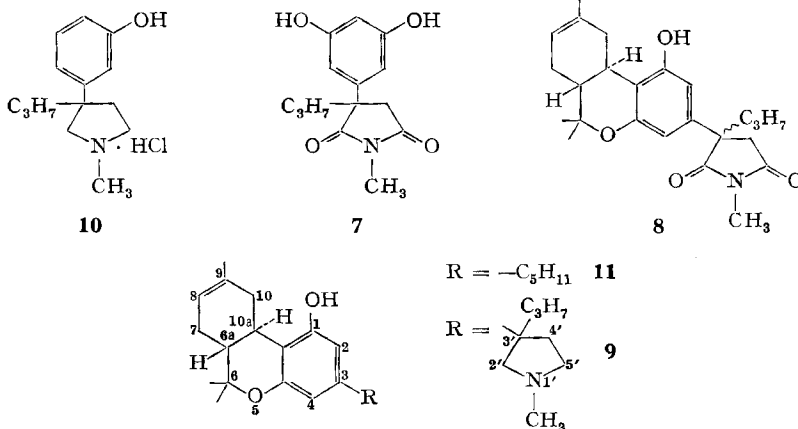
von Th. Petrzilka, M. Demuth und W. G. Lusuardi

Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(23. IX. 72)

Summary. The synthesis of a new (–)- Δ^8 -6a,10a-*trans*-tetrahydrocannabinol analogue, containing a *N*-methyl-3-propyl-pyrrolidin-3-yl side-chain, is reported.

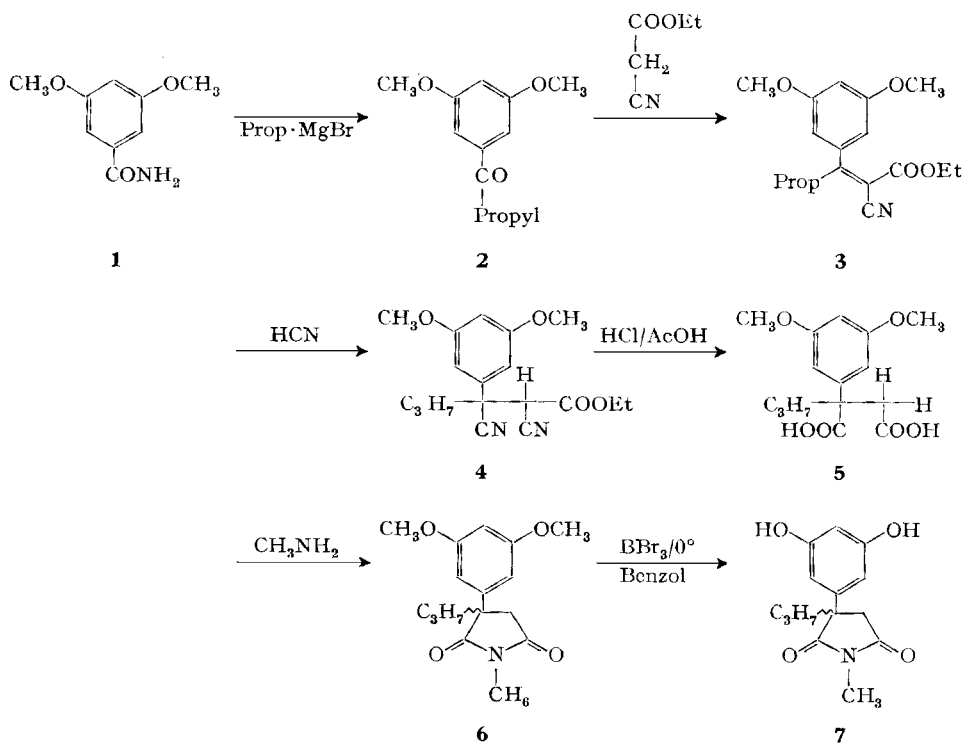
1. Einleitung. – Die folgende Arbeit zeigt ein weiteres Beispiel der Synthese eines stickstoffhaltigen Tetrahydrocannabinols. Man versuchte dabei, die interessanten analgetischen Eigenschaften [2] von Profadol (**10**) mit denjenigen des (–)- Δ^8 -6a,10a-*trans*-Tetrahydrocannabinols (**11**) zu kombinieren.



Es wurde vorerst das Resorcinderivat α -(3,5-Dihydroxyphenyl)- α -propyl-*N*-methylsuccinimid (**7**) synthetisiert, welches mit (+)-*trans*-*p*-2,8-Menthadien-1-ol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure und Trifluoressigsäure zur Verbindung **8** kondensiert wurde. Anschliessende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das gewünschte Tetrahydrocannabinol-Analogon **9**.

2. α -(3,5-Dihydroxyphenyl)- α -propyl-*N*-methylsuccinimid (7**).** – Als Ausgangsmaterial dieser Synthese diente das 3,5-Dimethoxy-benzoesäureamid (**1**), welches in guten Ausbeuten über drei Stufen [3] aus Resorcylsäure dargestellt wurde. Durch Umsetzung mit Propylmagnesiumbromid wurde das (3,5-Dimethoxyphenyl)-(*n*-propyl)-keton (**2**) erhalten, das durch eine *Knoevenagel*-Kondensation mit Cyanessigsäure-äthylester [4] den 2-Cyano-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-2-hexensäure-äthylester (**3**) lieferte.

¹⁾ 5. Mitt. s. [1].

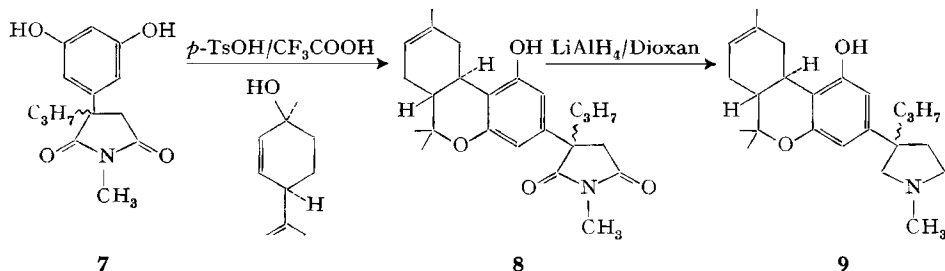


Der Äthylester **3** wurde durch Anlagerung von Cyanwasserstoff in den α,β -Dicyano- β -(3,5-dimethoxyphenyl)-capronsäure-äthylester (**4**) übergeführt, welcher mit konz. Salzsäure und Eisessig im Verhältnis 1:1 zur entsprechenden Dicarbonsäure **5** hydrolysiert werden konnte. Die so erhaltene β -(3,5-Dimethoxyphenyl)- β -carboxycapronsäure (**5**) liess sich in benzolischer Lösung durch Zugabe von N-Methylamin zum racemischen Succinimid **6** cyclisieren [2] [5].

Das für die beabsichtigte Kondensation mit (+)-*trans*-*p*-2,8-Menthadien-1-ol gewünschte racemische α -(3,5-Dihydroxyphenyl)- α -propyl-N-methylsuccinimid (**7**) konnte durch Spaltung der beiden phenolischen Methyläther-Gruppen des Succinimids **6** mittels Bortribromid erhalten werden [6]. Die Struktur des Enantiomerenpaares **7** wurde durch die analytischen Daten bestätigt: Das IR.-Spektrum zeigt unter anderem Absorptionsbanden bei 1610/1630 cm^{-1} für den aromatischen Kern, bei 1700/1780 cm^{-1} für das fünfgliedrige cyclische Imid, sowie Banden bei 3400/3600 cm^{-1} für die phenolischen Hydroxylgruppen. Das NMR.-Spektrum weist zwei Multiplette auf bei 6,37 und 6,20 ppm, welche den aromatischen Protonen entsprechen, ein mit D_2O austauschbares Singulett bei 4,76 ppm für die beiden phenolischen Hydroxylprotonen sowie ein Singulett bei 2,98 ppm, das der N-Methylgruppe zugeordnet werden kann.

3. (—)-1-Hydroxy-3-(N-methyl-3'-propyl-pyrrolidin-3'-yl)-6,6,9-trimethyl-6a,10a-trans-6a,7,10,10a-tetrahydro-6H-dibenzo[b,d]pyran (9). - Es gelang, das racemische α -(3,5-Dihydroxyphenyl)- α -propyl-N-methylsuccinimid (**7**) mit

(+)-*trans*-*p*-2,8-Menthadien-1-ol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und Trifluoressigsäure zum 1-Hydroxy-3-(*N*-methyl- α -propyl-succinimid- α -yl)-6,6,9-trimethyl-6a,10a-*trans*-6a,7,10,10a-tetrahydro-6*H*-dibenzo[*b,d*]pyran (8) zu kondensieren. Dieses konnte anschliessend mit Lithiumaluminiumhydrid zum gewünschten diastereomeren Endprodukt (9) reduziert werden.



Die Struktur des optisch aktiven diastereomeren Endproduktes 9 wird insbesondere durch die folgenden analytischen Daten bestätigt: Das IR.-Spektrum zeigt keine Imidbanden mehr bei 1700 und 1780 cm^{-1} . Im NMR.-Spektrum können die zwei Dublette bei 6,74 und 6,62 ppm den beiden aromatischen Protonen an C(2) und C(4) zugeordnet werden. Ein breites Singulett bei 5,42 ppm entspricht dem C(8)-Proton. Bei 2,72 ppm sind die beiden Protonen an C(2') als Singulett sichtbar, diejenigen an C(4') als Multipllett bei 2,33–2,70 ppm. Die *N*-Methylgruppe erscheint als Singulett bei 2,26 ppm. Die drei verbleibenden Methylgruppen an C(9) und C(6) erscheinen alle als Singulette bei 1,70 bzw. bei 1,43/1,14 ppm.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: siehe vorstehende Arbeit.

1. (3,5-Dimethoxyphenyl)-(*n*-propyl)-keton (2). 12,65 g (522 mMole) Magnesiumspähne (mit Äther gewaschen und zerrieben) wurden mit 40 ml abs. Äther überschichtet. Dieses Gemisch wurde in einem Zweihalskolben unter Eiswasserkühlung mit 49 ml (522 mMole) frisch destilliertem Propylbromid tropfenweise versetzt. Es entstand eine graugrüne Lösung in der nur noch wenig ungelöstes Magnesium übrig blieb. Unter Rühren und unter Argon wurde die Lösung portionenweise mit 23,82 g (134 mMole) 3,5-Dimethoxybenzamid versetzt. Es fiel bald ein weisser pulveriger Niederschlag aus. Nach Zugabe von weiteren 80 ml Äther wurde die grünliche Suspension 70 Std. unter Argon und Rückfluss gekocht. Danach wurde die Reaktionslösung bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Aufarbeitung: Ausschütteln in Äther/Wasser, trocknen über Natriumsulfat. Das so erhaltene braune Öl lieferte nach Destillation bei 145°/11 Torr ein farbloses öliges Produkt, das schon nach kurzer Zeit in langen farblosen Nadeln zu kristallisieren begann. Ausbeute: an 2: 16,08 g (= 58% d. Th). Rf-Wert 0,56.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ Ber. C 69,21 H 7,74% Gef. C 69,04 H 7,68%

IR. (CHCl_3): u. a. 2970 (s), 2940 (m), 2880 (w), 2840 (w), 1680 (s), 1610 (s), 1600 (s), 1460 (s), 1430 (s), 1350 (s), 1300 (s), 1150 (s), 1070 (s), 1020 (m), 920 (m), 850 (m) cm^{-1} . – NMR. (CDCl_3), δ : 7,08 (*d*/*J* = 2,0 Hz/2H/C(2) und C(6)); 6,62 (*t*/*J* = 2,0 Hz/1 H/C(4)); 3,83 (s/6H/2 OCH_3); 2,90 (*t*/2H/– CH_2 –CO/*J* = 7,0 Hz); 1,75 (*m*/*J* = 7,0 Hz/2H/– CH_2 – CH_2 –CO); 1,0 (*t*/*J* = 7,0 Hz/3H/ CH_3 –). – MS. (200°/70 eV); *m/e* (%): 208 (30), 165 (100), 137 (42), 122 (36), 107 (17), 97 (18), 63 (15).

2. 2-Cyano-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-2-hexensäure-äthylester (3). Eine Mischung von 16,08 g (77 mMole) (3,5-Dimethoxyphenyl)-(*n*-propyl)-keton (2), 13,10 g (115 mMole) Cyanessigester und

7,80 g Eisessig, 2,10 g (27 mMole) Ammoniumacetat und 30 ml abs. Benzol wurde während 12 Std. am Wasserabscheider unter Rückfluss gekocht. Es wurden 6 ml Wasser abgeschieden. Die Reaktionslösung wurde anschliessend dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes ergab folgendes Bild:

60°/0,01 Torr	1,5 g	Cyanessigester
150°/0,01 Torr	2,1 g	«Keton»
190°/0,01 Torr	19,43 g	(84%) Produkt 3

Charakteristische Daten von 3: Öl, Sdp. 190°/0,01 Torr.

$C_{17}H_{21}O_4N$	Ber. C 67,31	H 6,98	N 4,62	O 21,10%
	Gef. „ 67,25	„ 7,10	„ 4,62	„ 21,24%

IR. ($CHCl_3$): u. a. 2960 (m), 2940 (m), 2880 (w), 2840 (w), 2230 (w), 1730 (s), 1590 (s), 1460 (s), 1420 (m), 1350 (m), 1270 (m), 1160 (s), 1100 (w), 1060 (m), 1020 (w), 860 (w), 840 (w), cm^{-1} . - NMR. ($CDCl_3$), δ : 6,40 (m/2H/C(2) und C(6)); 6,16 (m/1H/C(4)); 4,20 (m/2H/-O- CH_2 - CH_3); 3,78 ($d/J = 2,0$ Hz/6H/2 OCH_3); 2,90 (m/2H/ CH_3 - CH_2 - CH_2 -C=); 1,42 (m/2H/- CH_3 - CH_2 - CH_2 -C=); 1,30-0,90 (m/6H/2 CH_3). - MS. (200°/70 eV), m/e (%): 303 (71), 274 (27), 257 (83), 242 (15), 230 (100), 214 (31), 189 (45), 175 (20), 165 (24), 152 (17), 115 (15).

3. α, β -Dicyano- β -(3,5-dimethoxyphenyl)-capronsäure-äthylester (4). 5,30 g (81 mMole) Kaliumcyanid wurden in einer Portion zu 19,43 g (65 mMole) Äthylester 3 in 50 ml Äthanol (50proz.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde während 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen der inzwischen homogen gewordenen Lösung wurde der gelbliche Niederschlag (ölig) auspipettiert, in Benzol aufgenommen und einmal mit Wasser gewaschen. Schon nach kurzer Zeit kristallisierte das gesuchte Produkt in gelblichen Nadeln aus. Ausbeute: 20,05 g (94%) chromatographisch reines Produkt (4). Smp. 88°. Rf-Wert 0,25.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$	Ber. C 65,44	H 6,71	N 8,48%	Gef. C 65,19	H 6,97	N 8,45%
----------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

IR. ($CHCl_3$): u. a. 2960 (m), 2940 (m), 2880 (w), 2840 (w), 1750 (s), 1610 (s), 1600 (s), 1460 (s), 1430 (m), 1350 (w), 1300 (m), 1160 (s), 1100 (w), 1065 (m), 925 (w), 840 (w) cm^{-1} . - NMR. ($CDCl_3$), δ : 6,65/6,54/6,42 (3 m/3H/C(2), C(4), C(6)); 4,30-3,90 (m/2H/- CH_3 OCO-); 3,82 (s/6H/2 OCH_3); 3,48 (s breit/1H/- CH (CN)-COOEt); 2,35-2,00 (m/2H/ CH_3 - CH_2 - CH_2 -); 1,50-0,85 (m/8H/ CH_3 - CH_2 -/ CH_3 - CH_2 -OCO-). - MS. (200°/70 eV), m/e (%): 330 (23), 303 (62), 288 (38), 274 (30), 257 (98), 230 (100), 216 (69), 189 (87), 176 (65), 152 (35), 138 (36), 115 (26).

4. β -(3,5-Dimethoxyphenyl)- β -carboxy-capronsäure (5). 19,9 g (65,2 mMole) 4 wurden in 75 ml HCl unter Rückfluss gekocht. In der Siedehitze wurden 75 ml Eisessig zugegeben, so dass eine homogene Lösung entstand. Nach 4 Std. Kochzeit wurde das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand in 10 ml 20proz. Natronlauge aufgenommen, eine weitere Stunde unter Rückfluss gekocht und anschliessend in der Kälte angesäuert.

Aufarbeitung: Ausschütteln in Äther/wässr. $NaHCO_3$: 4,25 g Neutralteil; in Äther/wässr. HCl: 12,94 g (72%) chromatographisch reines Produkt 5, Smp. 80°. Rf-Wert ($CHCl_3$ /MeOH 9:1) 0,57.

$C_{18}H_{20}O_6$	Ber. C 60,80	H 6,80	O 32,40%	Gef. C 60,59	H 6,73	O 32,70%
-------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

IR. (KBr): u. a. 3300 (s breit), 2960 (s), 1710 (s), 1600 (s), 1460 (m), 1420 (m), 1200 (s), 1150 (s), 1050 (m), 920 (w), 840 (w), 750 (w), 700 (w) cm^{-1} . - NMR. (CD_3OD), δ : 6,60-6,35 (m/3H/C(2), C(4), C(6)); 3,82 ($d/6H/2$ OCH_3); 2,10 (m/2H/- CH_2 -COOH); 1,35-0,80 (m/7H/- CH_2 - CH_2 - CH_3). - MS. (95°/70 eV), m/e (%): 278 (31)*, 236 (51), 208 (100), 191 (15), 178 (36), 164 (18), 148 (9), 91 (16), 74 (32). (* Anhydrid)

5. α -(3,5-Dimethoxyphenyl)- α -propyl-N-methylsuccinimid (6). Zu 12,8 g (44 mMole) 5 in Benzol, wurden bei 0° und unter Argon 1,5 g (48 mMole) N-Methylamin gegeben. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand, der im Benzol als Öl ausgefallen war, abgetrennt. Eine Kugelrohrdestillation ergab ein gelbes, harziges Produkt, das, an 300 g Silicagel mit Chloroform filtriert, 8,45 g (65%) des gewünschten Imides 6 lieferte. Sdp. 190°/0,001 Torr. Rf-Wert ($CHCl_3$ /MeOH 9:1) 0,62.

$C_{16}H_{21}NO_4$	Ber. C 65,95	H 7,27	N 4,81%	Gef. C 65,20	H 7,08	N 4,56%
--------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

IR. ($CHCl_3$) u. a. 2960 (m), 2880 (m), 2840 (w), 1700 (s), 1600 (s), 1460 (s), 1440 (s), 1420 (s), 1380 (m), 1290 (m), 1200 (m), 1100 (w), 1070 (m), 980 (m), 840 (m) cm^{-1} . - NMR. ($CDCl_3$), δ : 6,60-6,35 (m/3H/C(2), C(4), C(6)); 3,85 ($d/6H/2$ OCH_3); 3,04 (s/3H/ R_2NCH_3); 2,00 (m, breit/2H/

–CH₂–CO–NR₂; 1,40–0,85 (*m*/7H/Propyl). – MS. (200°/70 eV), *m/e* (%): 291 (21), 249 (93), 234 (77), 208 (70), 205 (90), 180 (77), 165 (81), 152 (81), 137 (82), 122 (43).

6. *α*-(3,5-Dihydroxyphenyl)-*α*-propyl-*N*-methylsuccinimid (7). 6,00 g (20 mMole) 6 wurden in 60 ml abs. Methylenchlorid mit 25 g (100 mMole) Bortribromid bei 0° unter Rühren und unter Argon tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschliessend während 4 Std. bei 0° gerührt. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eine weitere Stunde ausgerührt. Durch Extraktion mit Äther erhielt man 6,22 g Rohprodukt, das an 250 g Silicagel chromatographiert wurde. Man erhielt folgende Verteilung: 1. CHCl₃: 0,54 g Edukt 6; 2. CHCl₃/MeOH 9:1: 5,13 g (95%) Produkt 7, Sdp. 210°/0,001 Torr. Rf-Wert (CHCl₃/MeOH 9:1) 0,41.

C ₁₄ H ₁₇ O ₄ N	Ber. C 63,68	H 6,51	N 5,32	O 24,31%
	Gef. ,, 63,52	,, 6,59	,, 5,12	,, 24,46%

IR. (CHCl₃): u. a. 3600 (*m*), 3400 (*m* breit), 2970 (*m*), 2880 (*m*), 1780 (*w*), 1700 (*s*), 1630 (*s*), 1610 (*s*), 1440 (*m*), 1390 (*m*), 1350 (*m*), 1290 (*m*), 1150 (*m*), 1100 (*w*), 1000 (*m*), 910 (*w*), 850 (*w*) cm⁻¹. – NMR. (CDCl₃), δ: 6,37 (*m*/2H/C(2), C(6)); 6,20 (*m*/1H/C(4)); 4,75 (*s* breit/mitD₂O austauschbar/2H/2 OH); 2,98 (*s*/3H/R₂NCH₃); 1,92 (*m*/2H/–CH₂–CO–NR₂); 1,40–0,85 (*m*/7H/–CH₂–CH₂–CH₃). – MS. (135°/70 eV), *m/e* (%): 263 (13), 221 (70), 177 (20), 163 (32), 150 (61), 136 (89), 107 (58), 91 (44).

7. 1-Hydroxy-3-(*N*-methyl-*α*-propyl-succinimid-*α*-yl)-6,6,9-trimethyl-6*a*,10*a*-trans-6*a*,7,10,10*a*-tetrahydro-6*H*-dibenzo[*b*,*d*]pyran (8). – 5,60 g (21 mMole) 7 und 3,57 g (29,5 mMole) (+)-*trans*-*p*-2,8-Menthadien-1-ol wurden in 70 ml abs. Benzol gelöst. Hierauf wurden 1,0 g (5 mMole) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 1 ml Trifluoressigsäure zugegeben und während 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wurde in Äther aufgenommen und einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde an 200 g Silicagel chromatographiert. Man erhielt folgende Verteilung: 1. CHCl₃: 0,20 g (+)-*trans*-*p*-2,8-Menthadien-1-ol; 2. CHCl₃: 4,80 g (61%) Produkt 8; 3. CHCl₃+5% MeOH: 0,60 g Edukt 7.

Charakteristische Daten von 8: Öl, Sdp. 230°/0,001 Torr. Rf-Wert (CHCl₃/MeOH 9:1) 0,65.

C ₂₄ H ₃₁ O ₄ N	Ber. C 72,51	H 7,86	N 3,52	O 16,10%
	Gef. ,, 72,30	,, 8,02	,, 3,46	,, 16,30%

IR. (CHCl₃): u. a. 3400 (*m*), 2960 (*m*), 1780 (*m*), 1700 (*s*), 1620 (*m*), 1580 (*m*), 1440 (*s*), 1420 (*s*), 1380 (*s*), 1280 (*s*), 1190 (*m*), 1170 (*m*), 1080 (*m*), 1040 (*w*), 990 (*w*), 930 (*w*), 840 (*w*), 960 (*w*) cm⁻¹. – NMR. (CDCl₃), δ: 6,53/6,37 (2 *d*/beide *J* = 2,0 Hz/je 1H/C(2), C(4)); 5,42 (*s* breit/1H/C(8)); 3,0 (*s*/3H/R₂NCH₃); 2,92 (*s*/2H/–CH₂–CO–); 2,15–0,9 (*m*/23H), speziell: 1,68/1,38/1,08 (3 *s*/je 3H/–CH₃ an C(9), C(6), C(6)). – MS. (150°/70 eV), *m/e* (%): 397 (70), 382 (11), 357 (42), 355 (70), 340 (10), 314 (73), 276 (18), 201 (12), 121 (13), 107 (12).

8. (–)-1-Hydroxy-3-(*N*-methyl-3'-propyl-pyrrolidin-3'-yl)-6,6,9-trimethyl-6*a*,10*a*-trans-6*a*,7,10,10*a*-tetrahydro-6*H*-dibenzo[*b*,*d*]pyran (9). – Zu einer Suspension von 2,40 g (60 mMole) Lithiumaluminiumhydrid in 80 ml Dimethoxyäthan wurden langsam 3,97 g (10 mMole) 8 in 15 ml Dimethoxyäthan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 Std. unter Argon und Rückfluss gekocht. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wurde mit 1 ml gesättigter Natriumsulfatlösung unter Zugabe von Äther zersetzt. Durch Zugabe von Natriumsulfatpulver wurde das Gemisch getrocknet und durch Cellit unter Nachwaschen mit Äther abfiltriert. Die eingedampfte Ätherphase lieferte nach dem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur 3,43 g farbloses festes Produkt 9 vom Smp. 98°. [α]_D²⁰ = –14,7° (*c* = 0,34/EtOH). Rf-Wert (CHCl₃/MeOH 9:1) 0,1.

C ₂₄ H ₃₅ NO ₂	Ber. C 78,00	H 9,55	N 3,97	O 8,66%
	Gef. ,, 78,00	,, 9,54	,, 3,68	,, 8,84%

UV. (C₂H₅OH), λ_{max}: Schulter 230 (4,82); 276 (3,98), 283 (3,99) nm (logε). – IR. (CHCl₃), u. a. 3600 (*m*), 3300 (*m* breit), 2960 (*s*), 2930 (*s*), 2870 (*s*), 1620 (*s*), 1580 (*s*), 1450 (*s*), 1410 (*s*), 1340 (*m*), 1080 (*m*), 1040 (*w*), 1000 (*w*), 900 (*w*), 840 (*w*) cm⁻¹. – NMR. (Pyridin-*d*₅), δ: 6,74/6,62 (2 *d*/beide *J* = 2,0 Hz/je 1H/C(2), C(4)); 5,42 (*s* breit/1H/C(8)); 2,73 (*s*/2H/Prop–C–CH₂–NR₂); 2,70–2,33 (*m*/2H/–CH₂–NR₂); 2,26 (*s*/3H/>>N–CH₃); 2,25–0,70 (*m*/25H), speziell: 1,70 (*s*/3H/CH₃ an C(9)), 1,43/1,14 (2 *s*/je 3H/2 CH₃ an C(6)). – MS. (125°/70 eV), *m/e* (%): 369 (70), 354 (4), 326 (94), 312 (42), 296 (17), 284 (34), 269 (12), 243 (12), 229 (26), 191 (16), 107 (16), 69 (21).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Th. Petrzilka & W. G. Lusuardi*, *Helv.* **56**, 510 (1973).
 [2] *J. F. Cavalla & R. Jones*, *J. med. pharmac. Chemistry* **7**, 412 (1964).
 [3] *C. M. Suter & A. W. Weston*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 232 (1939).
 [4] *McElvain*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3915 (1958).
 [5] *Houben-Weyl*, *Stickstoffverbindungen*, **4**, 401 (1965).
 [6] a) *Houben-Weyl*, *Sauerstoffverbindungen*, **3**, 157 (1965); b) *P. Pfeiffer*, *J. prakt. Chem.* [2] **147**, 310 (1937).

49. Stabilities and Near UV. Charge Transfer Spectra of Binuclear and Heterobinuclear Complexes of N,N'-bis-[2-(2-pyridylmethyl-amino)-ethyl]-oxamide with Transition-Metal Ions

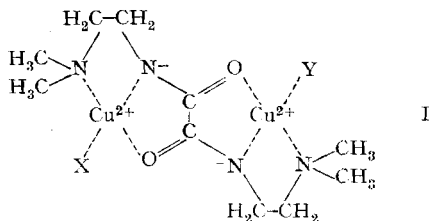
by **Urs-Peter Buxtorf** and **Andreas Zuberbühler**

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel

(9. X. 72)

Summary. The formation of complexes of N,N'-bis-[2-(2-pyridylmethyl-amino)-ethyl]-oxamide (PAOH₂) with Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ has been studied potentiometrically and spectrophotometrically. Besides mononuclear species, PAOH₂ forms the binuclear or heterobinuclear complexes Cu₂(PAOH₂)⁴⁺, Cu₂PAO²⁺, Zn₂PAO²⁺, CuNiPAO²⁺, and probably CuZnPAO²⁺. Some of these five compounds show an UV. absorption band near 350 nm reminiscent of that of dimeric copper acetate. The results suggest that charge transfer from the oxamidato group to Cu²⁺ is responsible for the near UV. absorption.

N,N'-Bis-(2-dimethylamino-ethyl)-oxamide (DEOXH₂) [1] [2] and related compounds [3] [4] easily form binuclear copper complexes. Structure I has been verified



X, Y: Monodentate ligands such as H₂O or OH⁻, SCN⁻, CN⁻, etc.

by X-ray analysis of the dithiocyanate Cu₂DEOX(SCN)₂·2DMF crystallised from dimethylformamide [5]. These binuclear complexes and dimeric copper acetate (Cu-Cu distance = 2.64 Å [6]) have in common: a relatively weak UV.-band near 350 nm and spin-spin interaction of the copper atoms as deduced from ESR. and magnetic susceptibility. As the properties of dimeric alkanoates have attracted considerable attention (see e.g. [7] [8]), we thought it worth-while to search for ligands that would form binuclear or heterobinuclear complexes of the general structure I with metal ions other than Cu²⁺.