

## 145. Der $[M+11]^+$ -Pik in den Massenspektren von Diaminen

38. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen<sup>1)</sup>

von **Hardy Kühne**<sup>2)</sup> und **Manfred Hesse**

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

(10. V. 82)

---

### The $[M+11]^+$ -Peak in the Mass Spectra of Diamines

#### Summary

The mass spectra of di- and polyamines containing a 1,2-ethandiamine or a 1,3-propanediamine unit are quite often characterized by  $[M+11]^+$ -peaks. It is demonstrated that these peaks correspond to a fragment-ion formed by loss of  $H\cdot$  from a formaldehyde-condensation product (e. g. **15**) or by loss of  $CH_3\cdot$  from an acetaldehyde-condensation product (e. g. **16**) with the diamine. The aldehydes are usually impurities in solvents (especially methanol) used by chromatography, synthesis etc. of the diamines.

---

Eine spektroskopische Analysenmethode ist um so zuverlässiger, je besser ihre Aussagen interpretiert werden können. Durch Regeln ermöglichte Voraussagen steigern, durch unerklärte Ursachen bedingte Phänomene mindern den Wert der Methode.

Die Massenspektroskopie verfügt über eine Reihe von Regeln, die Fragmentierungen voraussagen. Die am meisten beachtete Aussage eines Massenspektrums liegt jedoch in der Angabe des Molekular-Ions. Der Chemiker ist deshalb auf Unstimmigkeiten bezüglich des Molekular-Ionenpiks besonders empfindlich. Während kleinermolekulare Verunreinigungen oft gar nicht erkannt oder von Fragment-Ionen unterschieden werden können, fallen «unerwünschte» Pike mit höherer Masse als derjenigen des Molekular-Ions sofort auf.

Höhermolekulare, substanzfremde Signale können einerseits von irgendwelchen Verunreinigungen herrühren. Vielfach handelt es sich um Weichmacher (Phthalsäureester) aus Kunststoffen, oder um Stabilisatoren, die fabrikationsmässig den Lösungsmitteln beigegeben waren. Diese Verunreinigungen können jedoch leicht erkannt werden, da ihre Spektren bekannt und tabelliert sind. Aufgrund ihrer meist ganz anderen chemischen Natur als diejenigen der gewünschten Verbindung ist ihre Abtrennung im allgemeinen einfach.

---

<sup>1)</sup> 37. Mitteilung s. [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von H. K., Universität Zürich, 1982.

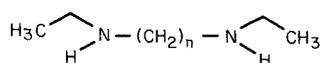
Schwieriger wird die Trennung von substanzspezifischen und damit substanz-ähnlichen Verunreinigungen. Erscheint bei einem Ester beispielsweise bei  $[M + 14]^+$  ein Pik, so dürfte dieser vom Ester des homologen Alkohols stammen. In spektroskopischen Büchern sind Hinweise auf solche charakteristische chemische Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen zu finden.

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich Massenspektren veröffentlicht, die ein Signal aufwiesen, welches um 11 Masseneinheiten über dem Molekular-Ion liegt. Das Auftreten dieses Signals scheint spezifisch für Di- und Polyamin-Spektren zu sein. Zuerst entdeckt wurde dieses Signal in den Massenspektren des Spermin-Alkaloides Orantin und dessen Derivaten [2]. In den Massenspektren einiger synthetischer Di- und Polyamin-Verbindungen, die im Zusammenhang mit Ringerweiterungen hergestellt wurden, wurden ebenfalls  $[M + 11]^+$ -Signale registriert, deren Intensität in der gleichen Grössenordnung wie diejenige der entsprechenden Molekular-Ionen liegt [3]. Ferner werden auch in den Spektren einer Reihe käuflicher Di- und Polyamin-Verbindungen derartige zusätzliche Signale gefunden. In allen Fällen ist es ohne nennenswerten Einfluss, ob die freie Base oder deren Hydrochlorid zur Messung gelangen.

Zur Abklärung dieses Phänomens wurden nähere Untersuchungen an Diaminen, insbesondere an Derivaten des 1,3-Propandiamins durchgeführt, was die folgenden Resultate ergab:

1). Das Auftreten des  $[M + 11]^+$ -Signals ist abhängig von der Anzahl der Methylengruppen zwischen den zwei Amin-N-Atomen. Im Falle der *N,N'*-Diäthylverbindungen werden die entsprechenden Ionen nur dann beobachtet, wenn zwei (1) oder drei (2) Methylengruppen die Amin-N-Atome trennen. Bei einer grösseren Anzahl Methylengruppen tritt dieses Phänomen nicht mehr auf (untersucht wurden die Ver-

Schema 1



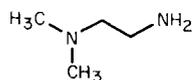
**1**  $n = 2$

**2**  $n = 3$

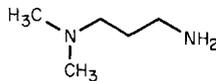
**3**  $n = 4$

**4**  $n = 7$

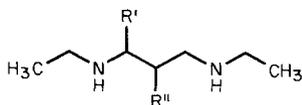
**5**  $n = 12$



**6**



**7**



**8**  $R' = CH_3, R'' = H$

**9**  $R' = H, R'' = CH_3$

**10**  $R' = H, R'' = C_6H_5$

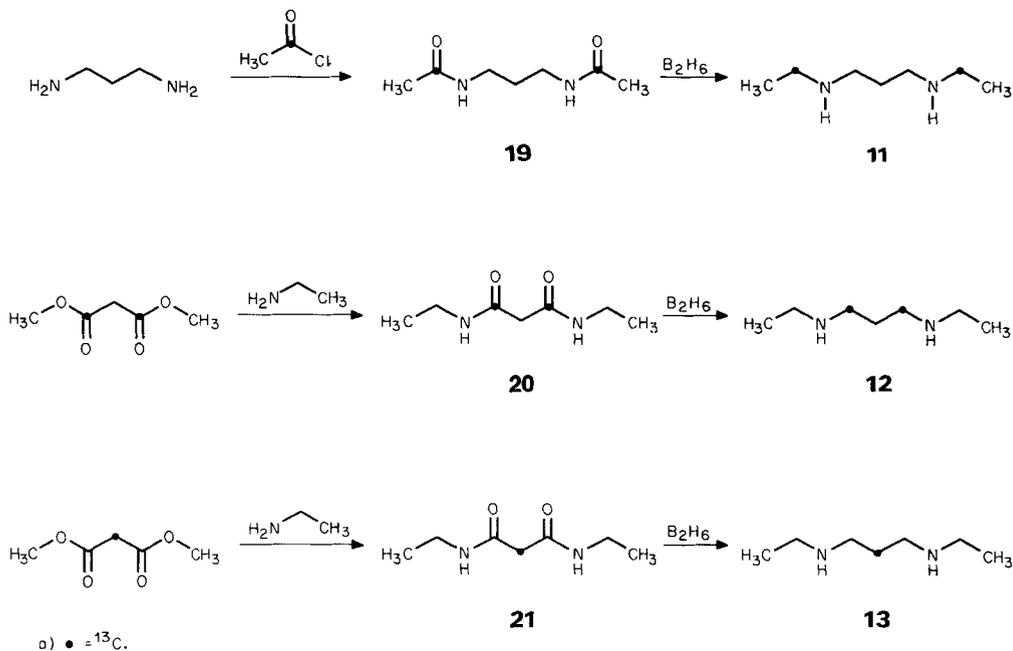
bindungen 3–5, *Schema 1*). Im Falle von 1 und 2 wurde z. B. ein  $[M+11]^+ / M^+$ -Verhältnis von 60 gefunden<sup>3)</sup>;

2) Bezüglich der Substituenten an den N-Atomen von 1,2-Äthandiamin und 1,3-Propandiamin müssen noch gewisse strukturelle Voraussetzungen erfüllt sein: Keines der N-Atome darf tertiär sein. So wurden im Massenspektrometer weder von *N,N*-Dimethyl-1,2-äthandiamin (6) noch von *N,N*-Dimethyl-1,3-propandiamin (7)  $[M+11]^+$ -Ionen gebildet. Gleiches gilt für Verbindungen, bei denen eines der N-Atome einer Amid-Funktion angehört. Hingegen verhindern Alkyl- und Arylsubstituenten an den die N-Atome trennenden Methylengruppen das Auftreten von  $[M+11]^+$ -Signalen nicht; untersucht wurden die 1-Methyl-, 2-Methyl- und 2-Phenyl-Derivate von *N,N'*-Diäthyl-1,3-propandiamin (8, 9 bzw. 10, *Schema 1*).

3) Aufgrund exakter Massenbestimmung (ausgeführt an 2 und an *N*-Butyl-*N'*-phenyl-1,3-propandiamin) entspricht das  $[M+11]^+$ -Signal  $M+C-H$ .

4) Eine entscheidende Frage für das Zustandekommen des  $[M+11]^+$ -Signals ist diejenige nach der Herkunft des zusätzlichen C-Atomes. Als C-Quelle kommt einerseits das Diamin<sup>4)</sup> selbst in Frage, andererseits ein externer Lieferant. Aus diesem Grunde wurden zunächst die <sup>13</sup>C-markierten Diamine 11, 12 und 13 synthetisiert (vgl. *Schema 2* und *Exper. Teil*). In den Massenspektren dieser drei Verbindungen ist der  $[M+11]^+$ -Pik eindeutig vorhanden und eine Dimerisierung

*Schema 2*<sup>a)</sup>



<sup>3)</sup> Die Angabe derartiger Intensitätsverhältnisse ist problematisch, da sie nicht reproduzierbar sind und je nach Substanzprobe starken Schwankungen unterliegen.

der Diamine<sup>4)</sup> kann ausgeschlossen werden. Damit fällt eine «interne» C-Quelle aus. Wird hingegen *N,N'*-Diäthyl-*N,N'*-dideuterio-1,3-propandiamin (**14**) ( $= [N,N'-^2H_2]-2$ ) massenspektrometrisch untersucht, so wird das zusätzliche Signal bei  $[M+9]^+$  gefunden, d. h. dass im entsprechenden Ion beide <sup>2</sup>H-Atome nicht enthalten sind.

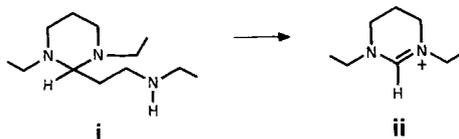
In den Gas-Chromatogrammen der Diamine, die in Massenspektren einen  $[M+11]^+$ -Pik aufweisen, wurde neben dem Hauptsignal oft ein kleines Signal bemerkt, dem gelegentlich ein weiteres, ähnlich kleines folgte. Von GC./MS.-Messungen wurden Hinweise darauf erhalten, dass die kleinen GC.-Signale von denjenigen Substanzen stammen, die im Massenspektrometer den  $[M+11]^+$ - bzw. einen  $[M+25]^+$ -Pik erzeugen. (Gelegentlich wird in den Massenspektren von Diaminen neben dem  $[M+11]^+$ -ein wesentlich intensitätsschwächerer  $[M+25]^+$ -Pik registriert.) Da eine saubere Abtrennung der kleinen Signale (je ca. 0,3%) von der Hauptschubstanz im Gas-Chromatographen nicht möglich war (Fig. 1), wurde die eindeutige Zuordnung durch Zugabe der Modellschubstanz 1,3-Diäthyl-perhydropyrimidin (**15**) und 1,3-Diäthyl-2-methyl-perhydropyrimidin (**16**), hergestellt aus *N,N'*-Diäthyl-1,3-propandiamin (**2**) und Formaldehyd bzw. Acetaldehyd, vorgenommen.

Das Massenspektrum von **15** ( $M^{+ \cdot} = m/z$  142, Fig. 2) ist durch einen intensiven  $[M-1]^+$ -Pik bei  $m/z$  141 (Basispik, 50% $\Sigma$ ) geprägt; dasjenige von **16** ( $M^{+ \cdot} = m/z$  156) zeigt hingegen als Hauptfragmentierung den Verlust von  $\cdot CH_3$ , während die Intensitäten der  $[M^{+ \cdot}]^-$  und  $[M-1]^+$ -Ionen gering sind (vgl. Fig. 3). Damit sind die Spektren von **15** und **16** sehr ähnlich. Während das Molekular-Ion ( $m/z$  130) von **2** intensitätsschwach ist (0,6% $\Sigma$ ), ist der  $[M-1]^+$ -Pik bei  $m/z$  141 von **15** sehr intensiv. Bei einem Anteil von ca. 0,3% **15** in **2** ist das Intensitätsverhältnis von  $m/z$  130 ( $M^{+ \cdot}$ ):  $m/z$  141 ( $[M+11]^+$ ) ca. 1:1. Also täuschen kleinste Verunreinigungen an **15** (bzw. **16**) eine grosse Menge davon vor.

Zur Diskussion steht nun noch die Herkunft des  $C_1$ -Bausteines (für die  $C_2$ -Einheit gilt entsprechendes), der auf einer Oxydationsstufe von +II sein muss (z. B.  $CH_2O$ ,  $CH_2Cl_2$  etc.). Es ist anzunehmen, dass käufliches Methanol (bzw. Äthanol) eine gewisse Menge Formaldehyd (bzw. Acetaldehyd) enthält und damit zu der Hauptquelle der Verunreinigung wird.

Aus *Lunaria biennis* MOENCH wurden einige Spermidin-Alkaloide isoliert, worunter sich auch die Nebenalkaloide LBX und LBZ befinden [5][6], für die die Strukturen **17** und **18** abgeleitet wurden [6][7]. Bei beiden Verbindungen liegt eine

4) Primäre und teilweise auch sekundäre Alkylamine können sich basen- oder metall-katalysiert (z. B. durch Erhitzen in Gegenwart von Raney-Nickel), unter Bildung sekundärer bzw. tertiärer Amine (Austritt von  $NH_3$  bzw. Amin) kondensieren [4]. Beim Verdampfen der Proben im Massenspektrometer sind thermische, metall-katalysierte Reaktionen denkbar. Ein möglicher Primärschritt dieser Reaktion ist die Dehydrierung des Amins zum Imin. Im Fall von *N,N'*-Diäthyl-1,3-propandiamin wäre z. B. i zu erwarten, von welchem anzunehmen ist, dass es unter Elektronenbeschuss zu ii ( $= [M+11]^+$ ) fragmentiert wird.



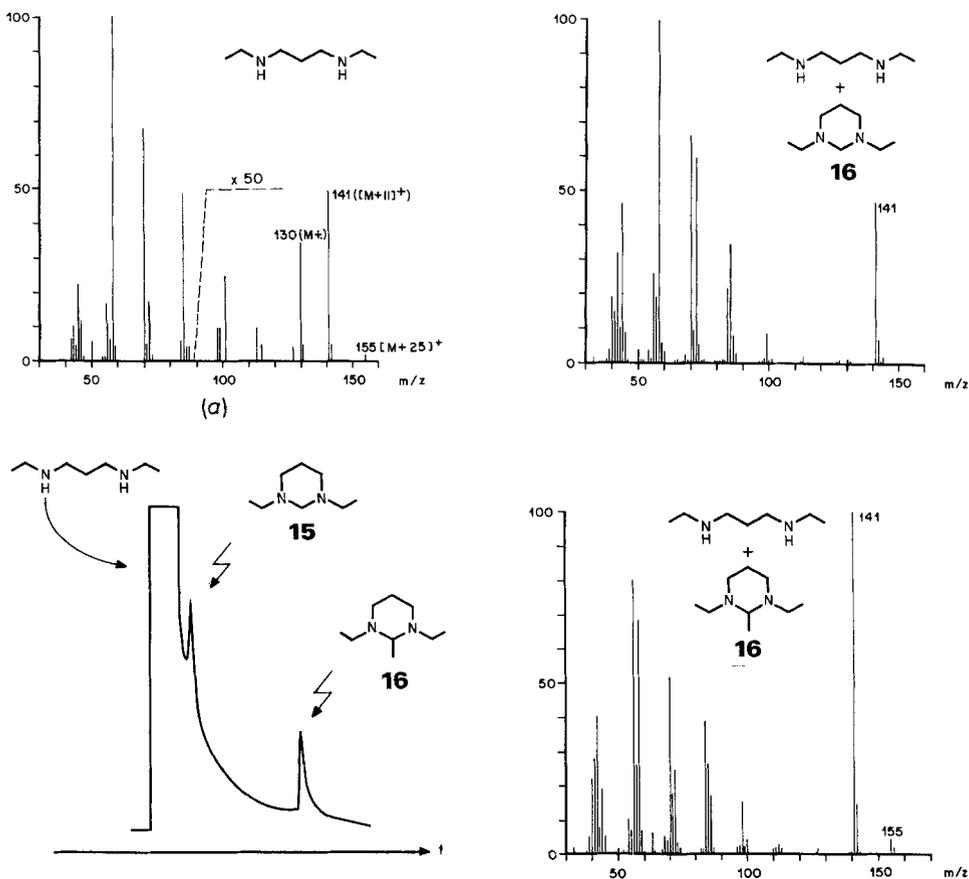


Fig. 1. GC./MS.-Analyse eine N,N'-Diäthyl-1,3-propanediamin-Präparates mit kleinen Verunreinigungen an 1,3-Diäthyl-perhydropyrimidin (**15**, ca. 0,3%) und 1,3-Diäthyl-2-methyl-perhydropyrimidin (**16**, ca. 0,3%) (Aufnahmebedingungen: GC.: SE 54 (90–120°); MS.: Varian-MAT 112S) und Massenspektrum (a) einer Substanzprobe vor der GC.-Analyse

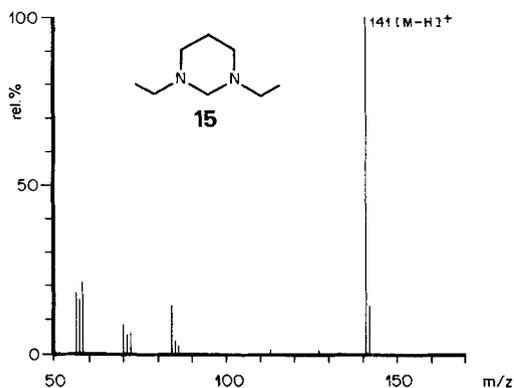


Fig. 2 Massenspektrum von 1,3-Diäthyl-perhydropyrimidin (**15**) (70 eV).

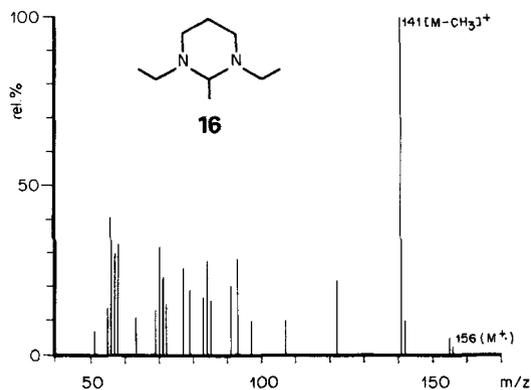
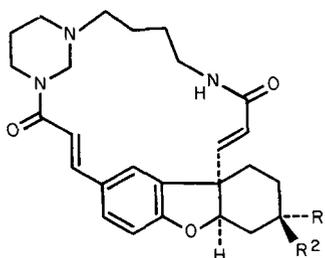


Fig. 3. Massenspektrum von 1,3-Diäthyl-2-methyl-perhydropyrimidin (**16**) (70 eV).

Perhydropyrimidin-Komponente vor. Verbindung **17** wurde durch Partialsynthese aus dem Hauptalkaloid Lunarin und Formaldehyd gewonnen [7]. Interessant ist, dass dieser zusätzliche Ring ebenso wie in den vorstehend diskutierten Beispielen unter Einbezug der 1,3-Propandiamin- und nicht der 1,4-Butandiamin-Einheit des Spermidins erfolgte. Bisher wurde das natürliche Vorkommen von **17** und **18** nicht in Frage gestellt. Aufgrund unserer Ergebnisse lässt sich ein berechtigter Zweifel daran anmelden. Es wäre denkbar, dass bei der Pflanzenextraktion mit Lösungsmitteln Formaldehyd oder ein Äquivalent eingeschleppt wurde, welche zur Bildung der erwähnten Verbindungen mit Perhydropyrimidin-Komponente aus natürlichen Alkaloiden führt. Über die Verwendung von Aldehyden als Schutzgruppen (Aminale) in der organischen Synthese, besonders von Spermidin-Derivaten, vgl. [8].



**17**  $R^1 = R^2 = O$

**18**  $R^1 = OH, R^2 = H$

Unser Dank gilt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeine Bemerkungen.** – Wenn nicht anders angegeben, gilt Folgendes: Die gas-chromatographischen (GC.) Untersuchungen wurden auf *Carlo Erba*-Geräten mit den Integratoren *Infotronics CBS-101* und *Hewlett-Packard 3390 A* durchgeführt. – Die durch Synthesen erhaltenen Verbindungen lagen als farblose Flüssigkeiten vor. Schmelzpunkte (Smp.) auf *Mettler FP 5*. – Infrarot-Spektren (IR.) in  $\text{CHCl}_3$ , Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf *VARIAN EM-390* (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) in ppm, relativ zu Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard, Kopplungen ( $J$ ) in Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren auf *VARIAN XL-100* (Spektrometerfrequenz 25,1 MHz), beschrieben sind die protonenentkoppelten Spektren. – Für die Massenspektren (MS.) wurden drei verschiedene *VARIAN*-Geräte verwendet: *MAT 112* (A) mit Gas- und Direkteinlass; *MAT 112 S* (B) mit gekoppeltem Gaschromatographen (GC., *VARIAN 3700*, Kapillarsäule *SE 54*) oder Direkteinlass; *MAT 711* (C) für hochaufgelöste Pike oder metastabile Übergänge. Ionisationsenergie: 70 eV, angegeben sind rel. Intensitäten  $\geq 5\%$  und besonders interessante Signale, ab  $m/z$  50. – Abkürzungen: br. = breit; F = Fragment-Ion; HV. = Hochvakuum (0,1–0,01 mbar); M = Molekulargewicht; Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintuplett, m = Multipllett;  $t_R$  = Retentionszeit; RV. = Rotationsverdampfer; THF = Tetrahydrofuran; V = Wasserstrahlvakuum (16–20 mbar).

**2. Herstellung der 1,2-Äthandiamin-Derivate.** – 2.1. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,2-äthandiamin* (1). 1,2-Dibromäthan (*Fluka purum*; 2 ml, 23 mmol) wurde zu Äthylamin (35 ml, 435 mmol, 70proz. in Wasser) getropft und unter Rückfluss mit aufgesetzem Gummiballon 2 Std. auf 60° erhitzt. Nachdem die Lösung im RV. bis zu einem Brei eingeeengt worden war, wurde aus 2-Propanol umkristallisiert: 1·2 HBr (2,943 g, 10,6 mmol). Smp. 227°. – MS. (1·2 HBr, A,  $\geq 3\%$ ): 116 (1,  $M^+$ ); 82 (28), 81 (9), 80 (29), 79 (9), 72 (3), 59 (5), 58 (100). Das Hydrobromid wurde wie üblich in die freie Base übergeführt und diese destilliert, Smp. 46,5–49°. –  $^1\text{H-NMR}$ : 2,74 (s, 4 H); 2,65 (qa,  $J=7$ , 2 H–C(1'), 2 H–C(1'')); 1,37 (s, 2 H–N, verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zugabe); 1,09 (t,  $J=7$ , 2  $\text{CH}_3$ ). – GC./MS. (B, 4 Signale);  $t_R$  1,63 Min. (Anteil 98%); reines 1<sup>5</sup>):  $t_R$  2,11 Min. (0,4%); 1,3-Diäthyl-1,3-diazolidin (enthält noch 1, vgl. GC./MS. in Kap. 3.1): 128 (5), 127 (34 [ $M(1)+11$ ]), 86 (5), 72 (7), 71 (13), 59 (7), 58 (100), 56 (9),  $t_R$  2,36 Min. (0,6%); 1,3-Diäthyl-2-methyl-1,3-diazolidin (enthält noch 1): 142 (2), 141 (10, [ $M(1)+25$ ]), 128 (5), 127 (47), 73 (5), 59 (5), 58 (100), 56 (6);  $t_R$  3,81 Min. (1%); 1,3-Diäthyl-2-propyl-1,3-diazolidin: 170 (2,  $M^+$ ), 128 (11), 127 (100), 112 (23), 99 (5), 98 (7), 73 (7), 71 (5), 70 (5), 58 (34), 56 (8).

2.2. *Herstellung von N,N-Dimethyl-1,2-äthandiamin* (6). (*Fluka pract.*, GC.: 90–95%). – MS. (A): 88 (6,  $M^+$ ), 71 (1), 59 (5), 58 (100), 57 (3), 56 (2).

**3. Herstellung der 1,3-Propandiamin-Derivate.** – 3.1. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,3-propandiamin* (2). 1,3-Dichlorpropan (*Fluka*, 5 ml, 52,5 mmol) wurde unter Rühren zu Äthylamin (60 ml, 750 mmol, 70proz. in Wasser) getropft. Zuerst wurde 2 Tage bei 20°, dann 6 Std. bei 60° unter Rückfluss mit aufgesetztem Gummiballon gerührt. Es wurde im RV. etwas eingeeengt, dann mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ /konz. wässriger Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Umkristallisation aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ergab 2·2 HCl (6,68 g, 33 mmol, 63%), Smp. 231–240° (verliert Glanz), 280° (verdampft). Freies Diamin wurde durch Lösen von 2·2 HCl und Zugabe von fein gemörserten KOH-Pillen erhalten. Dann wurde 2mal über eine *Vigreux*-Kolonne unter vermindertem Druck (50–100 mbar) destilliert; 2 kristallisierte in langen Nadeln aus Schmelzbereich um ca. 30°. Bereits wenige Prozent Lösungsmittel verhindern die Kristallisation (vgl. [9]). –  $^1\text{H-NMR}$ : 2,70 (t,  $J=7$ , 2 H–C(1), 2 H–C(3)); 2,65 (qa,  $J=7$ , 2 H–C(1'), 2 H–C(1'')); 1,95 (s, 2 H–N, verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zugabe); 1,69 (qi,  $J=7$ , 2 H–C(2)); 1,11 (t,  $J=7$ , 2  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 43,6 (C(1), C(3)); 42,8 (C(1'), C(1'')); 22,3 (C(2)); 10,4 (C(2'), C(2'')). – MS. (A): 155 (0,03, [ $M+25$ ]), 141 (1, [ $M+11$ ]),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2$ ), 130 (0,7,  $M^+$ ), 58 (100), 50 (6,  $F^+$ ), (vgl. Fig. 1).

Das ohne Lösungsmittelzugabe aufgenommene Gas-Chromatogramm einer kristallisierten Substanzprobe wies ausser dem Hauptsignal (2) einen Lösungsmittelpik ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) von 0,7% und einen der Substanz nachfolgenden Pik von 0,27% auf (Mittelwert aus sechs Messungen, Differenz max. 0,04%) (Vgl. Fig. 1). Durch GC./MS.-Messungen wurde das Spektrum von 2 rein erhalten. Das MS. des sogleich folgenden nicht sauber vom Fusse des Hauptsignals abtrennbaren Piks, zeigte ausser den intensiven Fragment-Ionen von 2 ( $m/z$  85, 72, 70, 58) einen verstärkten [ $M+11$ ]<sup>+</sup>-Pik, z. B. MS. (B): 142 (7), 141

<sup>5</sup>) Wenn die GC./MS.-Kopplung benützt wird, um sehr kleine Substanzmengen abzutrennen und davon Spektren zu erhalten, wird das MS. der Hauptsubstanz zu intensiv («übersteuert») und erscheint deshalb verzerrt. Demzufolge wird hier auf eine Wiedergabe verzichtet.

(47,  $[M+11]^+$ ), 99 (9), 86 (8), 85 (35), 84 (22), 73 (5), 72 (60), 71 (9), 70 (67), 59 (6), 58 (100), 57 (19), 56 (26).

Das MS. des mit grösseren  $t_R$  folgenden, meist noch kleineren GC.-Piks wies immer noch Fragment-Ionen von **2** auf (diese sind als Untergrund noch eine zeitlang im Massenspektrometer nachzuweisen). – MS. (B; s. auch Fig. 1): 156 (2), 155 (5,  $[M+25]^+$ ), 142 (15), 141 (100,  $[M+11]^+$ ), 98 (16), 86 (17), 85 (27), 84 (39), 72 (25), 71 (18), 70 (52), 68 (6), 63 (7), 59 (7), 58 (68), 57 (26), 56 (80), 55 (7), 54 (10). Vgl. dazu die Massenspektren von 1,3-Diäthyl-perhydropyrimidin (**15**, Kap. 3.15) und 1,3-Diäthyl-2-methyl-perhydropyrimidin (**16**, Kap. 3.16).

Das Feld-Ionisations-MS. des kristallisierten **2** ergab keine klare Aussage über die vorhandenen Molekular-Ionen. – MS. (C)<sup>6</sup>): 157 (5), 156 (8,  $M^+$  von **16**), 155 (4), 142 (12,  $M^+$  von **15**), 141 (22), 131 (93), 130 (100,  $M^+$  von **2**), 116 (18), 85 (19), 73 (14), 72 (10), 71 (10), 70 (7), 59 (11), 58 (13).

3.2. Herstellung von  $N,N'$ -[1',1''-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-Diäcetyl-1,3-propandiamin (**19**). [1-<sup>13</sup>C]Acetylchlorid (Merck, Sharp & Dohme, Canada, 90-Atom% <sup>13</sup>C, 1 g, 12,6 mmol) wurde unter Rühren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,6 g, 15 mmol) zu eisgekühltem 1,3-Propandiamin (Fluka puriss., über 10 cm Vigreux-Kolonnen destilliert, 468 mg, 6,3 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (12 ml) getropft und nach Beendigung der Zugabe 2 Std. auf 30° erwärmt. Die Salze wurden abgetrennt und die Lösung im RV. eingengt. Nach dem Trocknen im HV. blieben 842 mg Rückstand, der chromatographiert (Kieselgel Fluka, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 4:1) wurde: **19** (schneller wandernd, 713 mg, 4,3 mmol, 68%) und  $N$ -[1'-<sup>13</sup>C]Acetyl-1,3-propandiamin (78 mg, 0,7 mmol, 11%).

Spektroskopische Daten von **19**: IR.: 3450, 3350 br., 3000, 2940, 2865, 1660 *S* (<sup>12</sup>C=O), 1625 (<sup>13</sup>C=O), 1510. – <sup>1</sup>H-NMR.: 6,78 (br. s, 2 H-NCO); 3,26 (*d* × *qa*,  $J_1=4,2$ ,  $J_2=6,2$ ; 2 H-C(1), 2 H-C(3)); 1,98 (*d*,  $J=6,0$ , und *s* (Restsignal), 2 H<sub>3</sub>C-<sup>13</sup>CO); 1,61 (*qi* mit Feinstruktur,  $J=6,2$ , 2 H-C(2)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 170,0 (59%) und 169,9 (41%) (<sup>13</sup>C=O, 2 Konformere); 35,8 (59%) und 35,7 (41%) (C(1) und C(3), 2 Konformere); 28,5 (C(2)); 21,9 (*d*,  $J=51$  und *s* (Restsignal), 2 CH<sub>3</sub>). – MS. (B): 160 (9,  $M^+$ ), 116 (45), 115 (5), 102 (12), 101 (6), 100 (18), 88 (38), 87 (74), 86 (8), 74 (67), 73 (78), 72 (8), 61 (15), 60 (10), 58 (18), 57 (49), 56 (100).

3.3. Herstellung von  $N,N'$ -[1',1''-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-Diäthyl-1,3-propandiamin (**11**). Verbindung **19** (682 mg, 4,3 mmol) in THF (70 ml) wurde mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (hergestellt aus NaBH<sub>4</sub> (1,8 g, 47 mmol) in Diglyme (Fluka, puriss., 25 ml) und BF<sub>3</sub>-Ätherat (10 ml, 80 mmol) in Diglyme (15 ml)) reduziert. Anschliessend wurde bis zum Erhalt einer klaren Lösung unter Rückfluss erwärmt, abgekühlt, 50 ml methanolische Salzsäure zugefügt und 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel wurde der feuchte Rückstand mit Aceton versetzt, zentrifugiert und die Lösung dekantiert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Auf diese Weise wurde das bei der Reaktion aus THF entstandene 4-Chlorbutanol am besten entfernt. Nach dem Abdampfen wurde der Rückstand aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Äther umkristallisiert: **11**·2 HCl (497 mg, 2,4 mmol, 57%), Smp. 240° (verliert Glanz), 270° (verdampft). – <sup>1</sup>H-NMR. (200 MHz, D<sub>2</sub>O + Dioxan): 3,22 (br. t,  $J=7,7$ ; 2 H-C(1), 2 H-C(3), 0,2 H-C(1'') und 0,2 H-C(1'') (Restsignal); 3,20 (*d* × *qa*,  $J_1=144,3$ ,  $J_2=7,2$ ; 1,8 H-C(1') und 1,8 H-C(1'')); 2,19 (*qi*-artiges, *m*,  $J=7,9$ , 2 H-C(2)); 1,37 (*d* × *t*,  $J_1=4,6$ ,  $J_2=7,3$ , 2 H<sub>3</sub>C-<sup>13</sup>C). – <sup>13</sup>C-NMR. (D<sub>2</sub>O)<sup>7</sup>): 50,2, 48,9, 48,8, 47,4, 45,5, 44,7 (Signale einer Verunreinigung, s. u.; 0,4–1,4% Intensität vom <sup>13</sup>C-Signal von **11** bei 43,9); 43,9 (*s*, <sup>13</sup>C(1'), <sup>13</sup>C(1'') und 1,0% *d*, <sup>1</sup> $J=35,2$ , durch natürliche Markierung an C(2') und C(2'')); 23,7 (*t*, <sup>3</sup> $J=2,2$ , C(2)); 11,6 (*d*, <sup>1</sup> $J=35,2$  und *s* (Restsignal), C(2'), C(2'')). – MS. (A): 157 (0,2,  $[M+25]^+$ ), 144 (0,4), 143 (3,  $[M+11]^+$ ), 142 (0,6), 133 (0,5), 132 (2,2,  $M^+$ ), 131 (0,6), 88 (9), 87 (9), 86 (97), 85 (31), 74 (8), 73 (34), 72 (15), 71 (100), 70 (24), 60 (7), 59 (98), 58 (45), 57 (34), 56 (14), 51 (10,  $F^+$ ).

Im Gas-Chromatogramm von **11** wurde ein dieser Substanz nachfolgender Pik von etwa 5% Intensität gefunden. Durch eine GC./MS. (B)-Messung wurde diese Verunreinigung als  $N$ -[1'-<sup>13</sup>C]Äthyl- $N'$ -[1''-<sup>13</sup>C]propyl-1,3-propandiamin bestimmt. (GC./MS. (B): 146 (1,  $M^+$ ), 100 (19), 87 (10), 86 (27), 85 (18), 74 (8), 73 (49), 72 (17), 71 (100), 60 (11), 59 (83), 58 (17), 57 (18), 56 (7), 51 (14,  $F^+$ )). Das eingeseetzte, markierte Acetylchlorid (vgl. Kap. 3.2) war anscheinend durch etwa 2,5% Propionsäurechlorid verunreinigt.

3.4. Herstellung von  $N,N'$ -Diäthyl-[1,3-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-malonsäurediamid (**20**). [1,3-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-Malonsäurediäthylester (Merck, Sharp & Dohme, Canada, 90 Atom% <sup>13</sup>C; 0,5 g, 3,1 mmol) und Äthylamin (3 g, 47 mmol,

6) Die Reproduzierbarkeit der Intensitäten aus Feld-Ionisations-Massenspektren ist nicht gross; es handelt sich im angegebenen Fall um ein spezifisches Spektrum.

7) Im <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von **11** können C(1) und C(3) und in demjenigen von **12** C(1') und C(1'') nicht angegeben werden, weil sie durch die Signale der markierten <sup>13</sup>C-Atome überdeckt sind.

70proz. in Wasser) wurden im verschlossenen Kolben 6 Tage bei 20° gerührt. Dann wurde im RV. eingengt und im HV. getrocknet, Smp. 147–149°. Nach Sublimation bei 129–140° im HV.: **20** (507 mg, 3,2 mmol, 103%), Smp. 147–150°. Die zu hohe Ausbeute ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Ampulle mehr Substanz enthielt als angegeben. – IR.: 3440, 3315 br., 2980, 2935, 2875, 1660  $S$  ( $^{12}\text{C}=\text{O}$ ), 1630 ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ ), 1508. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 7,45 (br. s, 2 H-NCO); 3,47–3,10 ( $m$ , 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')), darin bei 3,16 ( $t$ ,  $J=7$ , 2 H-C(2)); 1,12 ( $t$ ,  $J=7,5$ , 2  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 167,8 ( $s$ ,  $^{13}\text{CON}$ ); 43,2 ( $t$ ,  $^1J=48,6$  und  $d$  (Restsignal), C(2)); 34,5 ( $s$ , C(1'), C(1'')); 14,5 ( $d$ ,  $^3J=0,8$ , C(2'), C(2'')). – MS. (B): 160 (8,  $M^+$ ), 131 (10), 116 (26), 115 (5), 88 (56), 87 (9), 73 (100), 72 (11), 71 (24), 70 (7), 69 (6), 60 (12), 58 (7), 57 (13).

3.5. Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,3-[1,3- $^{13}\text{C}_2$ ]-propandiamin (**12**). Verbindung **20** (441 mg, 2,8 mmol) wurde analog Kap. 3.3 mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  reduziert: **12**·2 HCl (230 mg, 1,1 mmol, 41%). –  $^1\text{H-NMR.}$  (200 MHz, TMS (extern),  $\text{D}_2\text{O}$ ): 2,24 ( $d \times t$ -ähnliches  $m$ ,  $^1J=144,6$ ; 1,8 H-C(1), 1,8 H-C(3),  $m$ , 0,2 H-C(1), 0,2 H-C(3)); 2,22 ( $d \times qa$ ,  $^2J_1=1,7$ ,  $J_2=7,1$ , 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')); 1,28–1,15 ( $m$ , 2 H-C(2)); 0,39 ( $t$ ,  $J=7,3$ , 2  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR.}$  ( $\text{D}_2\text{O} + \text{Dioxan}$ ): 43,8 ( $s$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ ,  $^{13}\text{C}(3)$ ) und 1%  $d$ ,  $^1J=35,4$ , durch natürliche Markierung an C(2)); 23,8 ( $d \times d$ ,  $^1J_1=34,0$ ,  $^1J_2=36,5$ , C(2)); 10,4 ( $t$ -artiges Signal (3:4:3),  $J=1,1$ , C(2'), C(2'')). Für die Aufspaltung des Signals von C(2) wurde hauptsächlich (81%) ein  $t$  erwartet, verursacht durch die beiden benachbarten, zu je 90%-markierten  $^{13}\text{C}$ -Atome. Durch unsymmetrische Konformationen des protonierten Diamins in Lösung ergeben sich unterschiedliche Kopplungen, obwohl die chemische Verschiebung der Kopplungspartner identisch ist. Für die Aufspaltung der Atome C(1) und C(3) durch natürlich markiertes C(2) wird nur eine Kopplung gefunden, das Mittel der beiden anderen Kopplungen. Unter veränderten Bedingungen (20proz. DCl-Lösung, 60°) nähern sich die Kopplungen einander an (35,1 und 36,0). Auch das Signal der Methylgruppen erscheint dann als  $s$ . – MS. (A, freies **12**): 143 (1,3,  $[M+11]^+$ ), 132 (2,1  $M^+$ ), 89 (5), 88 (6), 87 (56), 86 (16), 73 (20), 72 (84), 71 (44), 60 (7), 59 (100), 58 (20), 57 (16), 56 (5), 51 (9,  $F^{2+}$ ).

3.6. Herstellung von N,N'-Diäthyl-[2- $^{13}\text{C}$ ]-malonsäurediamid (**21**). [2- $^{13}\text{C}$ ]-Malonsäurediäthylester (Stohler Isotope Chemicals, USA, 90-Atom%  $^{13}\text{C}$ , 496 mg, 3,1 mmol) und 4 ml Äthylamin (50 mmol, 70proz. in Wasser) wurden im verschlossenen Kolben 6 Tage bei 20° gerührt. Nach dem Einengen im RV. wurde mit wenig kaltem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  eine gelbliche Verunreinigung herausgewaschen. Umkristallisation aus Äthanol/Äther (die vorhandene gelbliche Verunreinigung sublimierte mit dem Produkt) ergab **21** (370 mg, 2,3 mmol, 75%). – Smp. 149–150°. – IR.: 3440, 3318 br., 2995, 2978, 2932, 2875, 1672, 1518. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 7,77 (br. s, 2 H-NCO); 3,25 ( $d \times qa$ ,  $J_1=5,7$ ,  $J_2=7,4$ , 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')); 3,20 ( $d$ ,  $^1J=130,5$ ; 1,8 H-C(2) und  $s$ , 0,2 H-C(2), Restsignal); 1,13 ( $t$ ,  $J=7,4$ , 2  $\text{CH}_3$ ). – Entkopplungsexperiment: Einstrahlung 7,77  $\rightarrow$  3,25 ( $qa$ ,  $J=7,4$ ). –  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 167,8 ( $d$ ,  $^1J=48,6$  und  $s$  (Restsignal),  $\text{CON}$ ); 43,2 ( $s$  und  $d$ , 2%,  $^1J=48,6$ ,  $^{13}\text{C}(2)$ ); 34,5 ( $d$ ,  $^3J=0,9$ , C(1'), C(1'')); 14,5 ( $s$ , C(2'), C(2'')). – MS. (B): 160 (7), 159 (45,  $M^+$ ), 158 (5), 131 (15), 116 (5), 115 (76), 114 (8), 89 (5), 88 (83), 87 (14), 73 (100), 72 (69), 70 (8), 65 (6), 60 (14).

3.7. Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,3-[2- $^{13}\text{C}$ ]-propandiamin (**13**). Verbindung **21** (370 mg, 2,3 mmol) wurde analog Kap. 3.3 mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  reduziert: **13**·2 HCl (143 mg, 0,7 mmol, 30%). –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{D}_2\text{O} + \text{Dioxan}$ ): 3,16 ( $qa$ -artiges  $m$ ,  $J=7,2$ ; 2 H-C(1), 2 H-C(3), 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')); 2,13 ( $d \times qt$ -artiges  $m$ ,  $^1J=130,1$ , 1,8 H-C(2) und  $s$ , 0,2 H-C(2)); 1,32 ( $t$ ,  $J=7,3$ , 2  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR.}$  ( $\text{D}_2\text{O} + \text{Dioxan}$ ): 43,8 ( $d$ ,  $^1J=35,6$ , C(1), C(3)); 43,0 ( $d$ ,  $^3J=1,9$ , C(1'), C(1'')); 22,6 ( $s$ ,  $^{13}\text{C}(2)$  und 2,1%  $d$ ,  $J=35,6$ , durch natürliche Markierung an C(1) und C(3)); 10,4 ( $s$ , C(2'), C(2'')). – MS. (A, freies **13**): 142 (3,  $[M+11]^+$ ), 131 (2,2,  $M^+$ ), 86 (36), 85 (9), 76 (8), 73 (9), 72 (6), 71 (33), 70 (10), 59 (11), 58 (100), 57 (6), 56 (6), 55 (6), 50,5 (0,2,  $F^{2+}$ ; im MS. von **13**·2 HCl: 7%).

3.8. Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,3-propan[N,N'- $^2\text{H}_2$ ]diamin (**14**) (= [N,N'- $^2\text{H}_2$ ]-**2**). Eine kleine Menge **2** wurde in  $\text{CH}_3\text{OD}$  gelöst, eingedampft und gemessen. – MS. (A): 141 (2,2,  $[M+9]^+$ ), 132 (2,  $M^+$ ), 131 (0,4), 88 (5), 87 (21), 86 (45), 85 (21), 74 (9), 73 (12), 72 (14), 71 (79), 70 (22), 60 (12), 59 (100), 58 (39), 57 (13), 56 (9), 51 (10,  $F^{2+}$ ).

3.9. N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin (**7**). (Firma Dr. Bender & Dr. Hobein, Zürich; rein). –  $^1\text{H-NMR.}$ : 2,72 ( $t$ ,  $J=7$ , 2 H-C(3)); 2,30 ( $t$ ,  $J=7$ , 2 H-C(1)); 2,18 ( $s$ , 2  $\text{CH}_3$ ); 1,62 ( $qt$ ,  $J=7$ , 2 H-C(2)); 1,28 ( $s$ ,  $\text{NH}_2$ ). – MS. (A): 102 (3,  $M^+$ ), 86 (10), 85 (18), 72 (8), 70 (5), 58 (100), 57 (7), 56 (7). Verbindung wurde gekauft und nicht hergestellt.

3.10. Herstellung von N,N'-Diäthyl-1-methyl-1,3-propandiamin (**8**). 1,3-Dibrombutan (10,83 g, 50,1 mmol) wurde langsam zu eisgekühltem Äthylamin (80 ml, 1 mol, 70proz. in Wasser) getropft und die Mischung 24 Std. bei 20°, dann noch 8 Std. bei 40° gerührt. Im RV. wurde zur Trockne eingedampft. Die 8,6 g Rückstand waren uneinheitlich (gemäss MS. bestehend aus: **8**·2 HBr,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ·HBr und (Bis-brombutyl)äthylamin). Eine Probe dieses Salzgemisches wurde in Tetrachloräthylen suspendiert

und dann trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas durchgeblasen. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Ammoniumbromides wurde eingeengt und der Rückstand bei 100°/V. destilliert (freies Amin **8**). –  $^1\text{H-NMR}$ : 2,9–2,4 (*m*, 1 H–C(1), 2 H–C(1'), 2 H–C(1''), 2 H–C(3)); 1,70–1,45 (*m*, 2 H–C(2)); 1,40 (*s*, 2 H–N); 1,08 (*t*, *J* = 7, 3 H–C(2''), 3 H–C(2'')); 1,04 (*d*, *J* = 7,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ). – MS. (A): 155 (3,  $[\text{M}+11]^+$ ), 145 (2), 144 (2,  $\text{M}^+$ ), 101 (7), 100 (6), 99 (45), 98 (5), 86 (9), 85 (9), 84 (84), 73 (5), 72 (100), 71 (9), 70 (22), 58 (81), 57 (14), 56 (26), 55 (11).

3.11. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-2-methyl-malonsäurediamid (22)*. Methylmalonsäurediäthylester (4,35 g, 25 mmol) und Äthylamin (10 g, 160 mmol, 70proz. in Wasser) wurden 4 Tage bei 20° und 2 Std. bei 60° gerührt. Nach dem Eindampfen im RV. und Umkristallisieren aus Äthanol/Äther: **22** (4,254 g, 24,7 mmol, 98%), lange Nadeln, Smp. 150–153°. – IR. 3445, 3320 br., 2980, 2940, 2880, 1668, 1515. –  $^1\text{H-NMR}$ : 7,10 (br. *s*, 2 H–NCO); 3,43–2,97 (*m*, 2 H–C(1'), 2 H–C(1''), H–C(2)); 1,40 (*d*, *J* = 7,5;  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 1,13 (*t*, *J* = 7,5; 3 H–C(2'), 3 H–C(2'')). – MS. (A): 172 (34,  $\text{M}^+$ ), 128 (16), 114 (5), 102 (6), 101 (100), 100 (23), 87 (7), 86 (30), 83 (11), 74 (8), 73 (9), 72 (73), 58 (5), 57 (32), 56 (26), 55 (30).

3.12. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-2-methyl-1,3-propandiamin (9)*. Das Diamid **22** (748 mg, 4,3 mmol) wurde in  $\text{POCl}_3$  (10 ml) 1 Std. gerührt, dann im RV., anschliessend im HV. das überschüssige  $\text{POCl}_3$  abgezogen. Nach Lösen des entstandenen Produktes in 20 ml *Diglyme* wurden im Eisbad unter starkem Rühren 2,5 g  $\text{NaBH}_4$  zugefügt und 12 Std. bei 20° gerührt. Nach Hydrolyse und Ansäuern mit 2N HCl wurde *Diglyme* im RV. abgedampft. Die basisch gestellte wässrige Phase wurde mit Äther und  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, der Extrakt getrocknet, eingeengt und der Rückstand bei 110°/V. destilliert: **9** (89 mg, 0,6 mmol, 14%). –  $^1\text{H-NMR}$ : 2,62 (*qa*, *J* = 7, 2 H–C(1'), 2 H–C(1'')); 2,53 (*d*, *J* = 7, 2 H–C(1), 2 H–C(3)); 1,82 (*m*, *J* = 7, H–C(2)); 1,72 (*s*, 2 H–N, verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zugabe); 1,09 (*t*, *J* = 7, 3 H–C(2'), 3 H–C(2'')); 0,92 (*d*, *J* = 7,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ). – MS. (B): 155 (1,6,  $[\text{M}+11]^+$ ), 144 (2,7,  $\text{M}^+$ ), 124 (5), 100 (6), 99 (52), 98 (12), 86 (21), 85 (13), 84 (97), 72 (16), 71 (11), 70 (30), 59 (12), 58 (100), 57 (17), 56 (32), 55 (11), 54 (5).

3.13. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-2-phenyl-malonsäurediamid (23)*. Phenylmalonsäurediäthylester (2,36 g, 10 mmol) wurde mit Äthylamin (10 ml, 124 mmol, 70proz. in Wasser) 24 Std. gerührt. Nach Einengen des entstandenen Schlammes wurde aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  umkristallisiert: **23** (1,95 g, 8,3 mmol, 83%), Smp. 157–158°. – IR. 3440, 3320, 2980, 1675, 1515. –  $^1\text{H-NMR}$ : 7,7–7,2 (*m*, 2 H–NCO, 5 arom. H); 4,40 (*s*, H–C(2)); 3,24 (*d* × *qa*,  $J_1 = 5,7$ ,  $J_2 = 7$ , 4 H–C(1')), 1,07 (*t*, *J* = 7, 3 H–C(2'), 3 H–C(2'')). – MS. (B): 234 (0,  $\text{M}^+$ ), 164 (15), 163 (100), 134 (7), 119 (8), 118 (40), 106 (6), 105 (17), 104 (13), 93 (5), 92 (51), 91 (41), 90 (27), 89 (16), 79 (8), 77 (8), 72 (27), 65 (11), 63 (8), 57 (8), 55 (5), 51 (6).

3.14. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-2-phenyl-1,3-propandiamin (10)*. Verbindung **23** (1,262 g, 5,4 mmol) und  $\text{POCl}_3$  (12 ml) wurden 14 Std. bei 20° gerührt, dann im RV., anschliessend im HV. vom überschüssigen Reagens befreit. Danach wurde  $\text{NaBH}_4$  (3 g) bei 0° unter Rühren zugegeben und noch 7 Std. bei 20° gerührt. Nach Hydrolyse mit 3N HCl wurde basisch gestellt, mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Destillation (80–100°/HV.): 120 mg. Aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ - und Massen-Spektren handelt es sich bei der nicht acetylierbaren Verbindung um 1,3-Diäthyl-5-phenyl-2-bora-perhydropyrimidin, das mit abs. methanolischer HCl-Lösung 5 Std. bei 60° gehalten und dann im RV. eingedampft wurde. Um ebenfalls vorhandene Borsäure zu entfernen, wurde der Niederschlag in Wasser aufgenommen und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die organische Phase ergab nach üblicher Aufarbeitung und Destillation bei 130°/80 mbar **10** (85 mg, 0,4 mmol, 7%). –  $^1\text{H-NMR}$ : 7,3–7,2 (*m*, 5 arom. H); 3,41 (*m*, H–C(2)); 3,15–2,75 (*m*, 2 H–C(1), 2 H–C(3)); 2,60 (*qa*, *J* = 7,2; 2 H–C(1'), 2 H–C(1'')); 1,40 (*s*, 2 H–N); 1,00 (*t*, *J* = 7,2, 2  $\text{CH}_3$ ). – MS. (A): 217 (5,  $[\text{M}+11]^+$ ), 206 (3,  $\text{M}^+$ ), 161 (25), 160 (7), 150 (17), 149 (100;  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ ), 148 (12), 147 (5), 146 (6), 132 (11), 119 (6), 118 (7), 117 (7), 106 (6), 105 (31), 104 (72), 103 (9), 91 (13), 84 (6), 78 (6), 77 (6), 72 (42), 70 (17), 59 (10), 58 (55), 56 (9).

Durch Acetylierung von **10** (20 mg, 0,1 mmol) gemäss Kap. 4.1 wurde nach Destillation bei 120°/HV. N,N'-Diacetyl-N,N'-diäthyl-2-phenyl-1,3-propandiamin (20 mg, 0,07 mmol, 71%) erhalten. – IR. 2995, 2935, 2870, 1630, 1482, 1455. –  $^1\text{H-NMR}$ : 7,25 (*s*, 5 arom. H); 4,03 (*d* × *d*,  $J_1 = 12,5$ ,  $J_2 = 6,5$ , H–C(2)); 3,6–2,6 (*m*, 8 H); 2,03 (*ca.* 80%) und 1,78 (*ca.* 20%) (2 *s*, 2 Konformere,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}$ ); 1,06 (*ca.* 20%) und 0,98 (*ca.* 80%) (2 *t*, *J* = 7, 2  $\text{CH}_3$ ). – MS. (A): 290 (5,  $\text{M}^+$ ), 247 (10), 203 (11), 191 (8), 190 (25), 160 (5), 148 (15), 105 (5), 104 (28), 101 (8), 100 (55), 72 (19), 58 (100).

3.15. *Herstellung von 1,3-Diäthyl-perhydropyrimidin (15)*. Verbindung **2** (151 mg) wurde mit Formaldehyd (13 ml) (38proz. in Wasser) und Essigsäure (4 ml) 1 Std. bei 20° gerührt. Dann wurde mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung basisch gestellt, mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, das Lösungsmittel im RV. abgezogen und der Rückstand destilliert. –  $^1\text{H-NMR}$ : 3,11 (*s*, 2 H–C(2)); 2,48 (*t*, *J* = 5,4, 2 H–C(4), 2 H–C(6)); 2,42 (*qa*, *J* = 7,2 2 H–C(1'), 2 H–C(1'')); 1,69 (*qi*, *J* = 5,4, 2 H–C(5)); 1,08 (*t*, *J* = 7,2, 2  $\text{CH}_3$ ). – MS. (A): *s.* *Figur 2*.

3.16. *Herstellung von 1,3-Diäthyl-2-methyl-perhydropyrimidin (16)*. Verbindung **2** (236 mg) und Acetaldehyd (0,2 ml) in THF wurden eisgekühlt zusammengegeben und nach 1 Std. destilliert. – MS. (A): s. *Figur 3*.

4. *Herstellung weiterer Diamin-Derivate*. – 4.1. *Herstellung von N,N'-Diacetyl-1,4-butandiamin (24)*. 1,4-Butandiamin (*Fluka*, 780 mg, 8,9 mmol) wurde mit einem Überschuss Acetanhydrid/Pyridin 1:1 15 Std. bei 20° stehen gelassen, anschliessend im RV. eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: **24** (971 mg, 5,7 mmol, 64%). Smp. 138°. – IR.: 3455, 3320 br., 3000, 2940, 2860, 1668, 1515. – <sup>1</sup>H-NMR.: 6,25 (br. s, 2 H-NCO); 3,4–3,1 (*qa*-artiges m, 2 H-C(1), 2 H-C(4)); 1,98 (s, 2 H<sub>3</sub>C-CO); 1,65–1,40 (*qi*-artiges m, 2 H-C(2), 2 H-C(3)). – MS. (C): 173 (5), 172 (10, M<sup>+</sup>), 129 (55), 115 (5), 113 (18), 112 (100), 101 (17), 100 (51), 98 (7), 87 (55), 86 (40), 85 (6), 73 (70), 72 (97), 71 (7), 70 (97), 60 (15), 59 (6), 58 (40), 57 (5), 56 (9), 55 (9).

4.2. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,4-butandiamin (3)*. Verbindung **24** (860 mg, 5 mmol) wurde in Äther mit einem Überschuss an LiAlH<sub>4</sub> und etwas AlCl<sub>3</sub> 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, anschliessend wie üblich mit *Seignettesalz-Lösung* aufgearbeitet. Die Destillation i. V. bei 110° lieferte **3** (94 mg, 0,7 mmol, 13%). – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,64 (*qa*, J=7,3, 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')); 2,60 (*t*, J=7, 2 H-C(1), 2 H-C(4)); 1,65–1,40 (*qi*-artiges m, 2 H-C(2), 2 H-C(3)); darin bei 1,52 (s, 2 H-N, verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zugabe); 1,10 (*t*, J=7,3, 2 CH<sub>3</sub>). – MS. (C): 144 (1, M<sup>+</sup>), 115 (7), 101 (19), 100 (8), 98 (24), 97 (8), 87 (5), 85 (5), 84 (16), 82 (9), 80 (5), 72 (7), 71 (18), 70 (17), 68 (7), 59 (5), 58 (100), 57 (7), 56 (21), 55 (7).

4.3. *Herstellung von N,N'-Diacetyl-1,7-heptandiamin (25)*. 1,7-Heptandiamin (*Fluka*, 1,35 g, 10,4 mmol) wurden analog *Kap. 4.1* acetyliert und umkristallisiert: **25** (670 mg, 3,1 mmol, 30%). Smp. (Aceton): 121–122°. – IR.: 3450, 3340, 2980, 2930, 2855, 1665, 1510; in KBr: 3280, 3090, 2918, 2845, 1640, 1565. – <sup>1</sup>H-NMR.: 6,1–5,7 (br. s, 2 H-NCO); 3,21 (*d* × *t*, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=6,5, 2 H-C(1), 2 H-C(7)); 1,96 (s, 2 CH<sub>3</sub>CO); 1,70–1,20 (m, 10 H). – MS. (B): 214 (8, M<sup>+</sup>), 171 (11), 154 (10), 143 (12), 142 (68), 129 (22), 128 (40), 115 (9), 114 (33), 112 (24), 101 (19), 100 (52), 87 (43), 86 (73), 83 (5), 73 (74), 72 (100), 70 (50), 69 (70), 67 (6), 60 (53), 58 (17), 57 (5), 56 (21), 55 (28), 54 (5).

4.4. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,7-heptandiamin (4)*. Verbindung **25** (470 mg, 2,2 mmol) wurde analog *Kap. 4.2* mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> zu **4** (328 mg, 1,8 mmol, 80%) reduziert. Smp. (nach Destillation) 46°. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,65 (*qa*, J=7, 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')); 2,61 (*t*, J=7, 2 H-C(1), 2 H-C(7)); 1,80 (s, 2 H-N); 1,70–1,25 (m, 10 H); 1,11 (*t*, J=7, 2 CH<sub>3</sub>). – MS. (B): 186 (1,4, M<sup>+</sup>), 157 (3), 142 (4), 129 (8), 112 (10), 111 (5), 100 (5), 97 (9), 95 (7), 85 (11), 84 (9), 83 (11), 81 (8), 72 (8), 71 (20), 70 (9), 69 (17), 67 (8), 59 (8), 58 (100), 57 (35), 56 (16), 55 (32).

4.5. *Herstellung von N,N'-Diacetyl-1,12-dodecandiamin (26)*. 1,12-Dodecandiamin (*Fluka*, 2 g, 10 mmol) wurde analog *Kap. 4.1* zu **26** (2,74 g, 9,7 mmol, 97%) acetyliert, Smp. 134°. – IR.: 3450, 3320 br., 2980, 2925, 2855, 1667, 1512; in KBr: 3310, 3060, 2925, 2880, 2850, 1630, 1535. – <sup>1</sup>H-NMR.: 5,70–5,30 (br. s, 2 H-N); 3,21 (*d* × *t*, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=6, 2 H-C(1), 2 H-C(12)); 1,96 (s, 2 CH<sub>3</sub>CO); 1,60–1,15 (m, 20 H). – MS. (B): 285 (7), 284 (28, M<sup>+</sup>), 242 (6), 241 (36), 213 (11), 212 (57), 199 (18), 198 (29), 185 (10), 184 (27), 182 (11), 171 (11), 170 (33), 157 (13), 156 (31), 143 (12), 142 (33), 129 (15), 128 (39), 115 (13), 114 (47), 101 (23), 100 (40), 97 (7), 95 (5), 87 (36), 86 (56), 83 (11), 81 (6), 74 (5), 73 (100), 72 (99), 70 (60), 69 (21), 67 (9), 60 (60), 58 (13), 57 (10), 56 (23), 55 (47), 54 (5).

4.6. *Herstellung von N,N'-Diäthyl-1,12-dodecandiamin (5)*. Verbindung **26** (1,42 g, 5 mmol) wurde analog *Kap. 4.2* mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> zu **5** (826 mg, 3,2 mmol, 64%) reduziert, welches nach Destillation bei 150°/HV. in kleinen Nadeln auskristallisierte, Smp. 43–45°. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,64 (*qa*, J=7, 2 H-C(1'), 2 H-C(1'')); 2,60 (*t*, J=7, 2 H-C(1), 2 H-C(12)); 1,60–1,22 (m, 20 H), darin bei 1,56 (s, 2 H-N); 1,11 (*t*, J=7, 2 CH<sub>3</sub>). – MS. (B, rel. Intens. ≥ 3%): 256 (3, M<sup>+</sup>), 241 (4), 228 (3), 227 (17), 199 (4), 170 (3), 86 (3), 84 (3), 72 (6), 59 (6), 58 (100), 56 (4), 55 (6).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Kühne & M. Hesse*, *Mass Spectrometry Reviews* *1*, 15 (1982).
- [2] *P. Dätwyler, H. Bosshardt, S. Johné & M. Hesse*, *Helv. Chim. Acta* *62*, 2712 (1979); *H. Bosshardt*, Dissertation Universität Zürich 1976.
- [3] *A. Guggisberg, U. Kramer, Chr. Heidelberger, R. Charubala, E. Stephanou, M. Hesse & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* *61*, 1050 (1978); *U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse & H. Schmid*, *ibid.* *61*, 1342 (1978); *U. Kramer, H. Schmid, A. Guggisberg & M. Hesse*, *ibid.* *62*, 811 (1979); *Chr. Jenny & M. Hesse*, *ibid.* *64*, 1807 (1981).
- [4] *C. F. Winans & H. Adkins*, *J. Am. Chem. Soc.* *54*, 306 (1932); *K. Kindler & D. Matthies*, *Chem. Ber.* *95*, 1992 (1962); *R. Baltzly & S. W. Blackman*, *J. Org. Chem.* *28*, 1158 (1963); *H. G. Richey & W. F. Erickson*, *Tetrahedron Lett.* *1972*, 2807; *J. A. Ballantine, H. Purnell, M. Rayanakorn, J. M. Thomas & K. J. Williams*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* *1981*, 9.
- [5] *C. Poupat, B. Rodriguez, H.-P. Husson, P. Potier & M.-M. Janot*, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C* *269*, 335 (1969) und darin zitierte Arbeiten.
- [6] *C. Poupat, H.-P. Husson, B. Rodriguez, A. Husson, P. Potier & M.-M. Janot*, *Tetrahedron* *28*, 3087 (1972).
- [7] *R. W. Doskotch, E. H. Fairchild & W. Kubelka*, *Experientia* *28*, 383 (1972).
- [8] *G. Lob*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* *55*, 859 (1936); *D. H. Clemens & W. D. Emmons*, *J. Org. Chem.* *26*, 949 (1961); *A. J. Birch & K. P. Dastur*, *Aust. J. Chem.* *26*, 1363 (1973); *J. S. McManis & B. Ganem*, *J. Org. Chem.* *45*, 2041 (1980); *K. Chantrapomma, J. S. McManis & B. Ganem*, *Tetrahedron Lett.* *1980*, 2475, 2605; *K. Chantrapomma & B. Ganem*, *Tetrahedron Lett.* *1981*, 23; *M. F. Balandrin & A. D. Kinghorn*, *J. Nat. Prod.* *44*, 619 (1981).
- [9] *W. L. C. Veer*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* *57*, 989 (1938).