

Allgemeiner Zugang zu Polyaminen mit Ethan-1,2-diamin-Einheiten: Synthese von nicht natürlich vorkommenden homologen und isomeren $N^1,4$ -Di(4-cumaroyl)sperminen

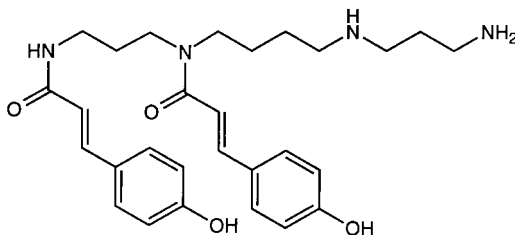
von Martin Lochner¹⁾, Hervé Geneste und Manfred Hesse*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

General Access to Polyamines Containing Ethane-1,2-diamine Units: Synthesis of Unnatural Homologues and Isomeric $N^1,4$ -Di(4-coumaroyl)spermines

The synthesis of the three N,N' -di(4-coumaroyl)tetramines, *i.e.*, of (E,E)- N -{3-[(2-aminoethyl)amino]propyl}-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)- N,N' -(ethane-1,2-diyl)bis[prop-2-enamide] (**1a**), (E,E)- N -{4-[(2-aminoethyl)amino]butyl}-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)- N,N' -(ethane-1,2-diyl)bis[prop-2-enamide] (**1b**), and (E,E)- N -{6-[(2-aminoethyl)amino]hexyl}-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)- N,N' -(ethane-1,2-diyl)bis[prop-2-enamide] (**1c**), is described. It proceeds through stepwise construction of the symmetric polyamine backbone including protection and deprotection steps of the amino functions. Their behavior on TLC in comparison with that of 1,4-di(4-coumaroyl)spermine (= (E,E)- N -{4-[(3-aminopropyl)amino]butyl}-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)- N,N' -(propane-1,3-diyl)bis[prop-2-enamide]; **2**) is discussed.

Einführung. – Polyamine, insbesondere Putrescin (= Butan-1,4-diamin), Spermidin (= N -(3-Aminopropyl)butan-1,4-diamin) und Spermin (= N,N' -Bis(3-aminopropyl)butan-1,4-diamin) sind ubiquitäre Zellinhaltsstoffe, die für das normale Zellwachstum von grosser Bedeutung sind [1]. Die Polyamine kommen in der Natur nicht nur als freie Basen vor, sondern sind häufig über Amid-Bindungen an Zimtsäure (3-Phenylprop-2-ensäure) und/oder deren Hydroxy- und Methoxy-Derivate gebunden. Im Hinblick auf biogenetische und analytische Untersuchungen wurden die Synthesen der (4-Cumaroyl)spermidine (= [(E)-3-(4-Hydroxyphenyl)prop-2-enoyl]spermidine) [2][3] und von $N^1,4$ -Di(4-cumaroyl)spermin (= (E,E)- N -{4-[(3-Aminopropyl)amino]butyl}-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)- N,N' -(propane-1,3-diyl)bis[prop-2-enamid]; **2**) [4] bereits durchge-



2

¹⁾ Teil der Diplomarbeit von M. L., Universität Zürich.

führt. $N^1,4$ -Di(4-cumaroyl)spermin (**2**) gilt als möglicher biogenetischer Vorläufer von Aphelandrin [4]. Unser Ziel war es, einen generellen Weg für die Synthese von homologen Tetraminen mit Ethan-1,2-diamin-Einheiten und deren 4-Cumaroyl-Derivate **1** (s. u., *Schema 3*) zu finden. Da aus natürlichen Quellen Polyamin-Derivate nur in sehr geringen Mengen und häufig nur als schwer trennbare Gemische isoliert werden können, sollten die synthetisierten Verbindungen zu allfälligen Vergleichsversuchen dienen.

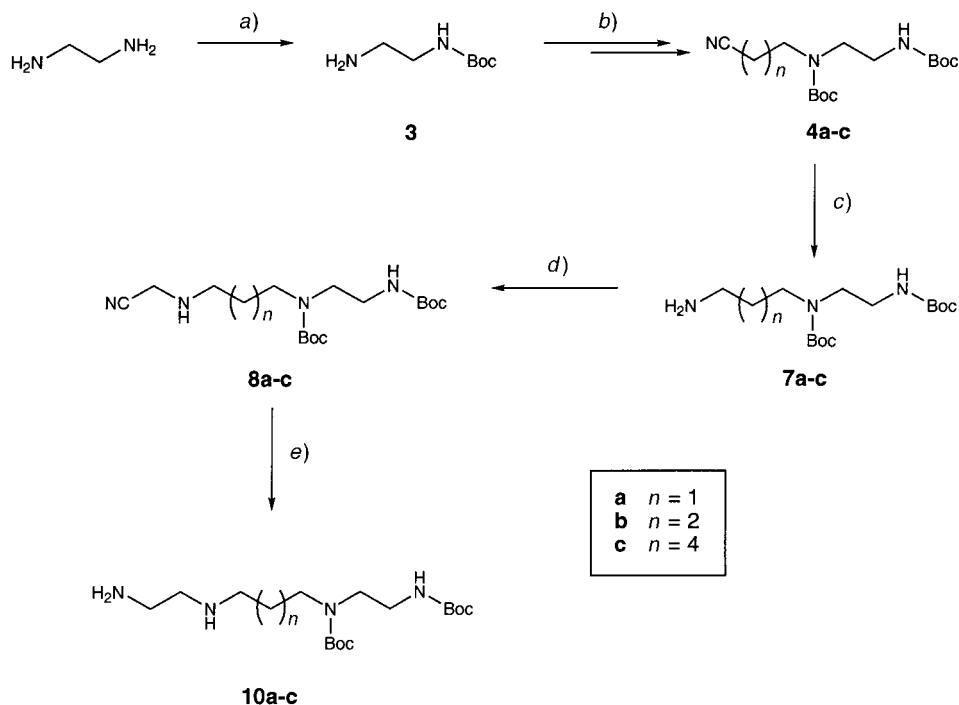
Resultate und Diskussion. – *Zang* und *Sadler* haben in ihrer Synthese von ^{15}N -markierten Polyaminen als Liganden zur Komplexbildung von Pt^{II} -Ethan-1,2-diamin-Einheiten durch Reduktion von Glycin-amiden mit LiAlH_4 eingeführt [5]. In den Arbeiten von *Lehn* und Mitarbeitern wurde N,N' -Ditosylethan-1,2-diamin mit Methylchloroacetat oder Chloroacetonitril umgesetzt, die resultierenden Diamide oder Dinitrile wurden darauf mit B_2H_6 zu den Aminen reduziert [6].

Unsere Synthese der genannten homologen und isomeren Spermin-Derivate erfolgte durch stufenweisen Aufbau der Polyamin-Kette unter Einführung, Mitführung und Abspaltung von Boc-Schutzgruppen (Boc = (*tert*-Butoxy)carbonyl). Aus Ethan-1,2-diamin wurde zunächst nach *Krapcho* und *Kueller* [7] mit $(\text{Boc})_2\text{O}$ das Mono-Boc-Derivat **3** hergestellt, welches mit unterschiedlich langen Kohlenwasserstoff-Ketten zu Aminoalkannitrilen umgesetzt wurde (*Schema 1*). Zur Einführung der Propan-Kette wurde **3** mit Acrylonitril behandelt und die freie sekundäre Amino-Gruppe mit Boc geschützt. Dies ergab das Nitril **4a** ($n=1$) in 90% Ausbeute. Der Einbau der Butan- bzw. Hexan-Einheit gelang nach der Methode von *Ando* und *Yamawaki* [8] durch die Umsetzung von **3** mit den entsprechenden Bromoalkannitrilen in Gegenwart von KF auf *Celite*. Die Nitrile **4b** ($n=2$) und **4c** ($n=4$) fielen nach Einführung der Boc-Schutzgruppen am sekundären Amin in zufriedenstellenden Ausbeuten an (beide 67%). Die Nitrile **4a–c** wurden mit *Raney*-Nickel unter basischen Bedingungen katalytisch in Ausbeuten von 96 bis >99% zu den Di-Boc-Triaminen **7a–c** hydriert. Die Einführung der Ethan-Kette geschah durch Alkylierung mit Bromoacetonitril entsprechend [8] und lieferte die Nitrile **8a–c** in Ausbeuten von 86 ($n=1$), 62 ($n=2$) bzw. 48% ($n=4$). Auffällig war, dass je länger die Aminoalkyl-Kette der Amine **7a–c** waren, desto kürzer die Reaktionszeiten, aber desto tiefer auch die Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung.

Da die säulenchromatographische Reinigung des Alkylierungsproduktes aus **3** hohe Substanzverluste brachte, wurde das Rohprodukt zuerst Boc-geschützt (\rightarrow **4**) und anschliessend säulenchromatographisch gereinigt. In einer Versuchsreihe wurde das ungeschützte Alkylierungsprodukt **5** nach der Umsetzung von **3** mit 4-Bromobutanitril durch Säulenchromatographie in 66% Ausbeute isoliert, wobei noch das dialkylierte Nebenprodukt **6** in 6% Ausbeute gebildet wurde (*Schema 2*). Nach der Alkylierung von **7b** ($n=2$) wurde bei der säulenchromatographischen Reinigung neben **8b** auch das dialkylierte Nebenprodukt **9** in 24% Ausbeute isoliert (*Schema 2*). Im Laufe der Synthese wurden die dialkylierten Nebenprodukte nicht mehr isoliert.

Die anschliessende durch *Raney*-Nickel katalysierte Hydrierung der Nitrile **8a–c** führte in quantitativen Ausbeuten zu den gewünschten Di-Boc-Tetraminen **10a–c** (*Schema 1*), welche unter Ar bei -20° aufbewahrt und als Rohprodukte weiterverwendet wurden. Anfänglich wurde bei der katalytischen Hydrierung NaOH in EtOH als Base eingesetzt [2], wobei sich bei der wässrigen Aufarbeitung gewisse Produkte, vor allem mit zwei freien Amino-Gruppen, aufgrund der hohen Wasser-

Schema 1

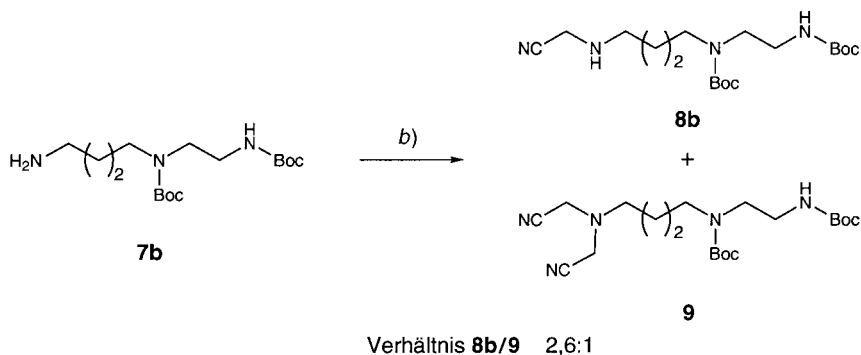
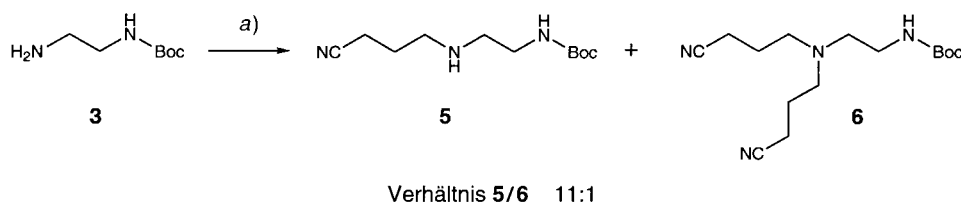


a) Boc_2O , 1,4-Dioxan, RT., 3 d; 86%. b) $n = 1$: 1. $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, MeOH, RT., 2 d; 2. Boc_2O , CH_2Cl_2 , RT., 3 h; 90%. $n = 2$: 1. $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, KF/*Celite*, NaI, MeCN, 45°, 2 d; 2. Boc_2O , CH_2Cl_2 , RT., 3,5 h; 67%. $n = 4$: 1. $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, KF/*Celite*, NaI, MeCN, 45°, 3 d; 2. Boc_2O , CH_2Cl_2 , RT., 15 h; 67%. c) $n = 2$: H_2 , Raney-Ni, 1M NaOH in 95% EtOH, RT., 23 h; 96%. $n = 1$ und 4: H_2 , Raney-Ni, EtOH/25% wässr. NH_3 -Lsg., RT., 20–22 h; quant. d) $n = 1$: BrCH_2CN , KF/*Celite*, MeCN, RT., 3 d; 86%. $n = 2$: BrCH_2CN , KF/*Celite*, MeCN, RT., 2 d; 62%. $n = 4$: BrCH_2CN , KF/*Celite*, MeCN, RT., 24 h; 48%. e) H_2 , Raney-Ni, EtOH/25% wässr. NH_3 -Lsg., RT., 22–24 h; quant.

löslichkeit nicht mehr vollständig aus der wässrigen Phase entfernen liessen. Als Abhilfe wurde 25% wässr. NH_3 -Lösung in EtOH verwendet [9], wodurch nach Eindampfen des Lösungsmittelgemisches die Produkte in quantitativen Ausbeuten anfielen. Mit dieser einfachen Reaktionssequenz (Schema 1) wurde die Synthese der Di-Boc-geschützten Tetramine **10a–c** in sechs Stufen und Totalausbeuten von 67 ($n = 1$), 36 ($n = 2$) bzw. 28% ($n = 4$) ausgehend von Ethan-1,2-diamin realisiert.

Die Acylierung von **10a–c** zu den Amiden **11a–c** gelang durch die Umsetzung mit (*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-enoyl-chlorid in AcOEt [10] in Ausbeuten von 90 ($n = 1$), 75 ($n = 2$) bzw. 86% ($n = 4$) (Schema 3). Das Säure-chlorid wurde aus der entsprechenden Säure durch Umsetzung mit Oxalyl-chlorid in Toluol in 95% Ausbeute hergestellt. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppen mit CF_3COOH verlief quantitativ, und die anschliessende Behandlung mit 1M wässr. HCl lieferte die 4-Methoxyzimtsäure-Derivate **12a–c** · 2 HCl. Die Herstellung der 4-Cumaroyl(= [(*E*)-3-(4-Hydroxyphenyl)prop-2-enoyl])-Derivate **1a–c** · 2 HCl wurde durch Methylether-Spaltung mit BBr_3 in CH_2Cl_2 bei -78° [11] und anschliessende Behandlung mit 1M wässr. HCl in

Schema 2



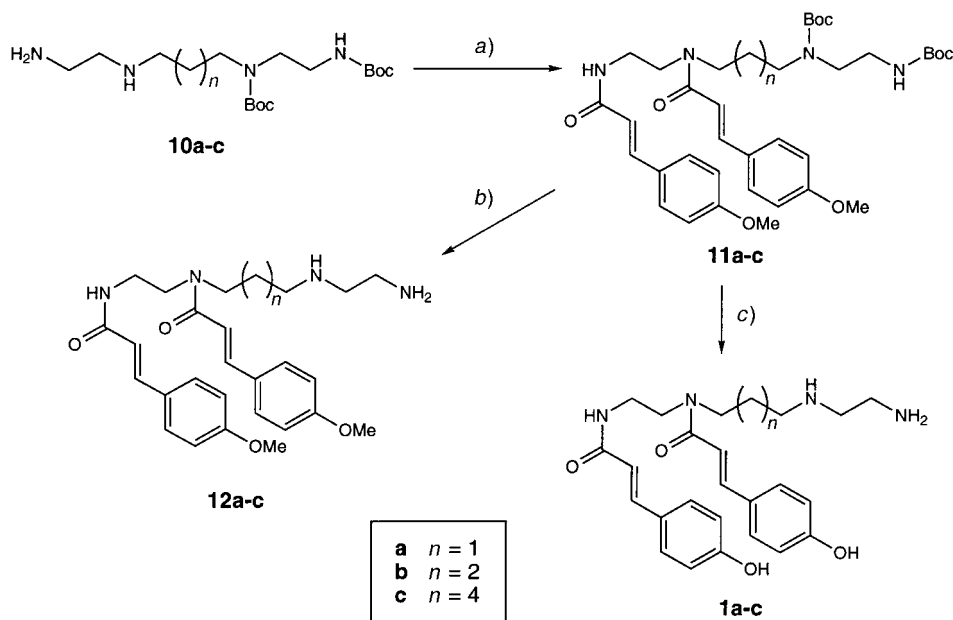
a) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, KF/Celite , MeCN , 45° , 27 h; 66% **5**, 6% **6**. b) BrCH_2CN , KF/Celite , MeCN , RT., 2 d; 62% **8b**, 24% **9**.

quantitativen Ausbeuten erreicht. Die Boc-Schutzgruppen wurden unter diesen sauren Bedingungen simultan abgespalten [12]. Die 4-Cumaroyl-Derivate **1a–c**·2 HCl wurden als gelbe Schäume isoliert, welche sehr hygroskopisch sind und sich nicht durch Umkristallisation reinigen liessen. Es ist bekannt, dass Cumaroyl-Konjugate von Spermin und Spermidin unter Lichteinwirkung (*E*)/(*Z*)-Isomerie zeigen [13][14]. Auf eine säulenchromatographische Reinigung wurde verzichtet, zumal *Wasserman et al.* diese Art von Isomerisierung auch an SiO_2 feststellen konnten [15] und auf dieser Stufe mit hohen Substanzverlusten zu rechnen war. Die Verbindungen wurden deshalb durch wiederholtes Umfällen aus MeOH und Zugabe von Et_2O gereinigt. Die homologen und isomeren (4-Cumaroyl)spermine **1a–c** wurden in acht Stufen und Totalausbeuten von 60 ($n=1$), 27 ($n=2$) bzw. 24% ($n=4$) ausgehend von Ethan-1,2-diamin synthetisiert.

In Lösung findet bei den Zimtsäureamiden eine gehinderte Rotation um die Amid-Bindungen statt [2]. Zudem kann die Kohlenwasserstoff-Kette des Polyamin-Rückgrats in verschiedenen Konformationen vorliegen. Dies erschwert unter anderem die Interpretation von NMR-Spektren erheblich, die stets ein Gemisch von Konfigurations- und Konformationsisomeren zeigen. Die Isomerisierung konnte teilweise bereits auf der Stufe der Nitrile **4a–c** durch Verdopplung des ^1H -NMR-Signals für die NHBoc-Gruppe beobachtet werden. Durch Hochtemperatur-NMR-Experimente gelang es, im Fall von **11b** vereinfachte Spektren der Verbindung zu erhalten.

Die homologen Verbindungen **1a–c** und $N^1,4$ -Di(4-cumaroyl)spermin (**2**) [4] sind wegen des angesprochenen Problems der Konfigurations- und Konformationsisomerie

Schema 3



a) Et₃N, (E)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-enoyl-chlorid, AcOEt, 0°; $n = 1$: 22 h, 90%; $n = 2$: 15 h, 75%; $n = 4$: 22 h, 86%. b) 1. CF₃COOH, CH₂Cl₂, RT, 40–60 min; 2. wässr. 1M HCl; quant. c) 1. BBr₃, CH₂Cl₂, –78°, 3,5 h; 2. wässr. 1M HCl; quant.

NMR- und IR-spektroskopisch fast nicht unterscheidbar. Deshalb wurden Anstrengungen unternommen, eine empfindliche Methode zu finden, welche eine Differenzierung der Verbindungen zulässt. In zahlreichen Experimenten wurde versucht, geeignete DC-Systeme zu finden, mit welchen sich **1a–c** und **2** in ihrem Laufverhalten unterscheiden lassen (*Tab.*). SiO₂ als feste Phase lieferte die aussagekräftigsten Ergebnisse; Alox oder Cellulose waren für unsere Untersuchungen ungeeignet, weil entweder die Substanzen nicht optimal liefen oder keine Trennung erreicht wurde. Es ist bemerkenswert, dass man für Verbindungen mit der gleichen Matrix (SiO₂) je nach Fabrikat der DC-Fertigplatten unterschiedliche R_F-Werte erhalten kann. Wir führen das auf die Anwesenheit verschiedener Bindemittel in den DC-Fertigplatten zurück

Tabelle. DC-Verhalten der homologen Verbindungen **1a–c** im Vergleich zu N^{1,4}-Di(4-cumaroyl)spermin (**2**)

System ^{a)}	R _F -Werte			
	1a	1b	1c	2
A	0,22	0,27	0,29	0,17
B	0,16	0,18	0,23	0,15
C	0,30	0,36	0,42	0,27

^{a)} A: SiO₂ Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck), BuOH/AcOH/H₂O 4:1:1. B: SiO₂ G1500/LS 254 (Schleicher & Schuell), CHCl₃/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 7:3:1. C: SiO₂ Polygram® SIL N-HR/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel), CHCl₃/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 7:3:1.

[16]. Beim Betrachten der Ergebnisse (*Tab.*) fällt auf, dass durch die Zunahme der Länge der mittleren Kette von **1a**–**c** die R_F -Werte erwartungsgemäss grösser werden. Erstaunlich ist der Unterschied der R_F -Werte der beiden isomeren Verbindungen **1c** und **2**. Er kann zur Unterscheidung der beiden Isomere herangezogen werden.

Über die Verwendung der Di-Boc-Tetramine **10a**–**c** als Liganden für *cis*-Platin-Komplexe wird später berichtet [17–19].

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts, Herrn A. Guggisberg für fachliche Diskussionen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Falls nicht anders angegeben, gelten: Alle Chemikalien und Lsgm. stammen von *Fluka*. Sämtliche Experimente wurden unter N_2 durchgeführt. Hydrierungen: Druckapparat von *Parr-Instruments Co., Inc.* Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (0,040–0,063 mm, *Merck*). Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel 60 F_{254} (*Merck*); Sprühreagenzien: $KPtI_6$ (*Schlütler-Reagens*) in wässr. HCl-Lsg. für Amine, $Ce(SO_4)_2$ in H_2SO_4 für Amide, *Fluram*[®]-Reagens in Me_2CO für primäre Amine (Fluoreszenz bei 366 nm). Schmp.: *Mettler-FP-5/FP-52*-Gerät; ölige Verbindungen, die in der Kälte kristallisierten, wurden für den Schmp. nicht umkristallisiert. IR: *Perkin-Elmer-781*- und *Perkin-Elmer-1600*-Gerät; in cm^{-1} . 1H -NMR: *Bruker AC 300/ARX 300* (300 MHz); falls nicht anders beschrieben in $CDCl_3$; δ in ppm relativ zu internem $SiMe_4$ (= 0,00 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz. ^{13}C -NMR: *Bruker ARX 300* (75,5 MHz); Multiplizitäten aus DEPT-Experiment ('distortionless enhancement by polarisation transfer'). Hochtemperatur-NMR-Experimente für **11b** bei 363 K, analoge Experimente mit **1a** resultierten in einer vollständigen Zersetzung der Substanz. EI- und CI-MS: *Finnigan SSQ 700* oder *Finnigan-MAT 90*; m/z (rel. %); Reaktand-Gas NH_3 . Elektrospray-Ionisation (ESI)-MS: *Finnigan TSQ 700*.

1. (E,E)-N-[3-[(2-Aminoethyl)amino]propyl]-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[prop-2-enamid] (**1a**). Eine Lsg. von 395 mg (580 μ mol) Bis-carbamat **11a** in 20 ml CH_2Cl_2 wurde auf -78° gekühlt und 10 min mit 5 ml (5 mmol) 1M BBr_3 (in CH_2Cl_2) behandelt. Nach 1 h Rühren bei -78° wurde die braune Lsg. auf RT erwärmt und 2,5 h gerührt. Unter Kühlung im Eisbad wurde überschüssiges BBr_3 mit MeOH hydrolysiert, das Lsgm. abgedampft, der Rückstand in 4 ml MeOH aufgenommen und mit 7 ml wässr. 1M HCl versetzt und das Gemisch eingedampft. Dieser Vorgang wurde 2-mal wiederholt. Das Rohprodukt wurde in MeOH aufgenommen, mit Et_2O gefällt (3-mal) und der Niederschlag i. HV. getrocknet: 372 mg (quant.) **1a** · 2 HCl. Hellbrauner Schaum. IR (KBr): 3100s, 1660s, 1645vs, 1635vs, 1600vs, 1585vs, 1555vs, 1515vs, 1455vs, 1435vs, 1365vs, 1210vs, 1170vs, 1105m, 1070m, 975s, 940m, 830s, 877m. 1H -NMR ($(D_6)DMSO$; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 8,97, 8,38, 8,15 (3 br. s, NH_3^+ , NH_2^+ , OH); 7,90–7,32 (m, 6 H); 7,18–6,77 (m, 4 H); 7,03 (d, $J = 15,3$, 1 olef. H); 6,43 (d, $J = 15,7$, 1 olef. H); 3,61–3,35 (m, 3 CH_2); 3,23–3,18 (m, 2 CH_2); 3,12–2,99 (m, CH_2); 1,95 (m, 2 CH_2). ^{13}C -NMR ($(D_6)DMSO$; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 166,7, 166,1 (2s, 2 CO); 158,9, 158,7 (2s, 2 C–OH); 142,0, 139,0 (2d, 2 ArCH=CH); 129,7, 129,1 (2d, 4 arom. CH); 126,0, 125,6 (2s, 2 arom. C); 118,1 (d, 2 CH=CHCON); 115,6, 115,5, 114,2 (3d, 4 arom. CH); 46,0, 44,7, 43,6, 42,7, 38,1, 35,0, 24,3 (7t, 7 CH_2). ESI-MS: 453 ($[M+1]^+$).

2. (E,E)-N-[4-[(2-Aminoethyl)amino]butyl]-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[prop-2-enamid] (**1b**). Analog zu *Versuch 1* wurden 212 mg (305 μ mol) **11b** mit 2,6 ml (2,6 mmol) 1M BBr_3 (in CH_2Cl_2) in 10 ml CH_2Cl_2 bei -78° umgesetzt und aufgearbeitet: 181 mg (quant.) **1b** · 2 HCl. Gelb-brauner Schaum. IR (KBr): 3400m, 2940m, 1650m, 1640m, 1605s, 1585s, 1510s, 1480m, 1460m, 1445m, 1430m, 1370w, 1270m, 1215s, 1170s, 1105w, 980w, 830m. 1H -NMR (CD_3OD ; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 7,51–7,24 (m, 6 H); 6,96 (d, $J = 15,3$, 1 olef. H); 6,81–6,72 (m, 4 H); 6,31 (d, $J = 15,7$, 1 olef. H); 3,74–3,53 (m, 3 CH_2); 3,39–3,20 (m, 4 CH_2); 1,78 (m, 2 CH_2). ^{13}C -NMR (CD_3OD ; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 168,3, 167,9 (2s, 2 CO); 159,2, 159,0, 158,9 (3s, 2 C–OH); 144,3, 142,9, 141,6, 140,8 (4d, 2 ArCH=CH); 129,9, 129,5, 129,3, 129,0 (4d, 4 arom. CH); 126,2, 125,8 (2s, 2 arom. C); 116,4, 115,9 (2d, 2 CH=CHCON); 115,2, 115,1, 115,0, 113,2, 112,4 (5d, 4 arom. CH); 48,1, 47,5, 47,4, 46,3, 46,1, 45,1, 44,0, 37,9, 37,0, 35,3, 26,1, 24,1, 23,0, 22,8 (14t, 8 CH_2). ESI-MS: 467 ($[M+1]^+$).

3. (E,E)-N-[6-[(2-Aminoethyl)amino]hexyl]-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[prop-2-enamid] (**1c**). Analog zu *Versuch 1* wurden 470 mg (650 μ mol) **11c** mit 5,6 ml (5,6 mmol) 1M BBr_3 (in CH_2Cl_2) in 25 ml CH_2Cl_2 bei -78° behandelt und aufgearbeitet: 393 mg (quant.) **1c** · 2 HCl. Dunkel-gelber Schaum. IR

(KBr): 3200s, 1640s, 1605s, 1585s, 1555s, 1540m, 1515s, 1480m, 1450s, 1370m, 1350m, 1275m, 1220s, 1170s, 1105m, 980m, 830m. ¹H-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 8,82, 8,33, 8,13 (3 br. s, NH₃⁺, NH₂⁺, OH); 7,57–7,54 (m, 2 H); 7,47–7,33 (m, H); 7,01 (d, J = 15,2, 1 olef. H); 6,93–6,79 (m, 4 H); 6,48–6,40 (m, 1 H); 3,57–3,35 (m, 3 CH₂); 3,22 (m, 2 CH₂); 2,97 (m, CH₂); 1,65–1,54 (m, 2 CH₂); 1,36 (m, 2 CH₂). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 166,0, 165,6 (2s, 2 CO); 158,7 (s, 2 C–OH); 141,3, 139,0, 138,6 (3d, 2 ArCH=CH); 129,6, 129,1 (2d, 4 arom. CH); 126,1, 125,6 (2s, 2 arom. C); 118,4, 118,1 (2d, 2 CH=CHCON); 115,6, 115,4, 114,8, 114,6 (4d, 4 arom. CH); 47,8, 46,8, 45,9, 45,6, 43,6, 38,3, 37,0, 34,9, 29,1, 27,1, 25,7, 25,5, 25,3 (13t, 10 CH₂). ESI-MS: 496 (35, [M + 2]⁺), 495 (100, [M + 1]⁺).

4. tert-Butyl-N-(2-aminoethyl)carbamat (**3**). Zu einer Lsg. von 33,52 g (0,558 mol) Ethan-1,2-diamin in 190 ml 1,4-Dioxan wurde innerhalb von 5 h eine Lsg. von 15,29 g (70,06 mmol) Boc₂O in 190 ml 1,4-Dioxan bei RT. getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 3 d bei RT. gerührt, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand mit 300 ml H₂O versetzt und abfiltriert. Das wässr. Filtrat wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (7 × 250 ml), die vereinigte org. Phase über Watte filtriert und eingedampft und das rohe **3** i. HV. getrocknet: 9,7 g (86%) blass-gelbes Öl. IR (Film): 3360m, 2975s, 2930s, 2865s, 1690vs, 1525s, 1450m, 1390s, 1365s, 1275s, 1250s, 1170s, 1040w, 955w, 870m, 780m, 760w. ¹H-NMR: 4,89 (br. s, NHBoc); 3,17 (q, J = 6,0, CH₂NHBoc); 2,80 (t, J = 5,9, CH₂NH₂); 1,45 (s, t-Bu); 1,39 (br. s, NH₂). ¹³C-NMR: 156,1 (s, CO); 78,9 (s, Me₃C); 43,3, 41,7 (2t, 2 CH₂); 28,2 (q, 2 Me₃C). CI-MS: 322 (17, [2(M + 1)]⁺), 321 (100, [2M + 1]⁺), 201 (43), 161 (49, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₇H₁₆N₂O₂ (160,22): C 52,48, H 10,07, N 17,48; gef.: C 52,28, H 9,93, N 17,62.

5. Di(tert-butyl)-N-(2-cyanoethyl)-N,N'-(ethan-1,2-diy)bis[carbamate] (**4a**). Zu einer Lsg. von 740 mg (4,62 mmol) **3** in 20 ml MeOH tropfte man bei RT. innerhalb von 1 h eine Lsg. von 250 mg (4,71 mmol) Acrylonitril in 25 ml MeOH. Nach 2 d wurde eingedampft. Der Rückstand (1,75 g) wurde in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei RT. während 1 h mit einer Lsg. von 1,10 g (5,04 mmol) Boc₂O in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 3 h wurde eingedampft und der Rückstand mittels SC (CHCl₃/MeOH 150:1) gereinigt. Trocknen i. HV. ergab 1,30 g (90%) **4a**. Blass-gelbes Öl, welches bei 4° langsam kristallisierte. Schmp. 67,7–69,0°. IR (KBr): 3360s, 2980m, 2240vw, 1680vs, 1525s, 1470m, 1445m, 1435m, 1415s, 1390w, 1370s, 1325m, 1290s, 1280s, 1270s, 1255s, 1170s, 1145s, 1080w, 965w, 870w, 780w, 760w. ¹H-NMR (Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 4,94, 4,79 (2 br. s, NHBoc); 3,50 (t, J = 6,7, CH₂); 3,40 (t, J = 6,0, CH₂); 3,30–3,24 (m, CH₂); 2,65–2,64 (m, CH₂); 1,48, 1,44 (2s, 2 t-Bu). ¹³C-NMR (Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 155,1 (s, 2 CO); 118,1 (s, CN); 80,9, 79,4 (2s, 2 Me₃C); 48,1, 47,0, 44,2, 39,2 (4t, 3 CH₂); 28,3, 28,2 (2q, 2 Me₃C); 17,4, 16,8 (2t, CH₂). ESI-MS: 650(35), 649 (100, [2M + Na]⁺), 596(11), 498(17), 490(13), 352 (15, [M + K]⁺), 336 (65, [M + Na]⁺), 214 (6, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 202 (10, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en)]⁺), 158 (66, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺).

6. Di(tert-butyl)-N-(3-cyanopropyl)-N,N'-(ethan-1,2-diy)bis[carbamate] (**4b**), tert-Butyl-N-[2-[(3-cyanopropyl)amino]ethyl]carbamate (**5**) und tert-Butyl-N-[2-[[bis(3-cyanopropyl)amino]ethyl]carbamate] (**6**). Ein Gemisch von 10,47 g KF/Celite in 70 ml MeCN wurde im Ultraschallbad 5 min behandelt und kurz umgerührt. Dieser Vorgang wurde 2mal wiederholt. Dann wurden eine Lsg. von 2,48 g (15,5 mmol) **3** in 70 ml MeCN sowie 140 mg (0,93 mmol) NaI zugefügt. Nach 30 min Rühren bei RT. wurde die Suspension auf 0° gekühlt und eine Lsg. von 3,55 g (20,2 mmol) 4-Bromobutanitril in 50 ml MeCN innerhalb von 60 min zugetropft. Dann wurde 2 d bei 45° gerührt, das Gemisch filtriert, der Filtrerrückstand mit MeCN gewaschen und das Filtrat eingedampft. Zum Rückstand in 130 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. innerhalb von 1 h eine Lsg. von 3,39 g (15,5 mmol) Boc₂O in 60 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 2,5 h Rühren bei RT. wurde eingedampft und das Rohprodukt (4,1 g) mittels SC (CH₂Cl₂/MeOH 100:1) gereinigt. Trocknen i. HV. ergab 3,39 g (67%) **4b**. Farbloses Öl, welches bei 4° langsam kristallisierte. Schmp. 74,8–75,3°. IR (Film): 3360s, 3010m, 2980s, 2940s, 2870m, 2240w, 1700vs, 1680vs, 1520vs, 1480s, 1470s, 1460s, 1445s, 1440s, 1425s, 1415s, 1390s, 1365vs, 1320s, 1305s, 1285vs, 1275vs, 1250vs, 1210s, 1160vs, 1145s, 1130vs, 1120s, 1080vs, 1040m, 1030m, 980m, 960m, 925w, 880s, 870m, 855m, 845m, 790m, 780m, 770s, 760m, 710w, 650m, 615s. ¹H-NMR: 4,85 (br. s, NHBoc); 3,37–3,25 (m, 3 CH₂); 2,35 (t, J = 7,2, CH₂NHBoc); 1,90 (quint., J = 7,0, CH₂); 1,48, 1,44 (2s, 2 t-Bu). ¹³C-NMR: 155,8 (s, 2 CO); 119,1 (s, CN); 80,4, 79,2 (2s, 2 Me₃C); 46,3, 39,3 (2t, 3 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 24,5, 14,6 (2t, 2 CH₂). ESI-MS: 350 ([M + Na]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₂₉N₃O₄ (327,43): C 58,69, H 8,93; gef.: C 58,82, H 8,71.

Analog wurden 1,03 g (6,43 mmol) **3** mit 0,98 g (6,62 mmol) 4-Bromobutanitril in Gegenwart von 4,17 g KF/Celite in MeCN bei 45° 27 h umgesetzt und aufgearbeitet. SC (CH₂Cl₂/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 95:5:0,2) und Trocknen i. HV. ergaben 0,96 g (66%) **5** (polarer) und 0,11 g (6%) **6** (unpolarer).

Daten von **5**: Gelbes Öl. IR (Film): 3340m, 2980m, 2940m, 2870m, 2245w, 1705vs, 1515s, 1455m, 1390m, 1365s, 1275m, 1250s, 1170s, 1040w, 990w, 865w, 780w, 760w, 735w. ¹H-NMR: 4,94 (br. s, NHBoc); 3,21 (q, J = 5,8, CH₂); 2,77–2,70 (m, 2 CH₂); 2,45 (t, J = 7,1, CH₂); 1,80 (quint., J = 6,9, CH₂); 1,45 (s, t-Bu). ¹³C-NMR: 156,0

(s, CO); 119,5 (s, CN); 79,0 (s, Me₃C); 48,8, 47,4, 40,1 (3t, 3 CH₂); 28,2 (q, Me₃C); 25,6, 14,6 (2t, 2 CH₂). ESI-MS: 266 (8, [M + K]⁺), 250 (50, [M + Na]⁺), 228 (100, [M + 1]⁺), 172 (89, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en)]⁺), 128 (10, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺). Anal. ber. für C₁₁H₂₁N₃O₂ (227,31): C 58,12, H 9,31; gef.: C 57,79, H 9,43.

Daten von 6: Blass-gelbes Öl. IR (Film): 3335m, 2970s, 2940s, 2870m, 2820m, 2250m, 1700vs, 1530s, 1460s, 1425m, 1390m, 1370s, 1330w, 1290s, 1270s, 1250s, 1165vs, 1140s, 1090w, 1080m, 1060m, 1040w, 1035w, 1025w, 1010w, 980m, 935w, 855w, 780w, 760w, 735w. ¹H-NMR: 4,85 (br. s, NHBoc); 3,19 (q, J = 6,1, CH₂); 2,60–2,51 (m, 3 CH₂); 2,43 (t, J = 6,9, 2 CH₂); 1,80 (quint., J = 6,8, 2 CH₂); 1,45 (s, t-Bu). ¹³C-NMR: 155,9 (s, CO); 119,5 (s, 2 CN); 79,3 (s, Me₃C); 53,3, 52,2, 38,2 (3t, 6 CH₂); 28,3 (q, Me₃C); 23,0, 14,7 (2t, 2 CH₂). ESI-MS: 317 (100, [M + Na]⁺), 283 (6), 239 (7, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en)]⁺), 217 (13, [M + Na – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺).

7. Di(tert-butyl)-N-(5-cyanopentyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate] (**4c**). Analog zu Versuch 6 wurden 1,72 g (10,7 mmol) **3**, 99 mg (0,7 mmol) NaI und 2,46 g (14,0 mmol) 6-Bromo-hexanitril in Gegenwart von 7,25 g KF/Celite in 135 ml MeCN bei 45° 3 d umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde analog zu Versuch 6 mit 2,38 g (10,9 mmol) Boc₂O in 130 ml CH₂Cl₂ bei RT. In 15 h umgesetzt und aufgearbeitet. SC (CHCl₃/MeOH 200 : 1) und Trocknen i. HV. ergaben 2,56 g (67%) **4c**. Farbloses Öl, welches bei 4° langsam kristallisierte. Schmp. 71,7–74,5°. IR (KBr): 3370s, 2980s, 2930m, 2860w, 2240vw, 1695s, 1520s, 1480s, 1470s, 1450s, 1420s, 1390m, 1370s, 1315m, 1285s, 1250s, 1210m, 1170s, 1150s, 1080m, 1055w, 1010w, 980m, 960m, 910w, 870s, 785m, 765m, 620s. ¹H-NMR: 3,30–3,19 (m, 3 CH₂); 2,35 (t, J = 7,1, CH₂NHBoc); 1,69 (quint., J = 7,4, CH₂); 1,59–1,40 (m, 2 CH₂); 1,47, 1,44 (2s, 2 t-Bu). ¹³C-NMR: 155,9 (s, 2 CO); 119,4 (s, CH); 79,8, 79,1 (2s, 2 Me₃C); 47,1, 46,4, 40,8, 39,5 (4t, 4 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 25,7, 25,0, 17,0 (3t, 3 CH₂). CI-MS: 373 (16, [M + NH₄]⁺), 356 (31, [M + 1]⁺), 317 (7), 261 (18), 257 (15), 256 (100, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 243 (11), 200 (34, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 182 (7), 156 (17, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – 2 CO₂]⁺), 125 (8). Anal. ber. für C₁₈H₃₃N₃O₄ · 0,25 H₂O (359,98): C 60,06, H 9,38, N 11,67; gef.: C 60,00, H 9,11, N 11,70.

8. Di(tert-butyl)-N-(3-aminopropyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate] (**7a**). Eine Lsg. von 1,27 g (3,91 mmol) **4a** in 100 ml EtOH wurde mit 28 ml 25% wässr. NH₃-Lsg. sowie 1,39 g Raney-Ni versetzt und 20 h bei 40 psi H₂ hydriert. Die Suspension wurde über Celite filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in wenig EtOH und dann in wenig MeOH aufgenommen und jeweils eingedampft. Das Rohprodukt wurde i. HV. getrocknet und ohne weitere Reinigung in Versuch II eingesetzt: 1,29 g (quant.) **7a**. Blass-gelbes Öl. IR (Film): 3360m, 2980s, 2930m, 2870w, 1690vs, 1520m, 1480s, 1450m, 1420s, 1390m, 1370s, 1275s, 1250s, 1165vs, 1070w, 1040w, 990w, 965w, 875w, 775w. ¹H-NMR: 5,12, 4,97 (2 br. s, NHBoc); 3,28 (m, 3 CH₂); 2,70 (m, CH₂); 1,69–1,62 (m, 2 CH₂); 1,47, 1,43 (2s, 2 t-Bu). ¹³C-NMR: 155,9 (s, 2 CO); 79,8, 79,1 (2s, 2 Me₃C); 46,3, 45,1, 39,4 (3t, 5 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C). CI-MS: 319 (17, [M + 2]⁺), 318 (100, [M + 1]⁺), 218 (10, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺).

9. Di(tert-butyl)-N-(4-aminobutyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate] (**7b**). Eine Lsg. von 3,30 g (10,1 mmol) **4b** in 25 ml EtOH wurde mit 130 ml 1M NaOH in 95% EtOH sowie 2 g Raney-Ni versetzt und 23 h bei 40 psi H₂ hydriert. Die Suspension wurde über Celite filtriert, der Rückstand mit MeOH gewaschen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 45 ml H₂O aufgenommen und mit CH₂Cl₂ extrahiert (4 × 120 ml), die vereinigte org. Phasen über Watte filtriert und eingedampft und der Rückstand i. HV. getrocknet: 3,2 g (96%) **7b**. Farbloses Öl, welches langsam bei 4° kristallisierte. Schmp. 45,0–49,5°. IR (Film): 3360m, 2980s, 2930s, 2860s, 1695vs, 1515s, 1480s, 1455s, 1415s, 1390s, 1365vs, 1275s, 1250s, 1160vs, 1070m, 1040w, 980w, 965w, 920w, 875m, 775m, 735w. ¹H-NMR: 5,14, 4,93 (2 br. s, NHBoc); 3,37–3,20 (m, 3 CH₂); 2,70 (t, J = 6,9, CH₂NHBoc); 1,59–1,33 (m, 2 CH₂); 1,46, 1,43 (2s, 2 t-Bu); 1,23 (br. s, NH₂). ¹³C-NMR: 155,8 (s, 2 CO); 80,0, 79,2 (2s, 2 Me₃C); 47,4, 46,2, 41,5, 39,2, 30,6 (5t, 5 CH₂); 28,4, 28,1 (2q, 2 Me₃C); 25,8 (t, CH₂). CI-MS: 333 (17, [M + 2]⁺), 332 (100, [M + 1]⁺), 276 (5, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en)]⁺), 232 (10, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₃₃N₃O₄ · 0,25 H₂O (335,96): C 57,20, H 10,05, N 12,51; gef.: C 57,40, H 9,87, N 12,28.

10. Di(tert-butyl)-N-(6-aminoheptyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate] (**7c**). Analog zu Versuch 8 wurden 2,36 g (6,63 mmol) **4c** katalytisch mit 2,4 g Raney-Ni hydriert und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 40 ml H₂O aufgenommen und mit CHCl₃ extrahiert (4 × 80 ml), die vereinigte org. Phase über Watte filtriert und eingedampft und das Produkt i. HV. getrocknet: 2,36 g (quant.) **7c**. Blass-gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung in Versuch 13 eingesetzt wurde. IR (Film): 3370m, 2970s, 2930s, 2860s, 1695s, 1520s, 1480m, 1415s, 1390m, 1365s, 1315m, 1275s, 1250s, 1165s, 1070w, 1040w, 985m, 965w, 870m, 780w, 760w, 665w. ¹H-NMR: 5,06, 4,89 (2 br. s, NHBoc); 3,47–3,18 (m, 3 CH₂); 2,69 (t, J = 6,8, CH₂NHBoc); 1,81 (br. s, NH₂); 1,69–1,27 (m, 4 CH₂); 1,46, 1,43 (2s, 2 t-Bu). ¹³C-NMR: 155,9 (s, 2 CO); 79,7, 79,5 (2s, 2 Me₃C); 47,5, 46,3, 41,9, 40,7, 39,5, 33,5 (6t, 6 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 26,5 (t, 2 CH₂). ESI-MS: 360 (100, [M + 1]⁺), 260 (15, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 160 (14, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – 2 CO₂]⁺).

11. *Di(tert-butyl)-N-[3-(cyanomethyl)amino]propyl]-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate]* (**8a**). Ein Gemisch von 1,77 g KF/*Celite* in 30 ml MeCN wurde im Ultraschallbad 5 min behandelt und kurz umgerührt. Dieser Prozess wurde 2mal wiederholt. Dann wurde mit 965 mg (3,04 mmol) **7a** in 30 ml MeCN versetzt und darauf eine Lsg. von 379 mg (3,16 mmol) Bromoacetonitril (*Aldrich*) in 5 ml MeCN bei RT. innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 3 d wurde filtriert, der Filtrerrückstand mit MeCN gewaschen das Filtrat eingedampft und das Produkt (1,44 g) mittels SC (CHCl₃/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 98:2:0,2) gereinigt und i. HV. getrocknet: 0,93 g (86%) **8a**. Bloss-gelbes Öl, welches bei 4° langsam kristallisierte. Schmp. 66,8–68,0°. IR (Film): 3360s, 2980s, 2940s, 2830m, 2230vw, 1690s, 1520s, 1465s, 1440s, 1415s, 1390s, 1365s, 1340m, 1325m, 1315s, 1280s, 1250s, 1235s, 1170s, 1095m, 1085m, 1075m, 1070m, 1030m, 1000s, 965s, 905m, 880m, 870s, 835w, 790m, 770s, 750m, 715w, 665w, 615s. ¹H-NMR: 5,03, 4,85 (2 br. s, *NHBoc*); 3,60 (s, CNCH₂N); 3,28–3,25 (m, 3 CH₂); 2,72 (t, *J* = 6,5, CH₂NHBoc); 1,88 (br. s, NH); 1,77–1,72 (m, CH₂); 1,48, 1,44 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR: 155,9 (s, 2 CO); 117,5 (s, CN); 80,0, 79,1 (2s, 2 Me₃C); 46,4, 45,4, 44,3, 39,4, 37,2 (5t, 5 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 27,6 (t, CH₂). CI-MS: 358 (20, [M + 2]⁺), 357 (100, [M + 1]⁺), 331 (13, [M + 1 – CN]⁺), 330 (73, [M – CN]⁺), 319(10), 318(59), 301 (3, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en)]⁺), 269(8), 257 (47, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 230 (51, [M – CN – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 218(9), 201 (8, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 130(11).

12. *Di(tert-butyl)-N-[4-(cyanomethyl)amino]butyl]-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate]* (**8b**) und *Di(tert-butyl)-N-[4-bis(cyanomethyl)amino]butyl]-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate]* (**9**). Analog zu Versuch 11 wurden 2,00 g (6,03 mmol) **7b**, 70 mg (0,47 mmol) NaI und 1,10 g (9,17 mmol) Bromoacetonitril in Gegenwart von 3,6 g KF/*Celite* in 80 ml MeCN bei RT. 2 d umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (2,9 g) wurde mittels SC (CH₂Cl₂/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 95:5:0,2) gereinigt, und die Fraktionen wurden i. HV. getrocknet: 1,39 g (62%) **8b** (polarer) und 605 mg (24%) **9** (unpolarer).

Daten von 8b: Bloss-gelbes Öl, welches bei 4° langsam farblos kristallisierte. Schmp. 76,3–78,8°. IR (Film): 3330m, 2980s, 2940s, 2860w, 2830w, 2230vw, 1690vs, 1510s, 1480s, 1415s, 1390m, 1365s, 1270s, 1250s, 1170s, 1090w, 1070w, 1030w, 985w, 960w, 870w, 775w, 735w. ¹H-NMR: 5,04, 4,80 (2 br. s, *NHBoc*); 3,60 (s, CNCH₂NH); 3,29–3,22 (m, 3 CH₂); 2,76 (t, *J* = 6,6, CH₂); 1,62–1,51 (m, 2 CH₂); 1,47, 1,44 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR: 155,9 (s, 2 CO); 117,7 (s, CN); 79,7, 79,0 (2s, 2 Me₃C); 48,3, 47,3, 46,3, 39,4, 37,1 (5t, 5 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 26,4, 26,1 (2t, 2 CH₂). CI-MS: 372 (13, [M + 2]⁺), 371 (70, [M + 1]⁺), 345 (7, [M + 1 – CN]⁺), 344 (45, [M – CN]⁺), 332 (18), 272 (13, [M + 2 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 271 (100, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 244 (15, [M – CN – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 215 (19, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 214 (6, [M – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 113(10), 84(9). Anal. ber. für C₁₈H₃₄N₄O₄ (370,50): C 58,35, H 9,25, N 15,12; gef.: C 58,08, H 9,06, N 15,11.

Daten von 9: Bloss-gelbes Öl. IR (Film): 3360m, 2980vs, 2940s, 2860m, 2240vw, 1690vs, 1510s, 1480s, 1415vs, 1390s, 1365vs, 1270s, 1250vs, 1160vs, 1070m, 985w, 960w, 870m, 775m. ¹H-NMR: 5,00, 4,74 (2 br. s, *NHBoc*); 3,61 (s, 2 CNCH₂NH); 3,30–3,23 (m, 3 CH₂); 2,67 (t, *J* = 6,9, CH₂); 1,58–1,48 (m, 2 CH₂); 1,47, 1,44 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR: 155,5 (s, 2 CO); 114,1 (s, 2 CN); 79,9, 79,4 (2s, 2 Me₃C); 46,3, 41,9, 39,4 (3t, 6 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 24,0 (t, 2 CH₂). CI-MS: 427 (13, [M + NH₄]⁺), 411 (6, [M + 2]⁺), 410 (30, [M + 1]⁺), 372(8), 371(36), 345(10), 344(17), 332(10), 315(23), 311(18, [M + 2 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 310(100, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 272(10), 271(29), 254 (41, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 244(6), 233(30), 228(27), 172(13).

13. *Di(tert-butyl)-N-[6-(cyanomethyl)amino]hexyl]-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate]* (**8c**). Analog zu Versuch 11 wurden 2,15 g (5,98 mmol) **7c** und 723 mg (6,03 mmol) Bromoacetonitril in Gegenwart von 3,47 g KF/*Celite* in 130 ml MeCN bei RT. in 24 h umgesetzt und aufgearbeitet. SC (CHCl₃/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 98:2:0,2) und Trocknen i. HV. ergaben 1,147 g (48%) **8c**. Bloss-gelbes Öl. IR (Film): 3330m, 2970m, 2930s, 2860m, 2230vw, 1690s, 1515m, 1480s, 1415s, 1390m, 1365s, 1270s, 1250s, 1175s, 1165s, 1070w, 1035w, 985w, 960w, 870w, 775w, 725w, 665w. ¹H-NMR: 5,03, 4,79 (2 br. s, *NHBoc*); 3,61 (s, CNCH₂NH); 3,28–3,16 (m, 3 CH₂); 2,74 (t, *J* = 7,0, CH₂NHBoc); 1,72 (br. s, NH); 1,54–1,26 (m, 4 CH₂); 1,46, 1,43 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR: 156,0 (s, 2 CO); 117,8 (s, CN); 79,7, 79,1 (2s, 2 Me₃C); 48,6, 47,5, 46,3, 39,5, 37,2, 29,2 (6t, 7 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 26,7, 26,4 (2t, 2 CH₂). ESI-MS: 422 (20, [M + 1 + Na]⁺), 421 (100, [M + Na]⁺), 394 (13), 294 (6).

14. *Di(tert-butyl)-N-[3-(2-aminoethyl)amino]propyl]-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate]* (**10a**). Analog zu Versuch 8 wurden 718 mg (2,01 mmol) **8a** mit 800 mg Raney-Ni katalytisch hydriert und aufgearbeitet: 747 mg (quant.) **10a**. Bloss-gelbes Öl, welches bei –20° unter Ar aufbewahrt und ohne weitere Reinigung in Versuch 17 eingesetzt wurde. IR (Film): 3350m, 2980s, 2940s, 2820m, 1690vs, 1515m, 1480s, 1415s, 1390s, 1365s, 1275s, 1250s, 1170vs, 1070w, 1040w, 985w, 960w, 920w, 870w, 775m, 665w. ¹H-NMR: 5,00 (br. s, *NHBoc*); 3,29–3,27 (m, 3 CH₂); 2,84–2,71 (m, CH₂); 2,69–2,61 (m, 2 CH₂); 1,92 (br. s, NH₂); 1,75 (m, CH₂); 1,47, 1,43 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR: 156,1 (s, 2 CO); 79,9, 79,2 (2s, 2 Me₃C); 46,6, 45,3, 41,5, 39,6, 36,3 (5t, 6 CH₂); 28,4 (q, 2 Me₃C);

20,6 (*t*, CH₂). ESI-MS: 384 (23, [M + 1 + Na]⁺), 383 (100, [M + Na]⁺), 362 (11, [M + 2]⁺), 361 (52, [M + 1]⁺), 305 (9, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en)]⁺), 283 (9, [M + Na – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 262 (7), 261 (45, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 162 (8).

15. *Di*(*tert*-butyl)-*N*-[4-[(2-aminoethyl)amino]butyl]-*N,N'*-(*ethan-1,2-diyl*)bis[carbamate] (**10b**). Analog zu *Versuch 8* wurden 880 mg (2,35 mmol) **8b** mit 840 mg *Raney*-Ni katalytisch hydriert und aufgearbeitet: 889 mg (quant.) **10b**. Blass-gelbes Öl, welches unter Ar bei –20° aufbewahrt und ohne weitere Reinigung in *Versuch 18* eingesetzt wurde. IR (Film): 3350w, 2980m, 2930m, 2860m, 2820w, 1690s, 1515m, 1480m, 1450m, 1415m, 1390m, 1365s, 1275m, 1250s, 1170s, 1070w, 1040w, 985w, 960w, 870w, 770w. ¹H-NMR: 5,08, 4,86 (2 br. s, *NHBoc*); 3,26–3,24 (*m*, 3 CH₂); 2,80 (*t*, *J* = 5,8, CH₂); 2,68–2,60 (*m*, 2 CH₂); 1,59–1,22 (*m*, 2 CH₂); 1,46, 1,43 (2s, 2 *t*-Bu); 1,34 (br. s, NH₂). ¹³C-NMR: 155,9 (*s*, 2 CO); 79,5, 78,9 (2s, 2 Me₃C); 52,5, 49,4, 47,5, 46,4, 41,6, 39,5 (6*t*, 6 CH₂); 28,3 (*q*, 2 Me₃C); 27,3, 26,4 (2*t*, 2 CH₂). CI-MS: 376 (20, [M + 2]⁺), 375 (100, [M + 1]⁺), 332 (11), 301 (6).

16. *Di*(*tert*-butyl)-*N*-[6-[(2-aminoethyl)amino]hexyl]-*N,N'*-(*ethan-1,2-diyl*)bis[carbamate] (**10c**). Analog zu *Versuch 8* wurden 934 mg (2,34 mmol) **8c** katalytisch mit 970 mg *Raney*-Ni hydriert und aufgearbeitet: 1,011 g (quant.) **10c**. Blass-gelbes Öl, welches unter Ar bei –20° aufbewahrt und ohne weitere Reinigung in *Versuch 19* eingesetzt wurde. IR (Film): 3350w, 2980s, 2930s, 2860m, 2820w, 1690vs, 1515m, 1480s, 1415s, 1390m, 1365s, 1275s, 1250s, 1165vs, 1070w, 1035w, 985w, 960w, 875w, 775w, 725w, 670w. ¹H-NMR: 5,12, 4,94 (2 br. s, *NHBoc*); 3,28–3,17 (*m*, 3 CH₂); 2,81–2,79 (*m*, CH₂); 2,68–2,57 (*m*, 2 CH₂); 1,51–1,26 (*m*, 4 CH₂); 1,46, 1,43 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR: 156,2 (*s*, 2 CO); 79,6, 79,1 (2s, 2 Me₃C); 52,6, 49,7, 47,6, 46,3, 41,7, 39,5, 30,1 (7*t*, 8 CH₂); 28,3 (*q*, 2 Me₃C); 27,0, 26,6 (2*t*, 2 CH₂). ESI-MS: 425 (27, [M + Na]⁺), 403 (100, [M + 1]⁺), 303 (7, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺).

17. *Di*(*tert*-butyl)-(E,E)-*N*-[3-[[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoyl][2-[[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoyl]amino]ethyl]amino]propyl]-*N,N'*-(*ethan-1,2-diyl*)bis[carbamate] (**11a**). Eine Lsg. von 553 mg (1,53 mmol) **10a** in 30 ml abs. AcOEt wurde auf 0° gekühlt, und 399 mg (3,95 mmol) Et₃N wurden innerhalb von 5 min zugeotropft. Nach 30 min Rühren bei 0° wurde während 30 min eine Lsg. von 606 mg (3,08 mmol) (*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-enoyl-chlorid in 35 ml abs. AcOEt bei 0° zugeotropft. Nach 22 h Rühren bei RT. wurde der farblose Niederschlag (Et₃N·HCl) abfiltriert und mit AcOEt gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in 150 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit wässr. 1*M* NaOH extrahiert (2 × 40 ml). Die wässr. Phasen wurden mit CH₂Cl₂ nachextrahiert (2 × 50 ml) und die vereinigten org. Phasen über Watte filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt (1,35 g) wurde mittels SC (CHCl₃/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 98:2:0,2) gereinigt. Trocken i. HV. ergab 939 mg (90%) **11a**. Blass-gelber Schaum. IR (KBr): 3310m, 3070w, 2970m, 2930m, 2840w, 1695s, 1665s, 1650s, 1605s, 1575m, 1515vs, 1460m, 1420s, 1390w, 1365s, 1305m, 1290m, 1255s, 1220m, 1175vs, 1110w, 1070w, 1030m, 980w, 825m, 775w. ¹H-NMR (Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 7,68 (*d*, *J* = 15,3, 1 olef. H); 7,59–7,24 (*m*, 5 H); 6,90–6,76 (*m*, 5 H); 6,36–6,28 (*m*, 1 H); 5,06 (br. s, NHCO); 3,82, 3,80, 3,79, 3,78, 3,75 (5s, 2 MeO); 3,68–3,66 (*m*, CH₂); 3,58–3,48 (*m*, 2 CH₂); 3,31–3,28 (*m*, 3 CH₂); 1,89–1,86 (*m*, CH₂); 1,47, 1,46, 1,42 (3s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR (Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 168,2, 166,9 (2s, 2 CO von 4-Methoxycinnamoyl); 161,1, 160,8 (2s, 2 C–OMe); 156,1 (*s*, 2 CO von Boc); 143,2, 142,6, 140,1 (3*d*, 2 ArCH=CH); 129,5, 129,2, 129,1 (3*d*, 4 arom. CH); 128,1, 127,7 (2s, 2 arom. C); 118,5 (*d*, 2 CH=CHCON); 114,9, 114,2, 114,1, 113,9 (4*d*, 4 arom. CH); 80,3, 79,3 (2s, 2 Me₃C); 55,3 (*q*, 2 MeO); 46,6, 46,1, 45,2, 44,7, 39,5, 28,8 (6*t*, 7 CH₂); 28,3 (*q*, 2 Me₃C). ESI-MS: 719 (20, [M + K]⁺), 703 (63, [M + Na]⁺), 681 (88, [M + 1]⁺), 651 (10, [M + 1 – CH₂O]⁺), 582 (32, [M + 2 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 581 (100, [M + 1 – (2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 525 (13, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – CO₂]⁺), 481 (23, [M + 1 – 2(2-Methylprop-1-en) – 2 CO₂]⁺).

18. *Di*(*tert*-butyl)-(E,E)-*N*-[4-[[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoyl][2-[[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoyl]amino]ethyl]amino]butyl]-*N,N'*-(*ethan-1,2-diyl*)bis[carbamate] (**11b**). Analog zu *Versuch 17* wurden 498 mg (1,33 mmol) **10b**, 348 mg (3,44 mmol) Et₃N und 525 mg (2,67 mmol) (*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-enoyl-chlorid in 50 ml abs. AcOEt bei 0° in 15 h umgesetzt und aufgearbeitet: 694 mg (75%) **11b**. Blass-gelber Schaum. IR (Film): 3310s, 2974s, 2933s, 2838m, 1692vs, 1604vs, 1513vs, 1455vs, 1420vs, 1391s, 1365vs, 1305s, 1254vs, 1173vs, 1070m, 1030s, 980s, 860w, 826s, 775m, 638w, 522m, 520m. ¹H-NMR (300 K; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 7,68 (*d*, *J* = 15,3, 1 olef. H); 7,56–7,24 (*m*, 5 H); 6,93–6,73 (*m*, 5 H); 6,36–6,30 (*m*, 1 H); 3,82, 3,79, 3,78, 3,73 (4s, 2 MeO); 3,70–3,66 (*m*, CH₂); 3,58–3,46 (*m*, 2 CH₂); 3,26–3,24 (*m*, 3 CH₂); 1,60–1,36 (*m*, 2 CH₂); 1,45, 1,43 (2s, 2 *t*-Bu). ¹H-NMR ((D₆)DMSO, 363 K): 7,75 (br. s, 1 H); 7,57–7,50 (*m*, 2 H); 7,46–7,40 (*m*, 4 H); 7,35–6,88 (*m*, 5 H); 6,41 (*d*, *J* = 15,8, 1 olef. H); 6,16 (br. s, 1 H); 3,78 (*s*, 2 MeO); 3,55 (*t*, *J* = 6,5, CH₂); 3,47–3,37 (*m*, 2 CH₂); 3,23–3,17 (*m*, 2 CH₂); 3,09 (*q*, *J* = 6,0, CH₂); 1,59–1,45 (*m*, 2 CH₂); 1,40, 1,38 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR (300 K; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 168,1, 167,1, 166,7 (3s,

2 CO von 4-Methoxycinnamoyl); 161,0, 160,6 (2s, 2 C–OMe); 155,9 (s, 2 CO von Boc); 143,0, 142,5, 140,8, 140,0 (4d, 2 ArCH=CH); 129,5, 129,2 (2d, 4 arom. CH); 127,8, 127,6, 127,3 (3s, 2 arom. C); 118,6, 117,8 (2d, 2 CH=CHCON); 114,9, 114,2, 114,0, 113,9 (4d, 4 arom. CH); 79,9, 79,1 (2s, 2 Me₃C); 55,2, 55,1 (2q, 2 MeO); 48,4, 46,5, 46,1, 45,9, 39,4, 39,1 (6t, 6 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 25,2 (t, 2 CH). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO, 363 K): 165,5, 165,3 (2s, 2 CO von 4-Methoxycinnamoyl); 160,0 (s, 2 C–OMe); 154,9, 154,4 (2s, 2 CO von Boc); 140,1, 137,9 (2d, 2 ArCH=CH); 128,6, 128,3 (2d, 2 arom. CH); 127,7, 127,3 (2s, 4 arom. C); 119,5, 116,2 (2d, 2 CH=CHCON); 113,9, 113,8 (2d, 4 arom. CH); 78,0, 77,1 (2s, 2 Me₃C); 54,7 (q, 2 MeO); 46,4, 46,1, 45,7, 38,7, 37,7 (5t, 6 CH₂); 27,7, 27,5 (2q, 2 Me₃C); 25,0 (t, 2 CH₂). ESI-MS: 717 (100, [M + Na]⁺), 387 (7), 375 (10, [M + 1 – 2(4-Methoxycinnamoyl)]⁺).

19. Di(*tert*-butyl)-(E,E)-N-[6-[[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoyl]]2-[[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoyl]-amino]ethyl]amino]hexyl]-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[carbamate] (**11c**). Analog zu Versuch 17 wurden 703 mg (1,75 mmol) **10c**, 433 mg (4,38 mmol) Et₃N und 690 mg (3,51 mmol) (*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-enoylchlorid in 70 ml abs. AcOEt bei 0° in 22 h umgesetzt und aufgearbeitet. SC (CHCl₃/MeOH/25% wässr. NH₃-Lsg. 98 : 2 : 0,2) und Trocknen i. HV. ergaben 1,089 g (86%) **11c**. Farbloser Schaum. IR (KBr): 3320m, 3060w, 2970s, 2930s, 2860m, 1710s, 1695vs, 1665vs, 1645vs, 1605vs, 1575s, 1510vs, 1480s, 1465s, 1455s, 1420s, 1390m, 1365s, 1305s, 1285s, 1255vs, 1220s, 1175vs, 1110m, 1085w, 1070w, 1030m, 980m, 860w, 825s, 775w, 755w, 725w. ¹H-NMR (Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 7,68 (d, J = 15,3, 1 olef. H); 7,56–7,24 (m, 5 H); 6,39–6,66 (m, 5 H); 6,34 (d, J = 15,7, 1 olef. H); 5,09, 4,88 (2 br. s, NHCO); 3,82, 3,79, 3,77, 3,73 (4s, 2 MeO); 3,67–3,65 (m, CH₂); 3,60–3,58 (m, CH₂); 3,43–3,41 (m, CH₂); 3,27–3,17 (m, 3 CH₂); 1,66–1,31 (m, 4 CH₂); 1,45, 1,43 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR (Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 168,2, 166,9 (2s, 2 CO von 4-Methoxycinnamoyl); 161,1, 160,8 (2s, 2 C–OMe); 156,0 (s, 2 CO von Boc); 142,8, 142,4, 140,7, 140,0 (4d, 2 ArCH=CH); 129,4, 129,2 (2d, 4 arom. CH); 127,8 (s, 2 arom. C); 118,6, 117,9 (2d, 2 CH=CHCON); 114,9, 114,4, 114,2, 114,0 (4d arom. CH); 79,7, 79,2 (2s, 2 Me₃C); 55,2 (q, 2 MeO); 48,7, 47,5, 46,5, 46,0, 39,5, 39,0, 29,6 (7t, 8 CH₂); 28,3 (q, 2 Me₃C); 27,7, 26,5, (2t, 2 CH₂). ESI-MS: 745 ([M + Na]⁺).

20. (E,E)-N-[3-[2-(Aminoethyl)amino]propyl]-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[prop-2-enamid] (**12a**). Eine Lsg. von 350 mg (514 μmol) **11a** in 20 ml CH₂Cl₂ wurde 10 min bei RT. mit 5,20 g (45,7 mmol) CF₃COOH behandelt. Nach 40 min Rühren wurde eingedampft, der Rückstand in 3 ml MeOH aufgenommen und mit 6 ml wässr. 1M HCl versetzt und das Gemisch eingedampft. Dieser Vorgang wurde 2mal wiederholt. Das Rohprodukt wurde 2-mal in wenig EtOH und 2-mal in wenig MeOH aufgenommen und jeweils eingedampft. Trocknen i. HV. ergab 308 mg (quant.) **12a** · 2 HCl. Blass-gelber Feststoff. Eine Probe wurde für die Analyse aus EtOH/Et₂O kristallisiert. Schmp. Zers. ab ca. 220°. IR (KBr): 3430m, 3400s, 2970s, 2750s, 2410m, 1645vs, 1605vs, 1590vs, 1575vs, 1550s, 1540s, 1515vs, 1485s, 1475s, 1465s, 1455s, 1435s, 1390w, 1375m, 1340m, 1305m, 1290m, 1260vs, 1230s, 1215s, 1180s, 1145m, 1110m, 1075w, 1055w, 1030s, 980s, 950w, 825s. ¹H-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 9,50, 8,43 (2 br. s, NH₃⁺, NH₂⁺); 7,77–7,35 (m, 6 H); 7,06 (d, J = 15,2, 1 olef. H); 6,98–6,91 (m, 4 H); 6,45 (d, J = 15,7, 1 olef. H); 3,77 (s, 2 MeO); 3,71–3,61 (m, CH₂); 3,53–3,37 (m, 2 CH₂); 3,21 (m, 2 CH₂); 3,04–2,95 (m, CH₂); 1,97–1,93 (m, CH₂). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 166,3, 166,1 (2s, 2 CO); 160,3, 160,2 (2s, 2 C–OMe); 141,7, 141,3, 138,6, 138,2 (4d, 2 ArCH=CH); 129,9, 129,5, 128,9 (3d, 4 arom. CH); 127,5, 127,2 (2s, 2 arom. C); 119,6, 119,1 (2d, 2 CH=CHCON); 115,4, 114,1, 114,0 (3d, 4 arom. CH); 55,1 (q, 2 MeO); 46,0, 45,5, 45,1, 44,6, 43,9, 42,8, 38,3, 37,0, 35,2, 25,9, 24,3 (11t, 7 CH₂). ESI-MS: 482 (29, [M + 2]⁺), 481 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₂₇H₃₆N₄O₄ · 2 HCl (553,53): C 58,59, H 6,92, N 10,12; gef.: C 58,13, H 6,93, N 10,08.

21. (E,E)-N-[4-[(2-Aminoethyl)amino]butyl]-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-(ethan-1,2-diyl)bis[prop-2-enamid] (**12b**). Analog zu Versuch 20 wurden 57,5 mg (82,8 μmol) **11b** mit 819 mg (7,19 mmol) CF₃COOH in 3 ml CH₂Cl₂ bei RT. behandelt und aufgearbeitet: 47,3 mg (quant.) **12b** · 2 HCl. Farbloser Feststoff. Für die Analyse wurde eine kleine Probe aus EtOH/Et₂O kristallisiert. Schmp. 218,0–221,0°. IR (KBr): 3430w, 3320w, 2930m, 2850w, 2740w, 1645m, 1605m, 1585m, 1575m, 1535w, 1515m, 1475w, 1460m, 1305w, 1285w, 1255m, 1225w, 1175m, 1030w, 975w, 825w. ¹H-NMR (CD₃OD; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 7,53–7,30 (m, 6 H); 7,00–6,83 (m, 5 H); 6,31 (d, J = 15,8, 1 olef. H); 3,82–3,74 (m, CH₂); 3,80, 3,77 (2s, 2 MeO); 3,56–3,52 (m, 2 CH₂); 3,36–3,19 (m, 3 CH₂); 1,78 (m, 2 CH₂). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 166,0, 165,7 (2s, 2 CO); 160,2 (s, 2 C–OMe); 141,2, 140,9, 138,6, 138,2 (4d, 2 ArCH=CH); 129,7, 129,4, 129,0 (3d, 4 arom. CH); 127,6, 127,2 (2s, 2 arom. C); 119,6, 119,1 (2d, 2 CH=CHCON); 115,8, 114,1, 114,0 (3d, 4 arom. CH); 55,1 (q, 2 MeO); 47,2, 46,5, 45,8, 45,0, 43,9, 39,7, 38,4, 37,0, 35,1, 26,4, 24,5, 22,9 (12t, 8 CH₂). ESI-MS: 495 ([M +

1]⁺). Anal. ber. für C₂₈H₃₈N₄O₄·2 HCl·0,25 H₂O (572,06): C 58,79, H 7,14, N 9,79; gef.: C 58,48, H 7,08, N 10,09.

22. (E,E)-N-[6-[(2-Aminoethyl)amino]hexyl]-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-(ethan-1,2-diy)bis[prop-2-enamid] (**12c**). Analog zu Versuch 20 wurden 451 mg (624 µmol) **11c** mit 6,40 g (56,2 mmol) CF₃COOH in 25 ml CH₂Cl₂ bei RT. behandelt und aufgearbeitet: 378 mg (quant.) **12c**·2 HCl. Farbloser Feststoff. Eine Probe wurde zur Analyse aus MeOH/Et₂O kristallisiert. Schmp. 192,4–195,7°. IR (KBr): 3420m, 3390m, 2930s, 2840m, 2740m, 2420w, 1650s, 1600s, 1580s, 1550m, 1515s, 1480m, 1460m, 1445m, 1425m, 1375w, 1350w, 1310m, 1255s, 1220s, 1195m, 1175s, 1150w, 1110w, 1085w, 1030m, 980m, 825m. ¹H-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale): 9,59, 8,57 (2 br. s, NH₃⁺, NH₂⁺); 7,70–7,64 (m, 2 H); 7,54–7,38 (m, 4 H); 7,08 (d, J = 15,3, 1 olef. H); 6,70–6,92 (m, 4 H); 6,56–6,46 (m, 1 H); 3,80, 3,78 (2s, 2 MeO); 3,73–3,39 (m, 3 CH₂); 3,24 (m, 2 CH₂); 2,94–2,91 (m, CH₂); 1,68 (m, CH₂); 1,54 (m, CH₂); 1,36–1,31 (m, 2 CH₂). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO; Konformerengemisch; Angabe der charakteristischen Signale, diese teilweise verdoppelt): 165,9, 165,6, 165,5 (3s, 2 CO); 160,2 (s, 2 C–OMe); 141,0, 140,8, 138,6, 138,2 (4d, 2 ArCH=CH); 129,5, 129,4, 128,9 (3d, 4 arom. CH); 127,7, 127,2 (2s, 2 arom. CH); 119,6, 119,1 (2d, 2 CH=CHCON); 115,9, 115,7, 114,1, 114,0 (4d, 4 arom. CH); 55,1 (q, 2 MeO); 47,7, 46,6, 45,8, 45,5, 44,0, 38,3, 37,0, 35,2, 29,1, 27,1, 25,8, 25,6, 25,2 (13t, 10 CH₂). ESI-MS: 523 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₃₀H₄₂N₄O₄·2 HCl·H₂O (613,63): C 58,72, H 7,56, N 9,13; gef.: C 59,15, H 7,48, N 9,29.

23. (E)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-enoyl-chlorid. 4-Methoxyzimtsäure (7,00 g, 39,3 mmol) in 220 ml Toluol wurde bei RT. 10 min mit 5,02 g (39,6 mmol) Oxalyl-chlorid behandelt. Nach 20 h Röhren wurde das Lsgm. i. HV. abdestilliert und der Rückstand i. HV. getrocknet: 7,32 g (95%). Gelber Feststoff. IR (KBr): 2972m, 2938m, 2843m, 2588m, 1687vs, 1623s, 1598vs, 1513vs, 1458m, 1445s, 1430m, 1416w, 1315vs, 1290m, 1254vs, 1219vs, 1192s, 1174vs, 1108m, 1029s, 975m, 945m, 936m, 862w, 826vs, 803w, 775w, 687w, 644w, 617w, 568m, 530m, 513m. ¹H-NMR: 7,80 (d, J = 15,4, ArHC=CH); 7,54 (AA'BB', 2 arom. H); 6,95 (AA'BB', 2 arom. H); 6,51 (d, J = 15,4, HC=CHCO); 3,87 (s, MeO). ¹³C-NMR: 166,1 (s, CO); 162,9 (s, C–OMe); 150,5 (d, ArCH=CH); 131,0, 130,0 (2d, 2 arom. CH); 125,8 (s, arom. C); 119,5 (d, CH=CHCOCl); 114,6, 114,3 (2d, 2 arom. CH); 55,4 (q, MeO). CI-MS: 162 (10, [M + 1 – Cl]⁺), 161 (100, [M – Cl]⁺).

REFERENCES

- [1] H. Geneste, M. Hesse, *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32, 206 und dort zit. Lit.
- [2] W. Hu, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 548.
- [3] H. Geneste, M. Hesse, *Tetrahedron* **1998**, im Druck.
- [4] F. Veznik, A. Guggisberg, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 654.
- [5] E. Zang, P. J. Sadler, *Synthesis* **1996**, 410.
- [6] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. Guilhern, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4125.
- [7] A. P. Krapcho, C. S. Kuell, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 2559.
- [8] T. Ando, J. Yamawaki, *Chem. Lett.* **1979**, 45.
- [9] T. L. Shih, J. Ruiz-Sanchez, H. Mrozik, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6015.
- [10] L. Bigler, C. F. Schnider, W. Hu, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2152.
- [11] T. G. Bonner, E. J. Bourne, S. McNally, *J. Chem. Soc.* **1960**, 29, 2929.
- [12] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289.
- [13] B. F. Tawil, A. Guggisberg, M. Hesse, *J. Photochem. Photobiol.* **1990**, 54, 105.
- [14] W. Hu, C. Werner, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 342.
- [15] H. H. Wasserman, R. P. Robinson, C. G. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1697.
- [16] N. Seiler, in 'Methods in Enzymology', Ed. H. Tabor und C. W. Tabor, Academic Press Inc., Orlando, USA, 1983, Vol. 94, S. 3.
- [17] J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 801.
- [18] C. Navarro-Ranninger, P. A. Ochoa, J. M. Pérez, V. M. González, J. R. Masaguer, C. Alonso, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, 36, 3663.
- [19] H. Rauter, R. di Domenico, E. Menta, A. Oliva, Y. Qu, N. Farrell, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3919.

Eingegangen am 26. August 1998