

4 Chemisch-experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

Schmelzpunkt-Bestimmung

Lindström-Gerät (unkorrigiert)

Elementaranalysen

Elementar Vario EL

IR-Spektren

Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording IR-Spectrophotometer

ATI Mattson Genesis Serie FTIR

¹H-NMR-Spektren

Bruker AC 300 und Bruker Avance/DPX 400 in den angegebenen Lösungsmitteln. Die chemische Verschiebung wird in ppm nach der δ_{TMS} -Skala angegeben. Der Austausch der aziden Protonen erfolgte mit D₂O oder durch das Lösungsmittel.

Massenspektren

EI-MS: CH-7A-Varian MAT (70eV), in Klammern die Verdampfungstemperatur.

Kratos MS 25 RF (80eV), in Klammern die Verdampfungstemperatur.

FAB-MS: CH-5-DF-MAT-Varian in den angegebenen Lösungsmitteln (Reaktandgas Xenon)

Dünnschichtchromatographie

Kieselgelfolien Alugram[®] SIL G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel), Schichtdicke 0.25 mm.

Säulenchromatographie

Kieselgel 63-200 μm (Fa. Merck)

In Tabelle 47 sind die verwendeten Abkürzungen und Symbole in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet.

Tab. 47: Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
δ	chemische Verschiebung
ν	Wellenzahl
a	axial
br. s	breites Singulett
Cyhex	Cyclohexyl
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
dt	Dublett eines Triplets
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	äquatorial
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
FAB	Fast-Atom-Bombardment (MS)
Imi	Imidazol(yl)
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
MDP	3,4-Methylenedioxyphenyl
Morph	Morpholin(yl)
m/z	Ionenmasse/Ionenladung
Ph	Phenyl
Pipera	Piperazin(yl)
Piperi	Piperidin(yl)
ppm	parts per million
Pyri	Pyridin(yl)
Pyrr	Pyrrolidin(yl)
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplet
td	Triplet eines Dubletts
tt	Triplet eines Triplets

4.2 Synthesevorschriften und analytische Daten

4.2.1 6-Chlor-phenylmethyl-purin-2-amine

Arbeitsvorschrift (modifiziert nach Montgomery et al.^[38,39], Kelley et al.^[40] und Langli et al.^[41]):

2.5 g (15 mmol) 6-Chlor-(9H)-purin-2-amin (**1**) (kommerziell erhältlich), 1.9 g (15 mmol) Phenylmethylchlorid und 2.5 g wasserfreies K_2CO_3 werden mit 30 mL wasserfreiem DMF versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Suspension wird auf ca. 250 mL Eiswasser gegossen. Nach ca. 1 h wird der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Bei ungenügender Ausbeute wird das Filtrat viermal mit 30 mL Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 30 mL 0.1 N NaOH und viermal mit 30 mL Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Der resultierende Feststoff ist ein Gemisch aus **2a** und **2b**. Er wird über Kieselgel (\varnothing 7.2 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 500 g : 4 g) mit Methylenchlorid/Ethanol 9.5 : 0.5 eluiert. Nach Erhalt der ersten Substanz wird die Elution mit Methylenchlorid/Ethanol 9 : 1 fortgesetzt. Die Substanz mit dem Rf von 0.8 ist **2a**. Die Substanz mit dem Rf von 0.6 ist **2b**.

6-Chlor-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2-amin (2a)

Kristalle, Schmp. 210 °C (Lit.: 212 °C^[38]; 211-213^[41]; 204 °C^[42]), Ausb.: 2.9 g (75 %). - $C_{12}H_{10}ClN_5$ (259.8) Ber. C 55.5 H 3.88 N 27.0 Gef. C 55.6 H 3.85 N 26.8. - **IR** (KBr) ν = 3493 cm^{-1} ; 3302; 3184; 3079; 1767; 1629; 1586; 1516; 1464; 1409; 1356; 1283; 1220; 1171; 1139; 1081; 1025; 1000; 918; 782; 735; 696; 647. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO): δ (ppm) = 5.29 (s, 2H, CH_2Ph), 6.93 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.25-7.37 (m, 5H, Ph), 8.23 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 20°C): m/z (%) = 259 (53) [$M^{+\bullet}$], 91 (100) [$C_7H_7^+$], 65 (18) [$C_5H_5^+$].

6-Chlor-7-phenylmethyl-(7H)-purin-2-amin (**2b**)

Hellgelbe Kristalle, Schmp. > 300 °C (Lit.: > 260 °C [38,41,42]), Ausb.: 0.6 g (15 %). - $C_{12}H_{10}ClN_5$ (259.8) Ber. C 55.5 H 3.88 N 27.0 Gef. C 55.6 H 3.87 N 27.1. - **IR** (KBr) ν = 3395 cm^{-1} ; 3312; 3177; 3073; 1856; 1636; 1619; 1547; 1502; 1454; 1440; 1387; 1363; 1303; 1230; 1190; 1075; 1025; 966; 932; 837; 789; 715; 690; 628. - **1H -NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 5.56 (s, 2H, CH_2Ph), 6.64 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.13-7.15 („d“, $J = 7.4$ Hz, 2H, PhH-2,6), 7.27-7.37 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.55 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 120°C): m/z (%) = 259 (32) [M^{+}], 91 (100) [$C_7H_7^+$], 65 (12) [$C_5H_5^+$].

4.2.2 Purin-2,6-diamine

Allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A (modifiziert nach Kelley et al.^[47])

Es werden 2 mmol **2a** mit 6-10 mmol des entsprechendenamins in 30 mL Ethanol bei 60 °C gelöst. Nach 12 h wird der Verlauf der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie Methylchlorid/Ethanol 9:1 überprüft. Ist noch Edukt vorhanden, wird die Reaktion bis zur vollständigen Umsetzung täglich dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das meistens gelbe Öl wird mit 30 mL Wasser versetzt und mindestens einen Tag im Kühlschrank aufbewahrt. Bilden sich Kristalle werden diese abgesaugt und evtl. umkristallisiert.

Ölt die Substanz aus, wird mit Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in wenig warmen Ethanol gelöst und mit Wasser versetzt, bis eine leichte Trübung sichtbar wird. Zur besseren Kristallisation stellt man das Gemisch mindestens einen Tag in den Kühlschrank. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und wenn nötig umkristallisiert.

Ölt die Substanz erneut aus, wird mit Methylchlorid extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird die Substanz über Kieselgel chromatographiert.

Methode B

Zu 2 mmol **2b** werden 4 mL des entsprechenden Amins gegeben und 3 h bei 100 °C gerührt. Nach spätestens 1 h ist die Substanz vollständig gelöst. Der Verlauf der Reaktion kann mittels Dünnschichtchromatographie Methylenchlorid/Ethanol 9:1 beobachtet werden. Anschließend gibt man auf das abgekühlte Öl 30 mL Wasser und stellt es in den Kühlschrank. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Ethanol/Wasser umkristallisiert.

4.2.2.1 Purin-2,6-diamine mit basischem Zentrum in der N⁶-Aminoseitenkette

4.2.2.1.1 N⁶-Alkylaminoalkylpurin-2,6-diamine

*N*⁶-[2-(Dimethylamino)ethyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**6a**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.6 g (6.82 mmol) 2-(Dimethylamino)ethylamin (**Methode A**), 24h. Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 153 °C, Ausb.: 0.4 g (67 %). - C₁₆H₂₁N₇ (311.4) Ber. C 61.7 H 6.80 N 31.5 Gef. C 61.7 H 6.89 N 31.5. - **IR** (KBr) ν = 3383 cm⁻¹; 3319; 3204; 2944; 1640; 1612; 1494; 1458; 1397; 1343; 1250; 788; 706; 645. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.18 (s, 6H, 2xCH₃), 2.42-2.45 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂), 3.43 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.85 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 6.86 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 140°C): *m/z* (%) = 311 (1) [M⁺], 240 (29) [M⁺-CH₂=CHN(CH₃)₂], 91 (29) [C₇H₇⁺], 58 (100) [CH₂=N(CH₃)₂⁺], 28 (16).

*N*⁶-[2-(Diethylamino)ethyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**6b**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.8 g (6.9 mmol) 2-(Diethylamino)ethylamin (**Methode A**), 48 h. Hellgelbe Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 131 °C, Ausb.: 0.6 g (92 %). - C₁₈H₂₅N₇ (339.4) Ber. C 63.7 H 7.42 N 28.9 Gef. C 63.3 H 7.36 N 28.8. - **IR** (KBr) ν = 3402 cm⁻¹; 3334; 3280; 3216; 2972; 2817; 1639; 1612; 1538; 1490; 1454; 1396; 1375; 1320; 1263; 1175; 1080; 985; 787; 703; 630. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 0.95-0.98 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 2.57-2.61 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 3.46 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂), 5.19 (s, 2H,

CH_2Ph), 5.80 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 6.83 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - ^1H-NMR / 400 MHz (CF_3COOD) δ (ppm) = 1.49-1.52 (t, $J = 7.3Hz$, 6H, $2xCH_3$), 3.46-3.58 (m, 4H, $2xCH_2CH_3$), 3.69-3.72 (t, $J = 6.2 Hz$, 2H, $CH_2N(CH_2CH_3)_2$), 4.29-4.32 (t, $J = 6.2 Hz$, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.60 (s, 2H, CH_2Ph), 7.43 (m, 2H, PhH-2,6), 7.53-7.56 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.72 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, $140^\circ C$): m/z (%) = 339 (1) [$M^{+\bullet}$], 240 (17) [$M^{+\bullet}-CH_2=CHN(CH_2CH_3)_2$], 99 (25), 91 (14) [$C_7H_7^+$], 86 (100) [$CH_2=N(CH_2CH_3)_2^+$].

*N*⁶-[3-(Methylamino)propyl]-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2,6-diamin Semihydrat (**6c**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.5 g (6.76 mmol) 3-(Methylamino)propylamin (**Methode A**), 12h. Hellgelbe Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 8 : 2), Schmp. $70^\circ C$, Ausb.: 0.2 g (33 %). - $C_{16}H_{22}N_7O_{0.5}$ (320.4) Ber. C 60.2 H 6.92 N 30.5 Gef. C 60.6 H 6.84 N 30.1. - **IR** (KBr) $\nu = 3407\text{ cm}^{-1}$; 1579; 1494; 1454; 1403; 786; 722; 643. - ^1H-NMR / 300 MHz ($[D_6]$ DMSO, $80^\circ C$) δ (ppm) = 1.66-1.75 (tt, $J = 6.8 Hz$, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.55-2.61 (m, 2H, CH_2NHCH_3), 3.31 (s, 3H, CH_3), 3.95-4.00 (t, $J = 7.0 Hz$, $NHCH_2CH_2CH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.52 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.24-7.34 (m, 5H, Ph), 7.71 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, $80^\circ C$): m/z (%) = 311 (32) [$M^{+\bullet}$], 281 (40) [$M^{+\bullet}-NHCH_3$], 268 (30) [$M^{+\bullet}-CH_2NHCH_3+H$], 267 (28) [$M^{+\bullet}-CH_2NHCH_3$], 254 (46) [$M^{+\bullet}-\bullet CH_2CH_2NHCH_3+H$], 239 (22) [$M^{+\bullet}-CH_2=CHCH_2NHCH_3-H$], 91 (100) [$C_7H_7^+$], 44 (28) [$CH_2=NHCH_3^+$].

*N*⁶-[3-(Dimethylamino)propyl]-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2,6-diamin (**6d**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.7 g (6.86 mmol) 3-(Dimethylamino)propylamin (**Methode A**), 24h. Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. $187^\circ C$, Ausb.: 0.6 g (96 %). - $C_{17}H_{23}N_7$ (325.4) Ber. C 62.8 H 7.12 N 30.1 Gef. C 62.5 H 7.18 N 30.1. - **IR** (KBr) $\nu = 3876\text{ cm}^{-1}$; 3329; 3272; 3204; 2944; 2788; 1647; 1615; 1538; 1495; 1459; 1396; 1341; 1262; 1220; 1152; 1108; 789; 708; 646. - ^1H-NMR / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.67-1.71 (tt, $J = 7.0 Hz$, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.12 (s, 6H, $2xCH_3$), 2.24-2.27 (t, $J = 7.0 Hz$, 2H, $CH_2N(CH_3)_2$), 3.37-3.53 (br. s, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.80 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph

und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 160°C): m/z (%) = 325 (51) [M⁺•], 267 (53) [M⁺•-CH₂N(CH₃)₂], 254 (74) [M⁺••CH₂CH₂N(CH₃)₂+H], 240 (21) [M⁺•-CH₂=CHCH₂N(CH₃)₂], 226 (22), 163 (38), 134 (18), 91 (80) [C₇H₇⁺], 85 (18), 58 (100) [CH₂=N(CH₃)₂⁺].

*N*⁶-[3-(Diethylamino)propyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**6e**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.9 g (6.92 mmol) 3-(Diethylamino)propylamin (**Methode A**), 24h. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 130 °C, Ausb.: 0.6 g (89 %). - C₁₉H₂₇N₇ (353.5) Ber. C 64.6 H 7.70 N 27.7 Gef. C 64.4 H 7.54 N 27.5. - **IR** (KBr) ν = 3384 cm⁻¹; 3327; 3270; 3204; 2964; 2938; 2815; 1644; 1610; 1536; 1494; 1458; 1396; 1341; 1283; 1246; 1216; 1147; 1105; 788; 707; 646. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆]DMSO) δ (ppm) = 0.93-0.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 1.64-1.71 (tt, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.45 (m, 6H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 3.43 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.82 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 100 °C): m/z (%) = 353 (12) [M⁺•], 324 (13) [M⁺•-CH₂CH₃], 267 (23) [M⁺•-CH₂N(CH₂CH₃)₂], 254 (24) [M⁺••CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂+H], 241 (18) [M⁺•-CH₂=CHCH₂N(CH₂CH₃)₂+H], 91 (53) [C₇H₇⁺], 86 (100) [CH₂=N(CH₂CH₃)₂⁺], 72 (19) [N(CH₂CH₃)₂⁺], 58 (12) [CH₂=NHCH₂CH₃⁺], 30 (16) [CH₂=NH₂⁺].

*N*⁶-[3-(Diethylamino)propyl]-7-phenylmethyl-(7*H*)-purin-2,6-diamin (**6f**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 3-(Diethylamino)propylamin (**Methode B**). Kristalle, Schmp. 162 °C, Ausb.: 0.3 g (44 %). - C₁₉H₂₇N₇ (353.5) Ber. C 64.6 H 7.70 N 27.7 Gef. C 64.4 H 7.78 N 27.3. - **IR** (KBr) ν = 3429 cm⁻¹; 3285; 2970; 2811; 1637; 1605; 1571; 1475; 1389; 1291; 1234; 1207; 1189; 1166; 1069; 1030; 860; 792; 724; 626. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 0.86-0.90 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 1.48-1.55 (tt, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.23-2.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂NH(CH₂CH₃)₂), 2.33-2.41 (m, 4H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 5.54 (2xs, 4H, 2H austauschbar, CH₂Ph und NH₂), 6.09 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.1 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.26-7.35 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.03 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz (CF₃COOD) δ (ppm) = 1.42-1.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, 2xCH₃), 2.11-2.18 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.28 (m, 2H, CH₂NH(CH₂CH₃)₂), 3.32-3.43 (m, 4H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 3.77-3.81 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NHCH₂), 5.86 (s, 2H, CH₂Ph), 7.42 (m, 2H, PhH-2,6), 7.59-7.63 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.69 (s,

1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 50 °C): m/z (%) = 353 (8) $[M^{+\bullet}]$, 267 (14) $[M^{+\bullet}-CH_2N(CH_2CH_3)_2]$, 254 (17) $[M^{+\bullet}-\bullet CH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2+H]$, 241 (10) $[M^{+\bullet}-CH_2=CHCH_2N(CH_2CH_3)_2+H]$, 91 (63) $[C_7H_7^+]$, 86 (100) $[CH_2=N(CH_2CH_3)_2^+]$, 72 (16) $[N(CH_2CH_3)_2]$, 58 (25) $[CH_2=NHCH_2CH_3^+]$, 42 (13), 30 (37) $[CH_2=NH_2^+]$.

*N*⁶-[3-(Cyclohexylamino)propyl]-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2,6-diamin (**6g**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (7.05 mmol) 3-(Cyclohexylamino)propylamin (**Methode A**), 24 h. Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 129 °C, Ausb.: 0.6 g (82 %). - $C_{21}H_{29}N_7$ (379.5) Ber. C 66.5 H 7.70 N 25.8 Gef. C 66.4 H 7.81 N 25.8. - **IR** (KBr) ν = 3343 cm^{-1} ; 3205; 2927; 2853; 1655; 1600; 1489; 1452; 1402; 1342; 789; 726; 644. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 0.93-1.00 (m, 2H, CyhexH-3a,5a), 1.04-1.19 (m, 3H, CyhexH-3e,5e,4a), 1.53 (m, 1H, CyhexH-4e), 1.62-1.70 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2$ und CyhexH-2a,6a), 1.77-1.80 (m, 2H, CyhexH-2e,6e), 2.27-2.33 (m, 1H, CyhexH-1), 2.55-2.59 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.44 (br. s, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.79 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 50 °C): m/z (%) = 379 (8) $[M^{+\bullet}]$, 282 (12) $[M^{+\bullet}-NHCyhex+H]$, 267 (15) $[M^{+\bullet}-CH_2NHCyhex]$, 254 (33) $[M^{+\bullet}-\bullet CH_2CH_2NHCyhex+H]$, 241 (21) $[M^{+\bullet}-CH_2=CHCH_2NHCyhex+H]$, 112 (4) $CH_2=Cyhex^+$, 91 (100) $[C_7H_7^+]$, 56 (19), 41 (29), 30 (16) $[CH_2=NH_2^+]$.

*N*⁶-[3-(Cyclohexylamino)propyl]-7-phenylmethyl-(7H)-purin-2,6-diamin (**6h**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 3-(Cyclohexylamino)propylamin (**Methode B**). Hellbraune, glitzernde Kristalle, Schmp. 149 °C, Ausb.: 0.5 g (69 %). - $C_{21}H_{29}N_7$ (379.5) Ber. C 66.5 H 7.70 N 25.8 Gef. C 66.3 H 7.52 N 25.4. - **IR** (KBr) ν = 3457 cm^{-1} ; 3390; 3294; 3147; 2927; 2853; 1600; 1574; 1483; 1451; 1384; 1293; 1234; 1235; 1189; 1123; 1031; 793; 731; 629. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 0.87-0.96 (m, 2H, CyhexH-3a,5a), 1.02-1.18 (m, 3H, CyhexH-3e,5e,4a), 1.49-1.55 (m, 3H, $CH_2CH_2CH_2$ und CyhexH-4e), 1.61-1.65 (m, 2H, CyhexH-2a,6a), 1.73 (m, 2H, CyhexH-2e,6e), 2.21 (m, 1H, CyhexH-1), 2.34-2.38 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.37 (m, 2H, $NHCH_2$), 5.55 (2xs, 4H, 2H austauschbar, CH_2Ph und NH_2), 6.21 (t, J = 5.4 Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.1 (d, J = 7.0 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.25-7.35 (m, 3H,

PhH-3,4,5), 8.03 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 50 °C): m/z (%) = 379 (25) $[M^{+\bullet}]$, 282 (33) $[M^{+\bullet}-NHCyhex+H]$, 267 (43) $[M^{+\bullet}-CH_2NHCyhex]$, 254 (100) $[M^{+\bullet}\cdot CH_2CH_2NHCyhex+H]$, 241 (49) $[M^{+\bullet}-CH_2=CHCH_2NHCyhex+H]$, 112 (4) $[CH_2=Cyhex^+]$, 177 (18), 163 (18), 91 (71) $[C_7H_7^+]$, 56 (13), 41 (12), 30 (26) $[CH_2=NH_2^+]$.

4.2.2.1.2 Purin-2,6-diamine mit Pyrrolidin- und Piperidin-Substituenten

9-Phenylmethyl-*N*⁶-[2-(pyrrolidinyl)ethyl]-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**7a**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.8 g (7.02 mmol) 2-(Pyrrolidinyl)ethylamin (**Methode A**), 12 h. Kristalle, Schmp. 169 °C, Ausb.: 0.5 g (77 %). - $C_{18}H_{23}N_7$ (337.4) Ber. C 64.1 H 6.87 N 29.1 Gef. C 64.0 H 6.88 N 28.9. - **IR** (KBr) ν = 3326 cm^{-1} ; 2960; 2797; 1602; 1488; 1453; 1397; 788; 705; 639. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.67 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 2.47 (m, 4H, PyrrH-2,5), 2.59-2.62 (t, J = 6.7 Hz, 2H, $NHCH_2CH_2$), 3.52 (br. s, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.84 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 6.93 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 110 °C): m/z (%) = 337 (3) $[M^{+\bullet}]$, 240 (31) $[M^{+\bullet}-CH_2=CHPyrr]$, 97 (42) $[CH_2CH_2Pyrr^{+\bullet}-H]$, 91 (29) $[C_7H_7^+]$, 84 (100) $[CH_2=Pyrr^+]$, 44 (30), 28 (43).

9-Phenylmethyl-*N*⁶-[3-(pyrrolidinyl)propyl]-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**7b**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.9 g (7.03 mmol) 3-(Pyrrolidinyl)propylamin (**Methode A**), 12 h. Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 169 °C, Ausb.: 0.6 g (89 %). - $C_{19}H_{25}N_7$ (351.5) Ber. C 64.9 H 7.17 N 27.9 Gef. C 64.9 H 6.99 N 27.9. - **IR** (KBr) ν = 3360 cm^{-1} ; 3197; 2951; 2792; 1646; 1605; 1493; 1460; 1396; 1341; 1221; 1144; 787; 709; 646. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.68-1.77 (m, 6H, PyrrH-3,4 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 2.44-2.47 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.44 (br. s, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.82 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 110 °C): m/z (%) = 351 (32) $[M^{+\bullet}]$, 267 (26) $[M^{+\bullet}-CH_2Pyrr]$, 254 (61) $[M^{+\bullet}-CH_2CH_2Pyrr^{\bullet}+H]$, 241 (16), 240 (11) $[M^{+\bullet}-CH_2=CHCH_2Pyrr]$, 226 (14), 163 (14), 111 (15) $[CH_2CH_2CH_2Pyrr^{+\bullet}-H]$, 98 (15) $[CH_2CH_2Pyrr^{+\bullet}]$, 91 (86) $[C_7H_7^+]$, 84 (100) $[CH_2=Pyrr^+]$, 42 (24).

7-Phenylmethyl-N⁶-[3-(pyrrolidinyl)propyl]-(7H)-purin-2,6-diamin (7c)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 3-(Pyrrolidinyl)propylamin (**Methode B**). Gelbe Kristalle, Schmp. 156 °C, Ausb.: 0.6 g (89 %). - C₁₉H₂₅N₇ (351.5) Ber. C 64.9 H 7.17 N 27.9 Gef. C 65.1 H 7.16 N 27.7. - **IR** (KBr) ν = 3339 cm⁻¹; 2959; 2826; 1615; 1574; 1480; 1445; 1392; 1371; 1293; 1207; 1150; 791; 728. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.54-1.59 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 1.63 (m, 4H, PyrrH-3,4), 2.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.33 (br. s, 4H, PyrrH-2,5), 3.33-3.36 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 5.57 (2xs, 4H, 2H austauschbar, CH₂Ph und NH₂), 6.14 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.11 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.26-7.35 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.03 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): *m/z* (%) = 351 (35) [M⁺], 268 (60) [M⁺-CH₂Pyrr+H], 267 (47) [M⁺-CH₂Pyrr], 254 (100) [M⁺-CH₂CH₂Pyrr+H], 241 (17) [M⁺-CH₂=CHCH₂Pyrr+H], 224 (15), 177 (35), 163 (14), 134 (21), 91 (75) [C₇H₇⁺], 84 (74) [CH₂=Pyrr⁺], 65 (10) [C₅H₅⁺], 42 (19).

9-Phenylmethyl-N⁶-[2-(piperidinyl)ethyl]-(9H)-purin-2,6-diamin (7d)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.9 g (6.34 mmol) 2-(Piperidinyl)ethylamin (**Methode A**), 12 h. Hellgelbe Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 164 °C, Ausb.: 0.4 g (59 %). - C₁₉H₂₅N₇ (351.5) Ber. C 64.9 H 7.17 N 27.9 Gef. C 65.1 H 7.02 N 28.0. - **IR** (KBr) ν = 3332 cm⁻¹; 2933; 2802; 1602; 1536; 1489; 1453; 1397; 1347; 788; 709. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.38 (br. s, 2H, PiperiH-4), 1.49 (br. s, 4H, PiperiH-3,5), 2.33-2.38 (br. s, 4H, PiperiH-2,6), 3.51 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.83 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 6.86 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz (CF₃COOD) δ (ppm) = 1.66 (m, 1H, PiperiH-4a), 1.92-2.06 (m, 3H, PiperiH-4e und PiperiH-3a,5a), 2.12 (m, 2H, PiperiH-3e,5e), 3.13 (m, 2H, PiperiH-2a,6a), 3.68 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂), 3.87 (d, *J* = 12.1 Hz, 2H, PiperiH-2e,6e), 4.31 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂), 5.60 (s, 2H, CH₂Ph), 7.42 (m, 2H, PhH-2,6), 7.55 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.72 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 120 °C): *m/z* (%) = 351 (3) [M⁺], 240 (19) [M⁺-CH₂=CHPiperi], 111 (42) [CH₂CH₂Piperi⁺-H], 98 (100) [CH₂=Piperi⁺], 91 (21) [C₇H₇⁺], 28 (32).

9-Phenylmethyl-N⁶-[3-((2-methyl)piperidinyl)propyl]-(9H)-purin-2,6-diamin (7e)

Aus 0.6 g (2.31 mmol) **2a** und 1.2 g (7.69 mmol) 3-[(2-Methyl)piperidinyl]propylamin (**Methode A**), 12 h. Hellgelbe Kristalle (Wasser), Schmp. 142 °C, Ausb.: 0.7 g (80 %). - C₂₁H₂₉N₇ (379.5) Ber. C 66.5 H 7.70 N 25.8 Gef. C 66.6 H 7.89 N 26.0. - **IR** (KBr) ν = 3333 cm⁻¹; 2930; 2855; 2029; 1599; 1490; 1453; 1398; 1341; 788; 710. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 0.98 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H, CH₃), 1.24 (br. s, 2H, MePiperiH-4), 1.51-1.58 (m, 4H, MePiperiH-3,5), 1.65-1.72 (tt, *J* = 6.9 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.04 (dt, *J* = 10 Hz/3.0 Hz, 1H, MePiperiH-6a), 2.22-2.29 (m, 2H, MePiperiH-2 und H-6e), 2.67-2.80 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 3.43 (m, 2H, NHCH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.80 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.38 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 170 °C): *m/z* (%) = 379 (23) [M⁺•], 364 (14) [M⁺•-CH₃], 282 (21) [M⁺•-MePiperi+H], 267 (16) [M⁺•-CH₂MePiperi], 241 (16) [M⁺•-CH₂=CHCH₂MePiperi+H], 126 (11), 112 (100) [CH₂=MePiperi⁺], 98 (73) [MePiperi⁺•], 91 (83) [C₇H₇⁺], 55 (19), 44 (21), 28 (16).

4.2.2.1.3 Purin-2,6-diamine mit Morpholin- und Piperazin-Substituenten*N⁶-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2,6-diamin (8a)*

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.9 g (6.92 mmol) 2-(Morpholin-4-yl)ethylamin (**Methode A**), 48h. Kristalle, Schmp. 192 °C, Ausb.: 0.6 g (89 %). - C₁₈H₂₃N₇O (353.4) Ber. C 61.2 H 6.56 N 27.7 Gef. C 61.4 H 6.34 N 27.4. - **IR** (KBr) ν = 3389 cm⁻¹; 3206; 2950; 2856; 2029; 1597; 1536; 1488; 1454; 1397; 1341; 1115; 789; 708. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.42 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 3.43-3.58 (m, 6H, MorphH-2,6 und NHCH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.84 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 6.95 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₅] Pyridin) δ (ppm) = 2.41 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 2.62-2.66 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, NHCH₂CH₂), 3.63-3.66 (m, 4H, MorphH-2,6), 3.92 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.33 (s, 2H, CH₂Ph), 6.66 (s, 2H, NH₂), 7.01 (s, 1H, NH), 7.26-7.39 (m, 5H, Ph), 7.87 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 130 °C): *m/z* (%) = 353 (1) [M⁺•], 241 (23) [M⁺•-CH₂=CHMorph+H], 240 (80) [M⁺•-CH₂=CHMorph], 100 (100) [CH₂=Morph⁺], 91 (42) [C₇H₇⁺], 56 (15), 28 (12).

*N*⁶-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-7-phenylmethyl-(7*H*)-purin-2,6-diamin Semihydrat (**8b**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 2-(Morpholin-4-yl)ethylamin (**Methode B**). Gelbe Kristalle, Schmp. 156 °C, Ausb.: 0.4 g (59 %). - C₁₈H₂₄N₇O_{1.5} (362.4) Ber. C 59.7 H 6.62 N 27.1 Gef. C 59.9 H 6.75 N 26.8. - **IR** (KBr) ν = 3466 cm⁻¹; 3404; 3168; 2959; 2830; 1631; 1600; 1577; 1486; 1454; 1389; 1341; 1303; 1278; 1116; 932; 793; 696; 625. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.32-2.35 (m, 6H, MorphH-3,5 und NHCH₂CH₂), 3.39-3.45 (m, 2H, NHCH₂), 3.50-3.56 (m, 4H, MorphH-2,6), 5.53 (s, 2H, CH₂Ph), 5.59 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 5.97 (t, *J* = 5.1 Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.1 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.26-7.37 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.06 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 115 °C): *m/z* (%) = 353 (1) [M⁺], 241 (23) [M⁺-CH₂=CHMorph+H], 240 (30) [M⁺-CH₂=CHMorph], 100 (100) [CH₂=Morph⁺], 91 (17) [C₇H₇⁺], 56 (16), 28 (16).

*N*⁶-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**8c**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (6.94 mmol) 3-(Morpholin-4-yl)propylamin (**Methode A**), 12h. Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 122 °C, Ausb.: 0.7 g (99 %). - C₁₉H₂₅N₇O (367.5) Ber. C 62.1 H 6.86 N 26.7 Gef. C 62.2 H 6.82 N 26.7. - **IR** (KBr) ν = 3342 cm⁻¹; 3208; 2945; 1655; 1602; 1536; 1485; 1403; 1345; 1258; 1113; 1006; 861; 789; 727; 643. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.69-1.76 (tt, *J* = 6.7 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.35 (br. s, 6H, MorphH-3,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.45 (br. s, 2H, NHCH₂), 3.59 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.79 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 135 °C): *m/z* (%) = 367 (4) [M⁺], 352 (25), 322 (40), 267 (21) [M⁺-CH₂=Morph⁺], 254 (20) [M⁺-CH₂CH₂Morph⁺+H], 253 (15) [M⁺-CH₂CH₂Morph⁺], 241 (24) [M⁺-CH₂=CHCH₂Morph+H], 226 (15), 163 (16), 127 (17), 100 (44) [CH₂=Morph⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (10) [C₅H₅⁺], 56 (20).

*N*⁶-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-7-phenylmethyl-(7H)-purin-2,6-diamin (**8d**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 3-(Morpholin-4-yl)propylamin (**Methode B**). Gelbe Kristalle, Schmp. 179 °C, Ausb.: 0.4 g (57 %). - C₁₉H₂₅N₇O (367.5) Ber. C 62.1 H 6.86 N 26.7 Gef. C 62.0 H 6.80 N 26.7. - **IR** (KBr) ν = 3332 cm⁻¹; 3193; 2949; 2813; 1610; 1572; 1481; 1453; 1370; 1115; 861; 792; 716. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.52-1.59 (tt, *J* = 7.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.24 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 3.32-3.35 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 3.52-3.55 (m, 4H, MorphH-2,6), 5.55 (2xs, 4H, 2H austauschbar, CH₂Ph und NH₂), 6.04 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.08 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.25-7.35 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.04 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 175 °C): *m/z* (%) = 367 (14) [M⁺•], 349 (18), 267 (51) [M⁺•-CH₂=Morph⁺], 254 (54) [M⁺•-CH₂CH₂Morph⁺+H], 253 (38) [M⁺•-CH₂CH₂Morph⁺], 241 (34) [M⁺•-CH₂=CHCH₂Morph⁺+H], 224 (12), 177 (21), 163 (30), 127 (24), 100 (63) [CH₂=Morph⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (10) [C₅H₅⁺], 56 (29), 42 (19), 28 (26).

9-Phenylmethyl-*N*⁶-[2-((4H)-piperazinyl)ethyl]-(9H)-purin-2,6-diamin Monohydrat (**8e**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.8 g (6.20 mmol) 2-[(4H)-Piperazinyl]ethylamin (**Methode A**), 12 h. Hellgelbe Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 7 : 3), Schmp. 140 °C, Ausb.: 0.2 g (29 %). - C₁₈H₂₆N₈O (370.5) Ber. C 58.4 H 7.07 N 30.2 Gef. C 58.8 H 7.42 N 29.8. - **IR** (KBr) ν = 3349 cm⁻¹; 3161; 2936; 2809; 1574; 1487; 1451; 1404; 1311; 1243; 1008; 786; 722. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.31-2.36 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, NHCH₂CH₂) 2.38-2.45 (br. s, 4H, PiperaH-2,6), 2.65 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, NHCH₂CH₂), 4.1 (br. s, 4H, PiperaH-3,5), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.89 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.20-7.35 (m, 5H, Ph), 7.82 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 140 °C): *m/z* (%) = 352 (7) [M⁺•], 322 (98) [M⁺•-(CH₂)₂NH-H], 293 (14), 267 (23) [M⁺•-Pipera], 253 (17) [M⁺••CH₂Pipera], 240 (27) [M⁺•-CH₂=CHPipera], 91 (100) [C₇H₇⁺], 56 (17), 28 (61).

9-Phenylmethyl-N⁶-[3-((4-methyl)-piperazinyl)propyl]-(9H)-purin-2,6-diamin (8f)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (6.37 mmol) 3-[(4-Methyl)-piperazinyl]propylamin (**Methode A**), 12 h. Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 9 : 1), Schmp. 140-141 °C, Ausb.: 0.3g (41 %). - C₂₀H₂₈N₈ (380.5) Ber. C 63.1 H 7.42 N 29.5 Gef. C 63.0 H 7.31 N 29.5. - **IR** (KBr) ν = 3341 cm⁻¹; 3201; 2941; 2805; 1657; 1618; 1486; 1452; 1342; 1285; 1248; 1150; 1107; 1009; 789; 726; 644. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.67-1.74 (tt, *J* = 6.9 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.18-2.35 (m, 8H, Pipera), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.88 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz (CF₃COOD) δ (ppm) = 2.49 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 3.22 (s, 3H, CH₃), 3.67-3.71 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 3.83-3.89 (m, 4H, PiperaH-3,5), 3.93-3.96 (m, 2H, NHCH₂), 4.11-4.19 (m, 4H, PiperaH-2,6), 5.57 (s, 2H, CH₂Ph), 7.43 (m, 2H, PhH-2,6), 7.54-7.58 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.70 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): *m/z* (%) = 380 (9) [M⁺•], 322 (40) [M⁺•-(CH₂)₂NCH₃-H], 310 (100) [M⁺•-CH₂(CH=CH)NCH₃], 267 (52) [M⁺•-CH₂MePipera], 253 (33) [M⁺•-CH₂CH₂MePipera], 241 (29) [M⁺•-CH₂=CHCH₂MePipera+H], 240 (18) [M⁺•-CH₂=CHMePipera], 91 (95) [C₇H₇⁺], 70 (52) [(CH₂(CH=CH₂)NCH₃)⁺•], 44 (9), 43 (26).

7-Phenylmethyl-N⁶-[3-((4-methyl)-piperazinyl)propyl]-(7H)-purin-2,6-diamin (8g)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 3-[(4-Methyl)-piperazinyl]propylamin (**Methode B**). Hellgelbe Kristalle, Schmp. 171 °C, Ausb.: 0.5 g (68 %). - C₂₀H₂₈N₈ (380.5) Ber. C 63.1 H 7.42 N 29.5 Gef. C 63.0 H 7.67 N 29.4. - **IR** (KBr) ν = 3344 cm⁻¹; 3223; 2942; 2805; 1612; 1577; 1482; 1451; 1372; 1286; 1162; 1011; 791; 723. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.51-1.58 (tt, *J* = 7.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.08 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.26 (br. s, 8H, Pipera), 5.55 (2xs, 4H, 2H austauschbar, CH₂Ph und NH₂), 6.03 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.09 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.25-7.35 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.04 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz (CF₃COOD) δ (ppm) = 2.22 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 3.22 (s, 3H, CH₃), 3.44-3.49 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 3.74-3.83 (m, 6H, PiperaH-3,5 und NHCH₂), 4.12 (,d“, *J* = 10.9 Hz, 4H, PiperaH-2,6), 5.83 (s, 2H, CH₂Ph), 7.40 (m, 2H, PhH-2,6), 7.62 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.70 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 250 °C): *m/z* (%) = 380 (8) [M⁺•], 310 (100) [M⁺•-CH₂(CH=CH₂)NCH₃], 267 (43) [M⁺•-CH₂MePipera], 254 (58) [M⁺•-

$\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MePipera}+\text{H}$], 241 (14) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MePipera}+\text{H}$], 91 (70) [C_7H_7^+], 70 (54) [$(\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{NCH}_3^{+\bullet})$], 44 (12), 43 (37).

4.2.2.1.4 Purin-2,6-diamine mit basischem, ungesättigtem Heterocyclus

*N*⁶-[2-((1*H*)-Imidazol-4-yl)ethyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin Semihydrat (**9a**)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.6 g (5.41 mmol) 2-[(1*H*)-Imidazol-4-yl]ethylamin (Histamin) (**Methode A**), 48 h. Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 9 : 1), Schmp. 200 °C, Ausb.: 0.4 g (78%). - $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{O}_{0.5}$ (343.4) Ber. C 59.5 H 5.58 N 32.6 Gef. C 59.9 H 5.4 N 32.5. - **IR** (KBr) ν = 3368 cm^{-1} ; 1612; 1494; 1402; 1348; 788; 730; 641. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.78-2.82 (t, J = 7.3 Hz, 2H, NHCH_2CH_2), 3.65 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.20 (s, 2H, CH_2Ph), 5.85 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 6.83 (s, 1H, ImiH-5), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.54 (s, 1H, ImiH-2), 7.77 (s, 1H, PurinH-8), 11.8 (br. s, 1H, Imi-NH). - **MS** (EI, 220 °C): m/z (%) = 334 (31) [$\text{M}^{+\bullet}$], 253 (83) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{Imi}$], 240 (23) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2=\text{CHImi}$], 91 (100) [C_7H_7^+], 28 (66).

*N*⁶-[3-(Imidazolyl)propyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**9b**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.9 g (7.2 mmol) 3-(Imidazolyl)propylamin (**Methode A**), 48 h. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 139 °C, Ausb.: 0.6 g (90 %). - $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_8$ (348.4) Ber. C 62.1 H 5.79 N 32.2 Gef. C 61.9 H 5.95 N 32.0. - **IR** (KBr) ν = 3339 cm^{-1} ; 3205; 2937; 1650; 1599; 1489; 1453; 1400; 1342; 1255; 1107; 1078; 780; 730; 650. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.98-2.05 (tt, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.42 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 4.02 (t, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 5.20 (s, 2H, CH_2Ph), 5.83 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 6.88 (s, 1H, ImiH-4), 7.21-7.38 (m, 7H, 1H austauschbar, Ph, ImiH-5 und NH), 7.66 (s, 1H, ImiH-2), 7.79 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): m/z (%) = 348 (53) [$\text{M}^{+\bullet}$], 320 (16), 267 (30) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{Imi}$], 254 (26) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Imi}^+\text{H}$], 91 (100) [C_7H_7^+], 82 (17).

*N*⁶-[3-(Imidazolyl)propyl]-7-phenylmethyl-(7*H*)-purin-2,6-diamin (**9c**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2b** und 4 mL 3-(Imidazolyl)propylamin (**Methode B**). Zitronengelbe Kristalle, Schmp. 190 °C, Ausb.: 0.4 g (60 %). - C₁₈H₂₀N₈ (348.4) Ber. C 62.1 H 5.79 N 32.2 Gef. C 62.0 H 5.75 N 31.9. - **IR** (KBr) ν = 3319 cm⁻¹; 3192; 2936; 1610; 1574; 1482; 1449; 1370; 1230; 1079; 1028; 912; 792; 728; 664. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.81-1.87 (tt, *J* = 6.7 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 3.19-3.28 (m, 2H, NHCH₂), 3.65-3.68 (t, 6.9 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 5.57-5.60 (2xs, 4H, 2H austauschbar, CH₂Ph und NH₂), 6.19 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, austauschbar, NH), 6.87 (s, 1H, ImiH-4), 7.04-7.07 (m, 3H, ImiH-5 und PhH-2,6), 7.23-7.35 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.43 (s, 1H, ImiH-2), 8.06 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 100 °C): *m/z* (%) = 348 (62) [M⁺], 267 (78) [M⁺-CH₂Imi], 253 (37) [M⁺-•CH₂CH₂Imi], 91 (100) [C₇H₇⁺], 82 (17), 28 (44).

*N*⁶-[5-(Imidazolyl)pentyl]-9-phenylmethyl-(9*H*)-purin-2,6-diamin (**9d**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (6.5 mmol) 5-(Imidazolyl)pentylamin (**Methode A**), 72 h. Gelbe Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 153-155 °C, Ausb.: 0.7 g (97 %). - C₂₀H₂₄N₈ (376.5) Ber. C 63.8 H 6.43 N 29.8 Gef. C 63.8 H 6.43 N 29.5. - **IR** (KBr) ν = 3346 cm⁻¹; 3209; 2946; 2870; 1654; 1601; 1488; 1403; 1343; 1237; 1108; 1079; 1029; 992; 915; 830; 788; 767; 725; 641. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.21-1.28 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.54-1.61 (tt, *J* = 7.3 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.70-1.77 (tt, *J* = 7.4 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 3.96 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.79 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 6.92 (s, 1H, ImiH-4), 7.19-7.35 (m, 7H, 1H austauschbar, Ph, ImiH-5 und NH), 7.72 (s, 1H, ImiH-2), 7.79 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 200 °C): *m/z* (%) = 376 (43) [M⁺], 267 (23) [M⁺-•CH₂CH₂CH₂Imi], 253 (28) [M⁺-•CH₂CH₂CH₂CH₂Imi], 240 (12) [M⁺-CH₂=CHCH₂CH₂CH₂Imi], 91 (100) [C₇H₇⁺], 82 (16).

9-Phenylmethyl-N⁶-[2-(pyridin-2-yl)ethyl]-(9H)-purin-2,6-diamin (9e)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.8 g (6.67 mmol) 2-(Pyridin-2-yl)ethylamin (**Methode A**), 48h. Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 169 °C, Ausb.: 0.4 g (60 %). - C₁₉H₁₉N₇ (345.4) Ber. C 66.1 H 5.50 N 28.4 Gef. C 66.0 H 5.51 N 28.5. - **IR** (KBr) ν = 3324 cm⁻¹; 3199; 1603; 1490; 1446; 1398; 1346; 1106; 789; 724; 641. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.06 (t, *J* = 7.4 Hz, NHCH₂CH₂), 3.77 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂), 5.20 (s, 2H, CH₂Ph), 5.89 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.20-7.35 (m, 8H, 1H austauschbar, Ph, NH, PyriH-3 und H-5), 7.68-7.72 (m, 1H, PyriH-4), 7.77 (s, 1H, PurinH-8), 8.50 (m, 1H, PyriH-6). - **MS** (EI, 110 °C): *m/z* (%) = 345 (39) [M⁺•], 253 (51) [M⁺•-CH₂Pyri], 240 (48) [M⁺•-CH₂=CHPyri], 93 (19), 91 (100) [C₇H₇⁺], 28 (60).

4.2.2.1.5 Purin-2-amine mit tertiärem, heterocyclischem Amin an C-6*9-Phenylmethyl-6-[(4-methyl)-piperazinyl]-(9H)-purin-2-amin (10a)*

Aus 0.3 g (1.16 mmol) **2a** und 0.4 g (4.00 mmol) 1-Methyl-(4H)-piperazin (**Methode A**), 12 h. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 117 °C, Ausb.: 0.3 g (80 %). - C₁₇H₂₁N₇ (323.4) Ber. C 63.1 H 6.54 N 30.3 Gef. C 62.7 H 6.91 N 30.0. - **IR** (KBr) ν = 3317 cm⁻¹; 3194; 2935; 2793; 1589; 1572; 1486; 1446; 1405; 1377; 1309; 1251; 1141; 1008; 786; 720; 697; 641. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.36-2.38 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H, PiperaH-3,5), 4.12 (m, 4H, PiperaH-2,6), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.89 (s, 2H, teilweise austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.82 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 50 °C): *m/z* (%) = 323 (24) [M⁺•], 253 (100) [M⁺•-CH₂(CH=CH₂)NCH₃], 240 (49) [M⁺•-(CH₂CH₂)CH₂=CHNCH₃+H], 91 (68) [C₇H₇⁺], 28 (23).

4-[2-Amino-9-phenylmethyl-(9H)-purin-6-yl]piperazinyl]ethanol (10b)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.7 g (5.38 mmol) [(4H)-Piperazinyl]ethanol (**Methode A**), 24 h. Kristalle, Schmp. 127 °C, Ausb.: 0.4 g (73 %). - C₁₈H₂₃N₇O (353.4) Ber. C 61.2 H 6.56 N 27.7 Gef. C 61.2 H 6.78 N 27.4. - **IR** (KBr) ν = 3375 cm⁻¹; 3329; 3212; 2935; 2815; 1590; 1572; 1486; 1451; 1406; 1311; 1244; 1007; 786; 721; 642. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.40-2.43 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 2.47 (m, 4H, PiperaH-3,5 teilweise überlagert vom DMSO), 3.51-3.55 (td, *J* = 6,0 Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 4.11 (br. s, 3H, nach Austausch 4H, PiperaH-2,6), 4.42 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, austauschbar, OH), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.90 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.20-7.35 (m, 5H, Ph), 7.82 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 45 °C): *m/z* (%) = 353 (17) [M⁺], 323 (23) [M⁺-CH₂=O], 253 (100) [M⁺-•CH₂(CH=CH₂)NCH₂CH₂OH], 240 (70) [M⁺-(*CH₂CH₂)CH₂=CHNCH₂CH₂OH+H], 91 (94) [C₇H₇⁺], 56 (15), 42 (19), 28 (24).

9-Phenylmethyl-6-[(4-(pyrimidin-2-yl))-piperazinyl]-(9H)-purin-2-amin (10c)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.9 g (5.49 mmol) 2-[(4H)-Piperazinyl]-pyrimidin (**Methode A**), 24 h. Kristalle, Schmp. 170 °C, Ausb.: 0.5 g (84 %). - C₂₀H₂₁N₉ (387.5) Ber. C 62.0 H 5.46 N 32.5 Gef. C 62.0 H 5.39 N 32.4. - **IR** (KBr) ν = 3429 cm⁻¹; 1575; 1488; 1445; 1405; 1237; 1004; 719; 641. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.84 (t, *J* = 5.0 Hz, 4H, PiperaH-3,5), 4.22 (br. s, 4H, PiperaH-2,6), 5.23 (s, 2H, CH₂Ph), 5.95 (s, 2H, teilweise austauschbar, NH₂), 6.66 (dd, *J* = 4.7 Hz, 1H, PyrimH-5), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.87 (s, 1H, PurinH-8), 8.40 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, PyrimH-2,6). - **MS** (EI, 100 °C): *m/z* (%) = 387 (48) [M⁺], 280 (28), 266 (52) [M⁺-((CH₂)CH₂NPyrim)], 253 (84) [M⁺-•CH₂(CH=CH₂)NPyrim], 240 (27) [M⁺-(*CH₂CH₂)CH₂=CHNPyrim+H], 134 (19), 91 (100) [C₇H₇⁺], 80 (20).

4.2.2.2 Purin-2,6-diamine mit neutralen Substituenten in der N⁶-Aminoseitenkette

4.2.2.2.1 Purin-2,6-diamine mit Alkohol- und/oder Ether-Partialstruktur

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]ethanol (11a)

Aus 0.6 g (2.31 mmol) **2a** und 0.5 g (8.2 mmol) 2-Aminoethanol (**Methode A**), 30 h. Kristalle (Wasser), Schmp. 145 °C, Ausb.: 0.4 g (61 %). - C₁₄H₁₆N₆O (284.3) Ber. C 59.1 H 5.67 N 29.6 Gef. C 59.1 H 5.79 N 29.6. - **IR** (KBr) ν = 3338 cm⁻¹; 2934; 1600; 1492; 1448; 1397; 1340; 1263; 1209; 1109; 1071; 789; 705; 642. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.55 (m, 4H, NHCH₂CH₂OH), 4.74 (br. s, 1H, austauschbar, OH), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.84 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.00 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 150 °C): m/z (%) = 284 (22) [M⁺], 253 (20) [M⁺-•CH₂OH], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (11) [C₅H₅⁺], 30 (13) [CH₂=O].

3-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]propanol (11b)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.5 g (6.67 mmol) 3-Aminopropanol (**Methode A**), 12 h. Federkristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 152 °C, Ausb.: 0.4 g (87 %). - C₁₅H₁₈N₆O (298.4) Ber. C 60.4 H 6.08 N 28.2 Gef. C 60.2 H 5.91 N 28.0. - **IR** (KBr) ν = 3337 cm⁻¹; 3206; 2943; 1600; 1493; 1454; 1399; 1344; 1253; 1214; 1107; 1074; 928; 789; 728; 644. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.67-1.74 (tt, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.40-3.49 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 4.52 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, austauschbar, OH), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.81 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 6.97-7.18 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 170 °C): m/z (%) = 298 (44) [M⁺], 267 (23) [M⁺-•CH₂OH], 254 (13) [M⁺-•CH₂CH₂OH+H], 253 (14) [M⁺-•CH₂CH₂OH], 240 (12) [M⁺-CH₂=CHCH₂OH], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (12) [C₅H₅⁺].

2-[2-(2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino)ethoxy]ethanol (11c)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.6 g (5.71 mmol) 2-[(2-Amino)ethoxy]ethanol (**Methode A**), 24h. Kristalle (Wasser), Schmp. 110 °C, Ausb.: 0.4 g (79 %). - $C_{16}H_{20}N_6O_2$ (328.4) Ber. C 58.5 H 6.14 N 25.6 Gef. C 58.4 H 6.15 N 25.6. - **IR** (KBr) $\nu = 3432\text{ cm}^{-1}$; 2931; 1604; 1493; 1453; 1399; 1347; 1120; 1062; 788; 709; 637. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 3.43-3.55 (m, 8H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.63 (br. s, 1H, austauschbar, OH), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.88 (br. s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.10 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.78 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 110 °C): m/z (%) = 328 (21) [$\text{M}^{+\bullet}$], 253 (44) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 240 (20) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 177 (12), 120 (25), 91 (100) [C_7H_7^+], 65 (12) [C_5H_5^+], 57 (13), 32 (53).

9-Phenylmethyl- N^6 -[furan-2-ylmethyl]-((9H)-purin-2,6-diamin (11d)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.5 g (5.15 mmol) Furan-2-ylmethylamin (**Methode A**), 12 h. Hellgraue Kristalle, Schmp. 187 °C, Ausb.: 0.4 g (81 %). - $C_{17}H_{16}N_6O$ (320.4) Ber. C 63.7 H 5.03 N 26.2 Gef. C 63.7 H 5.05 N 26.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3316\text{ cm}^{-1}$; 3197; 1597; 1490; 1399; 1341; 789; 726; 641. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 4.64 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.20 (s, 2H, CH_2Ph), 5.91 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 6.25 (s, 1H, FuranH-3), 6.35 (s, 1H, FuranH-4), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.53 (s, 1H, FuranH-5), 7.63 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.79 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 50 °C): m/z (%) = 320 (100) [$\text{M}^{+\bullet}$], 291 (23) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CHO}$], 229 (47) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_7\text{H}_7^+$], 96 (19), 91 (95) [C_7H_7^+], 81 (46) [Furan CH_2], 65 (16) [C_5H_5^+], 53 (21), 28 (14).

9-Phenylmethyl- N^6 -[(5-methyl)-furan-2-ylmethyl]-((9H)-purin-2,6-diamin (11e)

Aus 0.4 g (1.54 mmol) **2a** und 0.6 g (5.41 mmol) (5-Methyl)-furan-2-ylmethylamin (**Methode A**), 12 h. Glitzernde Kristalle, Schmp. 175 °C, Ausb.: 0.4 g (78 %). - $C_{18}H_{18}N_6O$ (334.4) Ber. C 64.7 H 5.43 N 25.1 Gef. C 64.7 H 5.52 N 25.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3265\text{ cm}^{-1}$; 3193; 1597; 1490; 1452; 1398; 1340; 1218; 787; 724; 641. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.21 (s, 3H, CH_3), 4.58 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.20 (s, 2H, CH_2Ph), 5.90 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 5.94 (s, 1H, FuranH-3), 6.11 (s, 1H, FuranH-4), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.52 (br. s, 1H, austauschbar, NH),

7.79 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 40 °C): m/z (%) = 334 (100) [$M^{+\bullet}$], 291 (40) [$M^{+\bullet}$ -CH₃CO], 243 (30) [$M^{+\bullet}$ -C₇H₇[•]], 240 (26) [$M^{+\bullet}$ -MeFuranCH₂+H], 95 (90) [MeFuranCH₂], 91 (97) [C₇H₇⁺], 65 (13) [C₅H₅⁺], 43 (25), 28 (24).

9-Phenylmethyl-N⁶-[3,4-methylenedioxyphenylmethyl]-(9H)-purin-2,6-diamin (**11f**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (6.62 mmol) 3,4-Methylenedioxyphenylmethylamin (**Methode A**), 60 h. Hellbraune Kristalle (SC ϕ 4.0 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 80 g : 0.7 g, Fließmittel Ethylacetat/Ethanol 9.5 : 0.5), Schmp. 138-142 °C, Ausb.: 0.4 g (56 %). - C₂₀H₁₈N₆O₂ (374.4) Ber. C 64.2 H 4.81 N 22.5 Gef. C 64.2 H 4.69 N 22.5. - **IR** (KBr) ν = 3398cm⁻¹; 1602; 1490; 1446; 1252; 1039; 928. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 4.52 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.88 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 5.95 (s, 2H, OCH₂O), 6.82 („m“, 2H, MDPH-5,6), 6.95 (s, 1H, MDPH-2), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.71 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.78 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 130 °C): m/z (%) = 374 (100) [$M^{+\bullet}$], 283 (80) [$M^{+\bullet}$ -C₇H₇[•]], 225 (16), 150 (41), 135 (69) [MDPCH₂⁺], 91 (68) [C₇H₇⁺], 77 (23), 65 (16) [C₅H₅⁺].

4.2.2.2 Purin-2-amine mit Anilin-Derivaten an C-6

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-4-chlorphenol (**12a**)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (6.99 mmol) 2-Amino-4-chlorphenol (**Methode A**), 60 h. Rosa Kristalle (Ethanol), Schmp. 270 °C, Ausb.: 0.5 g (71 %). - C₁₈H₁₅ClN₆O (366.8) Ber. C 58.9 H 4.12 N 22.9 Gef. C 59.0 H 4.40 N 22.7. - **IR** (KBr) ν = 3364 cm⁻¹; 1605; 1498; 1422; 1266; 1195; 1119; 1018; 787; 716. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.27 (s, 2H, CH₂Ph), 6.40 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 6.89 (m, 2H, NHPhH-5,6), 7.25-7.37 (m, 5H, Ph), 7.97 (s, 1H, PurinH-8), 8.30 (s, 1H, austauschbar, NH), 8.50 (s, 1H, NHPhH-3), 10.69 (br. s, 1H, austauschbar, OH). - **MS** (EI, 140 °C): m/z (%) = 366 (44) [$M^{+\bullet}$], 349 (28) [$M^{+\bullet}$ -OH], 275 (14) [$M^{+\bullet}$ -C₇H₇[•]], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (15) [C₅H₅⁺].

N⁶-[5-Chlor-2-methoxyphenyl]-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2,6-diamin (12b)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.1 g (7.01 mmol) 5-Chlor-2-methoxyanilin (**Methode A**), 60 h. Kristalle (Ethanol), Schmp. 187 °C, Ausb.: 0.6 g (82 %). - C₁₉H₁₇ClN₆O (380.8) Ber. C 59.9 H 4.50 N 22.1 Gef. C 59.8 H 4.62 N 21.9. - **IR** (KBr) ν = 3392 cm⁻¹; 1624; 1579; 1500; 1472; 1421; 1249; 1177; 1131; 1027; 788; 715; 637. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.93 (s, 3H, OCH₃), 5.26 (s, 2H, CH₂Ph), 6.41 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.02-7.10 („m“, 2H, NHPH-3,4), 7.24-7.37 (m, 5H, Ph), 7.97 (s, 1H, PurinH-8), 8.03 (s, 1H, austauschbar, NH), 8.76 (d, *J* = 2.46 Hz, 1H, NHPH-6). - **MS** (EI, 50 °C): *m/z* (%) = 380 (23) [M⁺], 349 (65) [M⁺-MeO], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (11) [C₅H₅⁺].

4-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]benzolcarbonitril Monohydrat (12c)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.8 g (6.78 mmol) 4-Aminobenzolcarbonitril (**Methode A**), 12 h. Kristalle, Schmp. 217 °C, Ausb.: 0.5 g (76 %). - C₁₉H₁₇N₇O (359.4) Ber. C 63.5 H 4.77 N 27.3 Gef. C 63.5 H 4.69 N 27.0. - **IR** (KBr) ν = 3404 cm⁻¹; 2223 (CN); 1630; 1599; 1482; 842; 710. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 5.28 (s, 2H, CH₂Ph), 6.41 (br. s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.26-7.37 (m, 5H, Ph), 7.69 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, NHPH-2,6), 8.04 (s, 1H, PurinH-8), 8.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, NHPH-3,5), 10.02 (s, 1H, austauschbar, NH). - **MS** (EI, 135 °C): *m/z* (%) = 341 (79) [M⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 28 (29).

1-[4-(2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino)phenyl]methancarbonitril (12d)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 0.8 g (6.06 mmol) [(4-Amino)phenyl]methancarbonitril (**Methode A**), 12 h. Gelbe Kristalle, Schmp. 253 °C, Ausb.: 0.5 g (73 %). - C₂₀H₁₇N₇ (355.4) Ber. C 67.6 H 4.82 N 27.6 Gef. C 67.7 H 4.99 N 27.5. - **IR** (KBr) ν = 3407 cm⁻¹; 2248 (CN); 1626; 1587; 1511; 1486; 1418; 726. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.96 (s, 2H, CNCH₂), 5.26 (s, 2H, CH₂Ph), 6.18 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.23-7.37 (m, 7H, Ph und NHPH-2,6), 7.94 (s, 1H, PurinH-8), 8.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, NHPH-3,5), 9.47 (s, 1H, austauschbar, NH). - **MS** (EI, 135 °C): *m/z* (%) = 355 (100) [M⁺], 224 (17) [M⁺-•NHC₆H₄CH₂CN], 131 (19) , 91 (46) [C₇H₇⁺].

4.2.2.3 Purin-2,6-diamine mit Ester-, Säure- oder Amid-Partialstruktur

4.2.2.3.1 Purin-2,6-diamine mit Ester-Partialstruktur

Die Substanzen **13a-c** wurden nach **Methode A** synthetisiert. Da das Hydrochlorid des Aminosäureesters verwendet wurde, setzt man zusätzlich 30 mL Triethylamin zu.

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]essigsäureethylester (13a)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.0 g (7.3 mmol) 2-Aminoessigsäureethylester HCl, 120 h. Kristalle, Schmp. 175 °C (Ethanol/Wasser), Ausb.: 0.6 g (96 %). - C₁₆H₁₈N₆O₂ (326.4) Ber. C 58.9 H 5.56 N 25.7 Gef. C 58.8 H 5.32 N 25.5. - **IR** (KBr) ν = 3482 cm⁻¹; 3355; 3208; 1734 (C=O); 1618; 1597; 1492; 1453; 1400; 1204; 1131; 1027; 790; 716. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.17-1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 4.07-4.13 (m, 4H, NHCH₂ und OCH₂CH₃), 5.20 (s, 2H, CH₂Ph), 5.89 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.64 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.81 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 140 °C): *m/z* (%) = 326 (14) [M⁺], 253 (19) [M⁺•-COOCH₂CH₃], 91 (100) [C₇H₇⁺], 28 (16).

3-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]propansäureethylester (13b)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.1 g (7.28 mmol) 3-Aminopropansäureethylester HCl, 96 h. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 127 °C (Ethanol), Ausb.: 0.65 g (99 %). - C₁₇H₂₀N₆O₂ (340.4) Ber. C 60.0 H 5.90 N 24.7 Gef. C 60.0 H 6.13 N 24.5. - **IR** (KBr) ν = 3482 cm⁻¹; 3389; 3319; 1728 (C=O); 1597; 1492; 1454; 1400; 1347; 1185; 789; 730. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.15-1.19 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 2.62-2.65 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NHCH₂CH₂), 3.64 (br. s, 2H, NHCH₂), 4.03-4.08 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.88 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.78 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 130 °C): *m/z* (%) = 340 (56) [M⁺], 296 (14), 267 (51) [M⁺•-COOCH₂CH₃], 253 (28) [M⁺•-CH₂COOCH₂CH₃], 91 (100) [C₇H₇⁺], 28 (24).

6-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]hexansäuremethylester (13c)

Aus 0.5 g (1.92 mmol) **2a** und 1.3 g (7.18 mmol) 6-Aminohexansäuremethylester HCl in Methanol, 48 h. Gelbe Kristalle, Schmp. 110 °C (Methanol), Ausb.: 0.7 g (99 %). - C₁₉H₂₄N₆O₂ (368.4) Ber. C 61.9 H 6.57 N 22.8 Gef. C 62.0 H 6.66 N 22.8. - **IR** (KBr) ν = 3385 cm⁻¹; 3345; 3211; 2947; 1733 (C=O); 1651; 1604; 1591; 1476; 1453; 1402; 1340; 1251; 1168; 989; 788; 724. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.27-1.34 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.52-1.59 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 2.29-2.32 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂COO), 3.38 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 3.57 (s, 3H, OCH₃), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 5.80 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.19-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 90 °C): *m/z* (%) = 368 (18) [M⁺], 253 (18) [M⁺-•CH₂CH₂CH₂CH₂COOCH₂CH₃], 240 (15) [M⁺-CH₂=CHCH₂CH₂CH₂COOCH₂CH₃], 91 (100) [C₇H₇⁺], 28 (16).

4.2.2.3.2 Purin-2,6-diamine mit Säure-Partialstruktur

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Es werden 0.5 g des entsprechenden Esters mit 10 mL ethanolischer KOH-Lösung (10 %) 30 min unter Rückfluß verseift. In die abgekühlte Lösung werden 20 mL Wasser und verdünnte Salzsäure gegeben, bis die Säure ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]essigsäure (14a)

Aus 0.5 g (1.53 mmol) **13a**. Rosa Kristalle, Schmp. 210 °C, Ausb.: 0.4 g (88 %). - C₁₄H₁₄N₆O₂ (298.3) Ber. C 56.4 H 4.73 N 28.2 Gef. C 56.4 H 4.53 N 28.2. - **IR** (KBr) ν = 3397 cm⁻¹; 3332; 1652; 1623; 1597; 1397; 719. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 4.07 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.93 (s, 2H, austauschbar, NH₂), 7.21-7.39 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.82 (s, 1H, PurinH-8), 12.52 (br. s, 1H, austauschbar, COOH). - **MS** (EI, 140°C): *m/z* (%) = 298 (24) [M⁺], 254 (30) [M⁺-COOCH₂CH₃+H], 240 (25) [M⁺-CH₂COOCH₂CH₃+H], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 [C₅H₅⁺], 28 (13).

3-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]propansäure Monohydrat (14b)

Aus 0.5 g (1.47 mmol) **13b**. Kristalle, Schmp. 131 °C, Ausb.: 0.4 g (82 %). - $C_{15}H_{18}N_6O_3$ (330.3) Ber. C 54.5 H 5.45 N 25.4 Gef. C 54.6 H 5.62 N 25.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3320\text{ cm}^{-1}$; 1603; 1495; 1402; 718. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.55-2.58 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, NHCH_2CH_2), 3.60 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.89 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.14-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.78 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 60 °C): m/z (%) = 312 (15) [$\text{M}^{+\bullet}$], 294 (17), 267 (13) [$\text{M}^{+\bullet}\text{-COOH}$], 240 (33) [$\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2\text{=CHCOOH}$], 91 (100) [C_7H_7^+], 65 (16) [C_5H_5^+], 55 (14), 43 (15), 28 (14).

6-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]hexansäure (14c)

Aus 0.5 g (1.36 mmol) **13c**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 192 °C, Ausb.: 0.4 g (83 %). - $C_{18}H_{22}N_6O_2$ (354.4) Ber. C 61.0 H 6.26 N 23.7 Gef. C 61.0 H 6.34 N 23.4. - **IR** (KBr) $\nu = 3402\text{ cm}^{-1}$; 3330; 3213; 2936; 2524; 1943; 1703; 1604; 1492; 1450; 1453; 1399; 1345; 1243; 1106; 789; 725; 640. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.24-1.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.49-1.59 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.19-2.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2COO), 3.38 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.81 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.19-7.35 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NH), 7.76 (s, 1H, PurinH-8), 11.98 (br. s, 1H, austauschbar, COOH). - **MS** (EI, 40 °C): m/z (%) = 354 (38) [$\text{M}^{+\bullet}$], 267 (20) [$\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$], 253 (28) [$\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$], 240 (17) [$\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2\text{=CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$], 91 (100) [C_7H_7^+].

4.2.2.3.3 Purin-2,6-diamine mit Amid-Partialstruktur

Die Amide werden nach **Methode A** (siehe Seite 92) dargestellt. Anstatt der Chlor-Verbindung wird der entsprechende Ester verwendet.

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[3-(diethylamino)propyl]essigsäureamid (15a)

Aus 0.4 g (1.23 mmol) **13a** und 0.9 g (6.92 mmol) 3-(Diethylamino)propylamin, 144 h. Kristalle, Schmp. 177 °C, Ausb.: 0.3 g (59 %). - C₂₁H₃₀N₈O (410.5) Ber. C 61.4 H 7.36 N 27.3 Gef. C 61.4 H 7.49 N 27.1. - **IR** (KBr) ν = 3310 cm⁻¹; 2968; 1644 (C=O); 1599; 1539; 1492; 1452; 1398; 716. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 0.82-0.85 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 1.45-1.52 (tt, J = 6.8 Hz, 2H, CH₂), 2.30-2.36 (m, 6H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 3.07-3.12 (m, 2H, CONHCH₂), 3.98 (br. s, 2H, NHCH₂CONH), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.89 (s, 2H, nicht vollständig austauschbar, NH₂), 7.21-7.34 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NHCH₂), 7.81 (s, 1H, PurinH-8), 7.88-7.91 (t, J = 5.3 Hz, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 240 °C): m/z (%) = 410 (8) [M⁺], 91 (45) [C₇H₇⁺], 86 (100) [CH₂=N(CH₂CH₃)₂⁺], 72 (12), 58 (17), 30 (32), 28 (48).

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[3-(pyrrolidinyl)propyl]essigsäureamid (15b)

Aus 0.5 g (1.53 mmol) **13a** und 1.2 g (9.4 mmol) 3-(Pyrrolidinyl)propylamin, 96 h. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 186 °C, Ausb.: 0.4 g (64 %). - C₂₁H₂₈N₈O (408.5) Ber. C 61.7 H 6.91 N 27.4 Gef. C 61.5 H 6.99 N 27.5. - **IR** (KBr) ν = 3320 cm⁻¹; 3210; 2960; 2797; 1597; 1537; 1488; 1454; 1399; 790; 718. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.51-1.58 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂ und PyrrH-3,4), 2.32-2.36 (m, 6H, NHCH₂CH₂CH₂ und PyrrH-2,5), 3.08-3.14 (m, 2H, CONHCH₂), 3.99 (br. s, 2H, NHCH₂CONH), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.90 (s, 2H, nicht vollständig austauschbar, NH₂), 7.21-7.34 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NHCH₂), 7.81 (s, 1H, PurinH-8), 7.83-7.86 (t, J = 5.4 Hz, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 190 °C): m/z (%) = 408 (32) [M⁺], 280 (12) [M⁺-NH₂(CH₂)₃Pyrr], 253 (17) [M⁺-CONH(CH₂)₃Pyrr], 155 (22) [CONH(CH₂)₃Pyrr⁺], 91 (50) [C₇H₇⁺], 84 (100) [CH₂=Pyrr⁺], 42 (11), 28 (13).

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[2-(morpholin-4-yl)ethyl]essigsäureamid (15c)

Aus 0.4 g (1.23 mmol) **13a** und 0.9 g (6.92 mmol) 2-(Morpholin-4-yl)ethylamin, 336 h. Kristalle, Schmp. 214 °C, Ausb.: 0.2 g (40 %). - C₂₀H₂₆N₈O₂ (410.5) Ber. C 58.5 H 6.38 N 27.3 Gef. C 58.5 H 6.36 N 27.3. - **IR** (KBr) ν = 3345 cm⁻¹; 3216; 2954; 2815; 1661 (C=O); 1597; 1536; 1487; 1455; 1399; 1334; 1267; 1116; 790; 720. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.18-2.22 (m, 6H, CONHCH₂CH₂ und MorphH-3,5), 3.04-3.10 (m, 2H, CONHCH₂), 3.31-3.34 (m, 4H, MorphH-2,6), 3.87 (br. s, 2H, NHCH₂CONH), 5.10 (s, 2H, CH₂Ph), 5.80 (s, 2H, nicht vollständig austauschbar, NH₂), 7.10-7.23 (m, 6H, 1H austauschbar, Ph und NHCH₂), 7.56 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H, austauschbar, CONH), 7.71 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 130 °C): *m/z* (%) = 410 (5) [M^{+•}], 253 (21) [M^{+•}-CONH(CH₂)₂Morph], 100 (100) [CH₂=Morph⁺], 91 (34) [C₇H₇⁺].

2-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[3-(imidazolyl)propyl]essigsäureamid (15d)

Aus 0.5 g (1.53 mmol) **13a** und 0.9 g (7.2 mmol) 3-(Imidazolyl)propylamin, 168 h. Kristalle, Schmp. 172 °C, Ausb.: 0.3 g (48 %). - C₂₀H₂₃N₉O (405.5) Ber. C 59.2 H 5.70 N 31.1 Gef. C 59.1 H 5.64 N 30.9. - **IR** (KBr) ν = 3476 cm⁻¹; 3313; 3201; 2934; 1597; 1542; 1490; 1453; 1399; 1344; 1238; 1109; 1019; 790; 720; 664. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.79-1.86 (tt, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.02-3.07 (m, 2H, CONHCH₂), 3.91-3.94 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, CONHCH₂CH₂CH₂), 4.00 (br. s, 2H, NHCH₂CONH), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 5.91 (s, 2H, NH₂), 6.86 (s, 1H, ImiH-4), 7.14 (s, 1H, ImiH-5), 7.21-7.35 (m, 6H, Ph und NHCH₂), 7.58 (s, 1H, ImiH-2), 7.82 (s, 1H, PurinH-8), 7.91 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, CONH). - **MS** (EI, 290 °C): *m/z* (%) = 405 (25) [M^{+•}], 253 (61) [M^{+•}-CONH(CH₂)₃Imi], 152 (24) [CONH(CH₂)₃Imi⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 82 (14).

3-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[3-(pyrrolidinyl)propyl]propansäureamid Semihydrat (15e)

Aus 0.4 g (1.18 mmol) **13b** und 0.8 g (6.25 mmol) 3-(Pyrrolidinyl)propylamin, 336 h. Hellgelbe Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 8 : 2), Schmp. 155 °C, Ausb.: 0.3 g (60 %). - $C_{22}H_{31}N_8O_{1.5}$ (431.5) Ber. C 61.2 H 7.2 N 26.0 Gef. C 61.4 H 7.37 N 25.9. - **IR** (KBr) ν = 3322 cm^{-1} ; 3263; 3201; 2939; 2811; 1741; 1635 (C=O); 1597; 1492; 1453; 1397; 1343; 1249; 1106; 716. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.51-1.58 (tt, J = 7.1 Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.64 (m, 4H, PyrrH-3,4), 2.34-2.42 (m, 8H, $NHCH_2CH_2CH_2$, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CONH$), 3.05-3.10 (m, 2H, $CONHCH_2$), 3.61 (br. s, 2H, $NHCH_2CH_2CONH$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.86 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.02 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77 (s, 1H, PurinH-8), 7.87 (t, J = 5.4 Hz, 1H, $CONH$). - **MS** (EI, 90 °C): m/z (%) = 422 (15) [$M^{+\bullet}$], 325 (19) [$M^{+\bullet} \cdot CH_2CH_2Pyrr$], 267 (17) [$M^{+\bullet} \cdot CONH(CH_2)_3Pyrr$], 240 (50) [$M^{+\bullet} \cdot CH_2=CHCONH(CH_2)_3Pyrr$], 91 (56) [$C_7H_7^+$], 84 (100) [$CH_2=Pyrr^+$], 55 (13), 42 (16).

3-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[2-(morpholin-4-yl)ethyl]propansäureamid (15f)

Aus 0.4 g (1.18 mmol) **13b** und 0.8 g (6.15 mmol) 2-(Morpholin-4-yl)ethylamin, 96 h. Gelbe Kristalle, Schmp. 163 °C, Ausb.: 0.4 g (80 %). - $C_{21}H_{28}N_8O_2$ (424.5) Ber. C 59.4 H 6.65 N 26.4 Gef. C 59.4 H 6.45 N 26.3. - **IR** (KBr) ν = 3326 cm^{-1} ; 3210; 2948; 2812; 1624 (C=O); 1596; 1490; 1455; 1399; 1341; 1268; 1115; 789; 723. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.30-2.43 (m, 8H, $CONHCH_2CH_2$, MorphH-3,5 und $NHCH_2CH_2CONH$), 3.15-3.19 (m, 2H, $CONHCH_2$), 3.48-3.64 (m, 6H, $NHCH_2CH_2CONH$ und MorphH-2,6), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.87 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 7.04 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.21-7.35 (m, 5H, Ph), 7.77-7.81 (m, 2H, 1H nicht vollständig austauschbar, PurinH-8 und $CONH$). - **MS** (EI, 70 °C): m/z (%) = 424 (0.5) [$M^{+\bullet}$], 240 (80) [$M^{+\bullet} \cdot CH_2=CHCONH(CH_2)_2Morph$], 100 (100) [$CH_2=Morph^+$], 91 (36) [$C_7H_7^+$], 56 (12).

3-[2-Amino-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]-N-[3-(imidazolyl)propyl]propansäureamid
(15g)

Aus 0.4 g (1.18 mmol) **13b** und 0.8 g (6.4 mmol) 3-(Imidazolyl)propylamin, 192 h. Hellbraune Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.3 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 115 °C, Ausb.: 0.1 g (20 %). - $C_{21}H_{25}N_9O$ (419.5) Ber. C 60.1 H 6.01 N 30.0 Gef. C 60.0 H 5.92 N 29.8. - **IR** (KBr) $\nu = 3318$ cm^{-1} ; 3200; 2935; 1597; 1494; 1453; 1397; 1343; 788; 713. - **1H -NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.77-1.84 (tt, $J = 6.8$ Hz, $CH_2CH_2CH_2$), 2.43 (t, $J = 7.1$ Hz, $NHCH_2CH_2CONH$), 2.98-3.04 (m, 2H, $CONHCH_2$), 3.64 (m, 2H, $NHCH_2CH_2CONH$), 3.91-3.94 (t, $J = 6.9$ Hz, $CONHCH_2CH_2CH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 5.86 (s, 2H, austauschbar, NH_2), 6.86 (s, 1H, ImiH-4), 7.05 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.14 (s, 1H, ImiH-5), 7.21-7.34 (m, 5H, Ph), 7.59 (s, 1H, ImiH-2), 7.76 (s, 1H, PurinH-8), 7.92 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, $CONH$). - **MS** (EI, 230 °C): m/z (%) = 419 (65) $[M^{+\bullet}]$, 267 (100) $[M^{+\bullet}-CONH(CH_2)_3Imi]$, 253 (16) $[M^{+\bullet}-CH_2CONH(CH_2)_3Imi]$, 240 (51) $[M^{+\bullet}-CH_2=CHCONH(CH_2)_3Imi]$, 125 (18), 95 (51), 91 (97) $[C_7H_7^+]$, 82 (32) $[CH_2=Imi^{++}H]$, 55 (20).

4.2.3 Purin-2-one

Allgemeine Arbeitsvorschrift (modifiziert nach Divakar^[60]):

Es werden 1 mmol des entsprechenden Purin-2,6-diamins in 3mL Eisessig und 3-5 mL Wasser bei 50 °C gelöst. anschließend lässt man langsam 5 mL $NaNO_2$ -Lösung (10 %) zutropfen. Nach 1 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 %iger Na_2CO_3 -Lösung vorsichtig neutralisiert und mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden absaugt und mindestens einmal mit Ethanol/Wasser umkristallisiert.

4.2.3.1 Purin-2-one mit basischem Zentrum in der N⁶-Alkylseitenkette

4.2.3.1.1 6-[Dialkylaminoalkylamino]purin-2-one

6-[2-(Diethylamino)ethylamino]-9-phenylmethyl-(1*H*,9*H*)-purin-2-on Semihydrat (**16a**)

Aus 0.5 g (1.47 mmol) **6b**. Kristalle, Schmp. 110 °C, Ausb.: 0.3 g (59 %). - C₁₈H₂₅N₆O_{1.5} (349.4) Ber. C 61.9 H 7.21 N 24.1 Gef. C 62.1 H 7.18 N 23.9. - **IR** (KBr) ν = 2969 cm⁻¹; 1649; 1523; 1455; 1407; 718. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 0.95-0.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, 2xCH₃), 2.59 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 5.15 (s, 2H, CH₂Ph), 7.26-7.36 (m, 5H, Ph), 7.83 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz (CF₃COOD) δ (ppm) = 1.52 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, 2xCH₃), 3.50-3.61 (m, 4H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 3.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 4.38 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H NHCH₂), 5.50 (s, 2H, CH₂Ph), 7.38 (m, 2H, PhH-2,6), 7.52 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.22 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): *m/z* (%) = 340 (0.5) [M⁺], 99 (41) [CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂⁺-H], 91 (11) [C₇H₇⁺], 86 (100) [CH₂=N(CH₂CH₃)₂⁺].

6-[3-(Diethylamino)propylamino]-9-phenylmethyl-(1*H*,9*H*)-purin-2-on (**16b**)

Aus 0.4 g (1.13 mmol) **6e**. Kristalle, Schmp. 90 °C, Ausb.: 0.2 g (50 %). - C₁₉H₂₆N₆O (354.4) Ber. C 64.4 H 7.39 N 23.7 Gef. C 64.6 H 7.17 N 23.8. - **IR** (KBr) ν = 2968 cm⁻¹; 1635; 1523; 1455; 1407; 718. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 0.93-0.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 1.64-1.71 (tt, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.42-2.46 (m, 6H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 5.17 (s, 2H, CH₂Ph), 7.25-7.36 (m, 5H, Ph), 7.84 (s, 1H, PurinH-8). - **¹H-NMR** / 400 MHz (CF₃COOD) δ (ppm) = 1.48-1.51 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, 2xCH₃), 2.51-2.55 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.40-3.54 (m, 6H, CH₂N(CH₂CH₃)₂), 3.97-4.00 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NHCH₂), 5.50 (s, 2H, CH₂Ph), 7.38 (m, 2H, PhH-2,6), 7.50-7.54 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.22 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): *m/z* (%) = 354 (7) [M⁺], 325 (14), 255 (13) [M⁺-CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂⁺H], 100 (11) [CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂⁺], 91 (57) [C₇H₇⁺], 86 (100) [CH₂=N(CH₂CH₃)₂⁺], 84 (12), 72 (18), 58 (15), 30 (17).

4.2.3.1.2 Purin-2-one mit basischem Heterocyclus

9-Phenylmethyl-6-(2-(pyrrolidinyl)ethylamino)-(1H,9H)-purin-2-on Semihydrat (17a)

Aus 0.4 g (1.19 mmol) **7a**. Hellbraune Kristalle, Schmp. 95 °C, Ausb.: 0.2 g (49 %). - $C_{18}H_{23}N_6O_{1.5}$ (347.4) Ber. C 62.2 H 6.67 N 24.2 Gef. C 62.3 H 6.36 N 24.4. - **IR** (KBr) $\nu = 3379$ cm^{-1} ; 3258; 2961; 1633; 1594; 1527; 1455; 1410; 1262; 1030; 800; 720. - **1H -NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.70 („s“, 4H, PyrrH-3,4), 2.62-2.65 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.17 (s, 2H, CH_2Ph), 7.25-7.37 (m, 5H, Ph), 7.86 (s, 1H, PurinH-8). - **1H -NMR** / 400 MHz ([D₅]Pyridin) δ (ppm) = 1.63 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 2.47 (br. s, 4H, PyrrH-2,5), 2.76-2.79 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $NHCH_2CH_2$), 3.92 (br. s, 2H, $NHCH_2CH_2$), 5.36 (s, 2H, CH_2Ph), 7.93 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 220 °C): m/z (%) = 338 (0.3) [M^{+}], 97 (57) [$CH_2CH_2Pyrr^{+}H$], 91 (25) [$C_7H_7^{+}$], 84 (100) [$CH_2=Pyrr^{+}$], 42 (13).

9-Phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(1H,9H)-purin-2-on Monohydrat (17b)

Aus 0.5 g (1.42 mmol) **7b**. Kristalle, Schmp. 185 °C, Ausb.: 0.3 g (57 %). - $C_{19}H_{26}N_6O_2$ (370.4) Ber. C 61.6 H 7.07 N 22.7 Gef. C 61.3 H 7.01 N 22.5. - **IR** (KBr) $\nu = 3251$ cm^{-1} ; 2953; 2806; 1635; 1524; 1454; 1407; 1384; 775; 720. - **1H -NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.80-1.83 (m, 6H, PyrrH-3,4 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 2.78-2.82 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.47 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2$), 5.20 (s, 2H, CH_2Ph), 7.24-7.37 (m, 5H, Ph), 7.87 (s, 1H, PurinH-8), 8.16 (br. s, 1H, austauschbar, $NHCH_2$). - **MS** (EI, 170 °C): m/z (%) = 352 (22) [M^{+}], 295 (16), 268 (15) [$M^{+}-CH_2Pyrr$], 255 (30) [$M^{+}-CH_2CH_2Pyrr+H$], 110 (18), 98 (26) [$CH_2CH_2Pyrr^{+}$], 91 (69) [$C_7H_7^{+}$], 84 (100) [$CH_2=Pyrr^{+}$], 70 (18), 55 (12), 43 (28), 28 (28).

9-Phenylmethyl-6-(2-(piperidinyl)ethylamino)-(1H,9H)-purin-2-on Semihydrat (17c)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7d**. Gelbe Kristalle, Schmp. 97 °C, Ausb.: 0.1 g (24 %). - $C_{19}H_{25}N_6O_{1.5}$ (361.4) Ber. C 63.1 H 6.97 N 23.2 Gef. C 63.1 H 7.14 N 23.3. - **IR** (KBr) $\nu = 2935\text{ cm}^{-1}$; 1643; 1407; 719. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.39 (br. s, 2H, PiperiH-4), 1.54 (br. s, 4H, PiperiH-3,5), 2.41 (m, 4H, PiperiH-2,6), 3.39 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.16 (s, 2H, CH_2Ph), 7.25-7.37 (m, 5H, Ph), 7.84 (s, 1H, PurinH-8). - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ (ppm) = 1.30 (br. s, 2H, PiperiH-4), 1.55 (br. s, 4H, PiperiH-3,5), 2.35 (br. s, 4H, PiperiH-2,6), 2.59 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, NHCH_2CH_2), 3.86 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.36 (s, 2H, CH_2Ph), 7.25-7.31 (m, 5H, Ph), 7.94 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 200 °C): m/z (%) = 352 (0.6) [$\text{M}^{+\bullet}$], 111 (51) [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Piperi}^+\text{-H}$], 98 (100) [$\text{CH}_2=\text{Piperi}^+$], 91 (16) [C_7H_7^+].

6-(2-(Morpholin-4-yl)ethylamino)-9-phenylmethyl-(1H,9H)-purin-2-on Semihydrat (17d)

Aus 0.4 g (1.13 mmol) **8a**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 130 °C, Ausb.: 0.2 g (49 %). - $C_{18}H_{23}N_6O_{2.5}$ (363.4) Ber. C 59.5 H 6.38 N 23.1 Gef. C 59.2 H 6.27 N 22.7. - **IR** (KBr) $\nu = 3422\text{ cm}^{-1}$; 2952; 1643; 1408; 719. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.44 (m, 4H, MorphH-3,5), 3.59 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 5.16 (s, 2H, CH_2Ph), 7.26-7.37 (m, 5H, Ph), 7.84 (s, 1H, PurinH-8). - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ (ppm) = 2.42 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 2.64 (t, $J = 6.2$ Hz, NHCH_2CH_2), 3.69 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 3.95 (br. s, 2H, NHCH_2), 5.37 (s, 2H, CH_2Ph), 7.26-7.43 (m, 5H, Ph), 7.95 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): m/z (%) = 354 (0.3) [$\text{M}^{+\bullet}$], 242 (21) [$\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2=\text{CHMorph}^+\text{-H}$], 113 (53) [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Morph}^+\text{-H}$], 100 (100) [$\text{CH}_2=\text{Morph}^+$], 91 (30) [C_7H_7^+], 56 (14).

6-(3-(Morpholin-4-yl)propylamino)-9-phenylmethyl-(1H,9H)-purin-2-on (17e)

Aus 0.5 g (1.36 mmol) **8c**. Kristalle, Schmp. 216 °C, Ausb.: 0.2 g (40 %). - C₁₉H₂₄N₆O₂ (368.4) Ber. C 61.9 H 6.57 N 22.8 Gef. C 61.8 H 6.33 N 22.6. - **IR** (KBr) ν = 3422 cm⁻¹; 2949; 1639; 1407; 1115; 719. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.69-1.76 (tt, J = 6.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.33-2.36 (m, 6H, MorphH-3,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.59-3.82 (br. s, 6H, MorphH-2,6 und NHCH₂), 5.17 (s, 2H, CH₂Ph), 7.26-7.36 (m, 5H, Ph), 7.83 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 70 °C): m/z (%) = 368 (2) [M⁺•], 268 (12) [M⁺•-CH₂Morph], 255 (16) [M⁺•-CH₂CH₂Morph+H], 242 (16) [M⁺•-CH₂=CHCH₂Morph+H], 164 (13), 109 (24), 100 (49) [CH₂=Morph⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 56 (22).

6-(3-(Morpholin-4-yl)propylamino)-7-phenylmethyl-(1H,7H)-purin-2-on Semihydrat (17f)

Aus 0.3 g (0.82 mmol) **8c**. Kristalle, Schmp. 240 °C, Ausb.: 0.2 g (65 %). - C₁₉H₂₅N₆O_{2.5} (377.4) Ber. C 60.4 H 6.62 N 22.3 Gef. C 60.7 H 6.65 N 22.2. - **IR** (KBr) ν = 1614 cm⁻¹; 1577; 1445; 1117; 714. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.50-1.57 (tt, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.05-2.09 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 2.23 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 3.32-3.35 (t, J = 6.8 Hz, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 3.48-3.54 (m, 4H, MorphH-2,6), 5.60 (s, 2H, CH₂Ph), 5.75 (t, J = 5.4 Hz, 1H, austauschbar, CH₂NH), 7.1 (d, J = 7.1 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.28-7.38 (m, 3H, PhH-3,4,5), 8.02 (s, 1H, PurinH-8), 10.99 (s, 1H, austauschbar, PurinNH-1). - **MS** (EI, 160 °C): m/z (%) = 368 (2) [M⁺•], 281 (62), 268 (34) [M⁺•-CH₂Morph], 255 (47) [M⁺•-CH₂CH₂Morph+H], 242 (12) [M⁺•-CH₂=CHCH₂Morph+H], 178 (23), 109 (57), 100 (44) [CH₂=Morph⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 56 (25), 42 (19).

6-(3-(Imidazolyl)propylamino)-9-phenylmethyl-(1H,9H)-purin-2-on Semihydrat (17g)

Aus 0.3 g (0.86 mmol) **9b**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 247 °C, Ausb.: 0.2 g (65 %). - C₁₈H₂₀N₇O_{1.5} (358.3) Ber. C 60.3 H 5.59 N 27.4 Gef. C 60.3 H 5.67 N 27.2. - **IR** (KBr) ν = 3433 cm⁻¹; 1643; 1408; 720. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.98-2.04 (tt, J = 6.9 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 4.01-4.04 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 5.21 (s, 2H, CH₂Ph), 6.89 (s, 1H, ImiH-4), 7.22-7.37 (m, 6H, Ph und ImiH-5), 7.68 (s, 1H, ImiH-2), 7.87 (s, 1H, PurinH-8). -

¹H-NMR / 400 MHz ([D₅] Pyridin) δ (ppm) = 2.17-2.21 (tt, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.82 (br. s, 2H, NHCH₂), 4.02-4.05 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂), 5.39 (s, 2H, CH₂Ph). - **MS** (EI, 35 °C): *m/z* (%) = 349 (37) [M⁺•], 280 (19), 255 (15) [M⁺•-CH₂CH₂Imi+H], 109 (14), 96 (28) [CH₂CH₂Imi+H], 91 (100) [C₇H₇⁺], 82 (15), 68 (16), 65 (14) [C₅H₅⁺].

9-Phenylmethyl-6-(2-(pyridin-2-yl)ethylamino)-(1*H*,9*H*)-purin-2-on (**17h**)

Aus 0.4 g (1.16 mmol) **9e**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 250 °C, Ausb.: 0.2 g (50 %). - C₁₉H₁₉N₆O (346.4) Ber. C 65.9 H 5.24 N 24.3 Gef. C 65.6 H 5.44 N 24.2. - **IR** (KBr) ν = 3238 cm⁻¹; 3062; 2938; 1643; 1595; 1407; 773; 719. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.04-3.08 (t, *J* = 7.1 Hz, NHCH₂CH₂), 3.78 (br. s, 2H, NHCH₂CH₂), 5.18 (br. s, 2H, CH₂Ph), 7.21-7.37 (m, 8H, Ph, NH, PyriH-3 und H-5), 7.69-7.73 (ddd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H, PyriH-4), 7.88 (br. s, 1H, PurinH-8), 8.51 (m, 1H, PyriH-6). - **MS** (EI, 190 °C): *m/z* (%) = 346 (28) [M⁺•], 254 (22) [M⁺•-CH₂Pyri], 241 (23) [M⁺•-CH₂=CHPyri], 106 (27) [CH₂CH₂Pyri⁺•], 93 (27) [CH₂Pyri⁺•+H], 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (14) [C₅H₅⁺], 28 (50).

4.2.3.2 Purin-2-one mit neutralen Substituenten in der N⁶-Alkylseitenkette

4.2.3.2.1 Purin-2-one mit Alkohol-Partialstruktur

6-[(3-Hydroxy)propylamino]-9-phenylmethyl-(1*H*,9*H*)-purin-2-on (**18a**)

Aus 0.3 g (1.01 mmol) **11b**. Gelbe Kristalle, Schmp. 218 °C, Ausb.: 0.2 g (66 %). - C₁₅H₁₇N₅O₂ (299.3) Ber. C 60.2 H 5.72 N 23.4 Gef. C 60.13 H 5.87 N 23.2. - **IR** (KBr) ν = 3264 cm⁻¹; 2943; 1635; 1598; 1408; 775; 718. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.69-1.73 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.45-3.48 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 5.20 (s, 2H, CH₂Ph), 7.26-7.37 (m, 5H, Ph), 7.88 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 240 °C): *m/z* (%) = 299 (26) [M⁺•], 268 (14) [M⁺•-CH₂OH], 254 (11) [M⁺•-CH₂CH₂OH], 91 (100) [C₇H₇⁺].

6-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethylamino]-9-phenylmethyl-(1H,9H)-purin-2-on (18b)

Aus 0.3 g (0.91 mmol) **11c**. Gelbe Kristalle, Schmp. 158 °C, Ausb.: 0.2 g (67 %). - C₁₆H₁₉N₅O₃ (329.2) Ber. C 58.4 H 5.81 N 21.3 Gef. C 58.3 H 5.88 N 21.1. - **IR** (KBr) ν = 3257 cm⁻¹; 2927; 1636; 1598; 1455; 1408; 1123; 1070; 776; 720. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.45-3.94 (m, 8H, NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OH), 5.14 (s, 2H, CH₂Ph), 7.27-7.33 (m, 5H, Ph), 7.74 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): m/z (%) = 329 (14) [M⁺], 254 (27) [M⁺-CH₂OCH₂CH₂OH], 241 (20) [M⁺-CH₂=CHOCH₂CH₂OH], 91 (100) [C₇H₇⁺].

4.2.4 N-(Purin-2-yl)benzolsulfonamide

Allgemeine Arbeitsvorschrift (nach Beaman et al.^[64]):

Es werden 1 mmol des entsprechenden Purin-2,6-diamins in 10 mL wasserfreiem Pyridin bei 70-75 °C gelöst und 0.4 g (1.9 mmol) 4-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid zugegeben. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der braune, abgekühlte Rückstand wird mit 30 mL Wasser versetzt und mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mindestens einmal mit Ethanol/Wasser umkristallisiert.

4.2.4.1 N-(Purin-2-yl)benzolsulfonamide mit basischem Zentrum in der N⁶-Alkylseitenkette**4.2.4.1.1 N-[6-(Dialkylamino)alkylaminopurin-2-yl]benzolsulfonamid***4-Chlor-N-[6-[2-(dimethylamino)ethylamino]-9-phenylmethyl-(9H)-purin-2-yl]benzolsulfonamid (20a)*

Aus 0.3 g (0.96 mmol) **6a**. Hellbraune Kristalle, Schmp. 194 °C, Ausb.: 0.2 g (43 %). - C₂₂H₂₄ClN₇O₂S (486.0) Ber. C 54.4 H 4.98 N 20.2 Gef. C 54.2 H 5.23 N 20.1. - **IR** (KBr) ν = 3412 cm⁻¹; 1612; 1474; 1378 (Sulfonamid); 1241; 1161 (Sulfonamid); 1132; 1085. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.81 („d“, *J* = 4.8 Hz, 6H), 3.32 (m, 2H, nach Austausch, NHCH₂CH₂), 3.60 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.24 (s, 2H, CH₂Ph), 7.21 (m, 2H, PhH-2,6), 7.29-7.33 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.58 (AA‘BB‘, *J* = 8.6 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.96 (AA‘BB‘, *J* = 8.4 Hz, 2H,

SuPhH-2,6), 8.11 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 180 °C): m/z (%) = 485 (0.2) $[M^{+\bullet}]$, 415 (22), 126 (22), 91 (22) $[C_7H_7^+]$, 71 (18), 58 (100) $[CH_2=N(CH_3)_2^+]$, 43 (14) $[CH_2=NHCH_3^+]$.

4.2.4.1.2 N-(Purin-2-yl)benzolsulfonamide mit basischem Heterocyclus

4-Chlor-N-[9-phenylmethyl-6-[3-(pyrrolidinyl)propylamino]-((9H)-purin-2-yl)]benzolsulfonamid Monohydrat (20b)

Aus 0.3 g (0.85 mmol) **7b**. Hellbraune Kristalle, Schmp. 180 °C, Ausb.: 0.2 g (45 %). - $C_{25}H_{30}ClN_7O_3S$ (544.1) Ber. C 55.1 H 5.51 N 18.0 Gef. C 55.1 H 5.58 N 18.2. - **IR** (KBr) ν = 3370 cm^{-1} ; 2965; 1597; 1475; 1378 (Sulfonamid); 1249; 1160 (Sulfonamid); 1135; 1089; 1013; 911; 829; 751; 722; 612. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.71-1.75 (tt, $J = 7.1$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.92 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 2.91 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.18 (br. s, 4H, nach Austausch, PyrrH-2,5), 3.41 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2$), 5.12 (s, 2H, CH_2Ph), 7.19 (m, 2H, PhH-2,6), 7.28-7.31 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.40 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.67 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.87 (m, 3H, SuPhH-2,6 und PurinH-8). - **MS** (EI, 190 °C): m/z (%) = 525 (10) $[M^{+\bullet}]$, 428 (16) $[M^{+\bullet} \cdot CH_2CH_2Pyrr+H]$, 110 (22), 98 (15), 91 (44) $[C_7H_7^+]$, 84 (100) $[CH_2=Pyrr^+]$.

4-Chlor-N-[9-phenylmethyl-6-[2-(piperidinyl)ethylamino]-((9H)-purin-2-yl)]benzolsulfonamid (20c)

Aus 0.3 g (0.85 mmol) **7d**. Hellgraue Kristalle, Schmp. 225 °C, Ausb.: 0.2 g (45 %). - $C_{25}H_{28}ClN_7O_2S$ (526.1) Ber. C 57.1 H 5.37 N 18.6 Gef. C 56.8 H 5.43 N 18.4. - **IR** (KBr) ν = 3405 cm^{-1} ; 2938; 1614; 1380 (Sulfonamid); 1247; 1160 (Sulfonamid); 1135; 1088; 1013; 911; 829; 753; 723; 612. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.40 (br. s, 2H, PiperiH-4), 1.60 (br. s, 4H, PiperiH-3,5), 2.70 (br. s, 6H, nach Austausch, PiperiH-2,6 und $NHCH_2CH_2$), 3.46 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2$), 5.19 (s, 2H, CH_2Ph), 7.19 (m, 2H, PhH-2,6), 7.30 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.48 (AA'BB', $J = 8.1$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.91 (AA'BB', $J = 7.7$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 7.98 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 260 °C): m/z (%) = 525 (0.2) $[M^{+\bullet}]$, 415 (15) $[M^{+\bullet} \cdot CH_2=CHPiperi+H]$, 111 (37), 98 (100) $[CH_2=Piperi^+]$, 91 (20) $[C_7H_7^+]$.

4-Chlor-N-[6-[2-(morpholin-4-yl)ethylamino]-9-phenylmethyl-((9H)-purin-2-yl)]benzolsulfonamid (20d)

Aus 0.3 g (0.85 mmol) **8a**. Rosa Kristalle, Schmp. 215 °C, Ausb.: 0.2 g (45 %). - $C_{24}H_{26}ClN_7O_3S$ (528.0) Ber. C 54.6 H 4.96 N 18.6 Gef. C 54.4 H 5.27 N 18.6. - **IR** (KBr) $\nu = 3365\text{ cm}^{-1}$; 2949; 1620; 1386 (Sulfonamid); 1161 (Sulfonamid); 1091; 1013; 911; 754; 722; 609. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.33-2.44 (m, 6H, MorphH-3,5 und NHCH_2CH_2), 3.57 (br. s, 6H, MorphH-2,6 und NHCH_2), 5.22 (s, 2H, CH_2Ph), 7.20 (m, 2H, PhH-2,6), 7.27-7.32 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.54 (AA'BB', $J = 7.9$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.70 (br. s, 1H, austauschbar, NHCH_2), 7.94 (AA'BB', $J = 8.0$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.03 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 230 °C): m/z (%) = 527 (0.2) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 415 (29) $[\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2=\text{CHMorph}+\text{H}]$, 113 (27), 100 (100) $[\text{CH}_2=\text{Morph}^+]$, 91 (22) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$.

4-Chlor-N-[6-[3-(morpholin-4-yl)propylamino]-9-phenylmethyl-((9H)-purin-2-yl)]benzolsulfonamid (20e)

Aus 0.3 g (0.82 mmol) **8c**. Kristalle, Schmp. 211 °C, Ausb.: 0.2 g (45 %). - $C_{25}H_{28}ClN_7O_3S$ (542.1) Ber. C 55.4 H 5.20 N 18.1 Gef. C 55.6 H 5.37 N 17.8. - **IR** (KBr) $\nu = 3364\text{ cm}^{-1}$; 2928; 1622; 1383 (Sulfonamid); 1161 (Sulfonamid); 1091; 754; 602. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.63 (br. s, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.27-2.33 (m, 6H, MorphH-3,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.33 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.58 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 5.22 (s, 2H, CH_2Ph), 7.20 (m, 2H, PhH-2,6), 7.27-7.32 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.55 (AA'BB', $J = 7.7$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.94 (AA'BB', $J = 8.0$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.02 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 250 °C): m/z (%) = 541 (0.9) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 415 (19) $[\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Morph}+\text{H}]$, 253 (15), 127 (59), 109 (19), 100 (84) $[\text{CH}_2=\text{Morph}^+]$, 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 56 (20).

4-Chlor-N-[6-[3-(imidazolyl)propylamino]-9-phenylmethyl-((9H)-purin-2-yl)]benzolsulfonamid
(20f)

Aus 0.5 g (1.44 mmol) **9b**. Kristalle, Schmp. 200 °C, Ausb.: 0.3 g (40 %). - $C_{24}H_{23}ClN_8O_2S$ (523.0) Ber. C 55.1 H 4.43 N 21.4 Gef. C 54.9 H 4.64 N 21.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3359\text{ cm}^{-1}$; 1622; 1386 (Sulfonamid); 1160 (Sulfonamid); 1091; 754; 609. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.95-1.98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.27 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.97 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 5.22 (s, 2H, CH_2Ph), 6.89 (s, 1H, ImiH-4), 7.21 (m, 3H, PhH-2,6 und ImiH-5), 7.30 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.53 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.65 (s, 1H, ImiH-2), 7.91 (AA'BB', $J = 7.8$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.02 (s, 1H, PurinH-8). - **MS** (EI, 290 °C): m/z (%) = 522 (25) [$\text{M}^{+\bullet}$], 428 (21) [$\text{M}^{+\bullet} - \bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Imi} + \text{H}$], 253 (17), 95 (34), 91 (100) [C_7H_7^+], 82 (20) [$\text{CH}_2 = \text{Imi}^+ + \text{H}$], 68 (14), 28 (17).

4-Chlor-N-[9-phenylmethyl-6-[2-(pyridin-2-yl)ethylamino]-((9H)-purin-2-yl)]benzolsulfonamid
(20g)

Aus 0.4 g (1.16 mmol) **9e**. Hellgraue Kristalle, Schmp. 200 °C, Ausb.: 0.2 g (33 %). - $C_{25}H_{22}ClN_7O_2S$ (520.0) Ber. C 57.7 H 4.26 N 18.9 Gef. C 57.6 H 4.49 N 18.8. - **IR** (KBr) $\nu = 3362\text{ cm}^{-1}$; 1622; 1476; 1384; 1349 (Sulfonamid); 1160 (Sulfonamid); 1092; 754; 610. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 3.02 (m, 2H, NHCH_2CH_2), 3.66 (m, 2H, NHCH_2), 5.23 (s, 2H, CH_2Ph), 7.19-7.25 (m, 3H, PhH-2,6 und PyriH-4), 7.30 (m, 4H, PhH-3,4,5 und PyriH-3), 7.47 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.70 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, PyriH-5), 7.95 (AA'BB', $J = 8.1$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.03 (s, 1H, PurinH-8), 8.52 (s, 1H, PyriH-6). - **MS** (EI, 260 °C): m/z (%) = 519 (16) [$\text{M}^{+\bullet}$], 414 (16) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2 = \text{CHPyri}$], 350 (15), 106 (18), 93 (33) [$\text{CH}_2 = \text{Pyri}^+ + \text{H}$], 91 (100) [C_7H_7^+].

4.2.4.2 N-(Purin-2-yl)benzolsulfonamid mit Ester-Partialstruktur

3-[2-((4-Chlor)phenylsulfonylamino)-9-phenylmethyl-((9H)-purin-6-yl)amino]propansäureethylester (**21**)

Aus 0.5 g (1.47 mmol) **13b**. Kristalle, Schmp. 212 °C, Ausb.: 0.3 g (39 %). - $C_{23}H_{23}ClN_6O_4S$ (515.0) Ber. C 53.6 H 4.50 N 16.3 Gef. C 53.6 H 4.68 N 16.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3425\text{ cm}^{-1}$; 3365; 1729; 1624; 1452; 1384; 1352 (Sulfonamid); 1161 (Sulfonamid); 1091. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.16-1.19 (t, $J = 6.8$ Hz, CH₃), 2.56-2.60 (t, $J = 7.1$ Hz, CH₂CH₃), 3.46 (m, 2H, NHCH₂CH₂), 4.05-4.10 (m, 2H, NHCH₂), 5.22 (s, 2H, CH₂Ph), 7.20 (m, 2H, PhH-2,6), 7.27-7.34 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.52 (AA'BB', $J = 8.0$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.77 (br. s, 1H, austauschbar, NHCH₂), 7.92 (AA'BB', $J = 8.0$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.02 (s, 1H, PurinH-8), 11.21 (br. s, 1H, austauschbar, SO₂NH). - **MS** (EI, 140 °C): m/z (%) = 514 (20) [M⁺•], 441 (17) [M⁺••COOCH₂CH₃], 340 (25), 267 (21), 91 (100) [C₇H₇⁺], 55 (14).

4.2.5 N-(Purin-2-yl)benzolcarbonsäureamide

4.2.5.1 Benzolcarbonsäuren mit Sulfonamid-Partialstruktur

Allgemeine Arbeitsvorschrift (nach Martin et al.^[65]):

Zu einer Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) 3-Chlorsulfonylbenzolcarbonsäure (**22a**) oder 4-Chlorsulfonylbenzolcarbonsäure (**22b**) (beide kommerziell erhältlich) in 20 mL Chloroform werden unter Eiskühlung langsam 15.7 mmol des entsprechendenamins zugetropft. Nach 1 h wird mit 1 N NaOH-Lösung extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen mit Methylenchlorid gewaschen. Die freie Säure fällt nach dem vorsichtigen Ansäuern mit 50 %iger Salzsäure aus. Sie wird abgesaugt und über P₄O₁₀ getrocknet.

4.2.5.1.1 Benzolcarbonsäuren mit Heterocyclen am Sulfonamid

3-[Pyrrolidinylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23a)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.1 g (15.5 mmol) (1H)-Pyrrolidin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (96 %). - $C_{11}H_{13}NO_4S$ (255.3). - 1H -NMR / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.63-1.70 (m, 4H, PyrrH-3,4), 3.14-3.21 (m, 4H, PyrrH-2,5), 7.79 (dd, $J = 7.7$ Hz, 1H, SuPhH-5), 8.06 (m, 1H, SuPhH-4), 8.24 (m, 2H, SuPhH-6,2).

4-[Pyrrolidinylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23b)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.1 g (15.5 mmol) (1H)-Pyrrolidin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (96 %). - $C_{11}H_{13}NO_4S$ (255.3). - 1H -NMR / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.64-1.67 (m, 4H, PyrrH-3,4), 3.15-3.19 (m, 4H, PyrrH-2,5), 7.92 (AA'BB', $J = 8.3$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.14 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-2,6).

3-[Morpholin-4-ylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23c)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.4 g (16.1 mmol) (4H)-Morpholin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (98 %). - $C_{11}H_{13}NO_5S$ (271.3). - 1H -NMR / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.89 (m, 4H, MorphH-3,5), 3.64 (m, 4H, MorphH-2,6), 7.83 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 8.00 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, SuPhH-4), 8.20 (s, 1H, SuPhH-2), 8.28 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, SuPhH-6).

4-[Morpholin-4-ylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23d)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.4 g (16.1 mmol) (4H)-Morpholin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (98 %). - $C_{11}H_{13}NO_5S$ (271.3). - 1H -NMR / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 2.91 (m, 4H, MorphH-3,5), 3.64 (m, 4H, MorphH-2,6), 7.86 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.18 (AA'BB', $J = 8.6$ Hz, 2H, SuPhH-2,6).

3-[(4-Methyl)piperazinylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23e)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.6 g (16.0 mmol) (4H)-1-Methylpiperazin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (94 %). - C₁₂H₁₆N₂O₄S (284.3). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.20 (s, 1H, CH₃), 2.47 (m, 4H, MePiperaH-3,5), 2.93 (m, 4H, MePiperaH-2,6), 7.78 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.94-7.97 (m, 1H, SuPhH-4), 8.17 (s, 1H, SuPhH-2), 8.21 (m, 1H, SuPhH-6).

4-[(4-Methyl)piperazinylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23f)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.6 g (16.0 mmol) (4H)-1-Methylpiperazin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (94 %). - C₁₂H₁₆N₂O₄S (284.3). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.17 (s, 1H, CH₃), 2.40 (m, 4H, MePiperaH-3,5), 2.93 (m, 4H, MePiperaH-2,6), 7.85 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.16 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-2,6).

3-[4-(Pyrimidin-2-yl)piperazinylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23g)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 2.6 g (15.8 mmol) (4H)-1-(Pyrimidin-2-yl)piperazin. Kristalle. Ausb.: 1.5 g (96 %). - C₁₅H₁₆N₄O₄S (348.4). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.99 (m, 4H, PiperaH-2,6), 3.83 (m, 4H, PiperaH-3,5), 6.64 (dd, *J* = 4.8 Hz, 1H, PyrimH-5), 7.78 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.98 (m, 1H, SuPhH-4), 8.20 (s, 1H, SuPhH-2), 8.23 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, SuPhH-6), 8.33 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, PyrimH-4,6).

4-[4-(Pyrimidin-2-yl)piperazinylsulfonyl]benzolcarbonsäure (23h)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 2.6 g (15.8 mmol) (4H)-1-(Pyrimidin-2-yl)piperazin. Kristalle. Ausb.: 1.5 g (96 %). - C₁₅H₁₆N₄O₄S (348.4). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.00 (m, 4H, PiperaH-2,6), 3.83 (m, 4H, PiperaH-3,5), 6.62-6.65 (dd, *J* = 4.8 Hz, 1H, PyrimH-5), 7.86 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.14 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.33 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, PyrimH-4,6).

4.2.5.1.2 Benzolcarbonsäuren mit N-Alkylsulfonamid-Partialstruktur

3-[N-(Phenylmethyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (**24a**)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.7 g (15.9 mmol) Phenylmethylamin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (92%). - $C_{14}H_{13}NO_4S$ (291.3). - **1H -NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 4.00 (s, 2H, CH_2Ph), 7.18-7.27 (m, 5H, Ph), 7.66-7.70 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 8.0 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-4), 8.12-8.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-6), 8.29 (s, 1H, SuPhH-2), 8.31-8.34 (t, $J = 6.2$ Hz, 1H, austauschbar, SO_2NH).

4-[N-(Phenylmethyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (**24b**)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.7 g (15.9 mmol) Phenylmethylamin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (84%). - $C_{14}H_{13}NO_4S$ (291.3). - **1H -NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 4.03 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_2Ph), 7.20-7.29 (m, 5H, Ph), 7.89 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.08-8.10 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.34-8.37 (t, $J = 6.2$ Hz, 1H, austauschbar, SO_2NH), 13.43 (br. s, 1H, austauschbar, COOH).

3-[N,N-Diethylaminosulfonyl]benzolcarbonsäure(**24c**)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.1 g (15.0 mmol) N,N-Diethylamin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (95 %). - $C_{11}H_{15}NO_4S$ (257.3). - **1H -NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.03-1.06 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, $2 \times CH_3$), 3.16-3.21 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, $N(CH_2CH_3)_2$), 7.75 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 8.03-8.06 (m, 1H, SuPhH-4), 8.19-8.21 (m, 1H, SuPhH-6), 8.24 (s, 1H, SuPhH-2).

4-[N,N-Diethylaminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24d)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.1 g (15.0 mmol) N,N-Diethylamin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (95 %). - C₁₁H₁₅NO₄S (257.3). - ¹H-NMR / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 3.16-3.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.91 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.13 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-2,6).

3-[N-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24e)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.2 g (16.0 mmol) N-(2-Methoxy)ethylamin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (94 %). - C₁₀H₁₃NO₅S (259.3). - ¹H-NMR / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.91-2.95 („q“, *J* = 5.7 Hz, 2H, NHCH₂CH₂OCH₃), 3.12 (s, 3H, OCH₃), 3.29 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H, nach Austausch, CH₂CH₂OCH₃), 7.73 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.91 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, austauschbar, SO₂NH), 8.01-8.04 (m, 1H, SuPhH-4), 8.15-8.18 (m, 1H, SuPhH-6), 8.34 (s, 1H, SuPhH-2).

4-[N-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24f)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.2 g (16.0 mmol) N-(2-Methoxy)ethylamin. Kristalle. Ausb.: 1.1 g (94 %). - C₁₀H₁₃NO₅S (259.3). - ¹H-NMR / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 2.93-2.97 („q“, *J* = 5.7 Hz, 2H, NHCH₂CH₂OCH₃), 3.14 (s, 3H, OCH₃), 3.28-3.31 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H, nach Austausch, CH₂CH₂OCH₃), 7.92 (AA'BB', *J* = 8.1 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.13 (AA'BB', *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-2,6).

3-[N-(3-Methoxypropyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24g)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 1.4 g (15.7 mmol) N-(3-Methoxy)propylamin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (98 %). - C₁₁H₁₅NO₅S (259.3). - ¹H-NMR / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.55-1.61 (tt, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂OCH₃), 2.77-2.82 („q“, *J* = 6.8 Hz, 2H, NHCH₂CH₂CH₂OCH₃), 3.14 (s, 3H, OCH₃), 3.25-2.28 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H, nach Austausch, CH₂OCH₃), 7.73-7.79 (m, 2H, 1H austauschbar, SuPhH-5 und SO₂NH), 8.01-8.03 (m, 1H, SuPhH-4), 8.17-8.19 (m, 1H, SuPhH-6), 8.33 (s, 1H, SuPhH-2).

4-[N-(3-Methoxypropyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24h)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 1.4 g (15.7 mmol) N-(3-Methoxy)propylamin. Kristalle. Ausb.: 1.2 g (98 %). - C₁₁H₁₅NO₅S (259.3). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.55-1.61 (tt, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂OCH₃), 2.78-2.83 („q“, *J* = 6.9 Hz, 2H, NHCH₂), 3.14 (s, 3H, OCH₃), 3.25-2.28 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H, nach Austausch, CH₂OCH₃), 7.77 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, austauschbar, SO₂NH), 7.89 (AA‘BB‘, *J* = 8.3 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.12 (AA‘BB‘, *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-2,6).

3-[N,N-Bis-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24i)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22a** und 2.1 g (15.8 mmol) N,N-Bis-(2-Methoxyethyl)amin. Kristalle. Ausb.: 1.4 g (98 %). - C₁₃H₁₉NO₆S (317.4). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.17 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.34-3.37 (m, 4H, nach Austausch, N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 3.41-3.44 (m, 4H, nach Austausch, N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 7.72-7.76 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 8.06 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-4), 8.19 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, SuPhH-6), 8.28 (s, 1H, SuPhH-2).

4-[N,N-Bis-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]benzolcarbonsäure (24j)

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **22b** und 2.1 g (15.8 mmol) N,N-(Bis-2-Methoxyethyl)amin. Kristalle. Ausb.: 1.4 g (98 %). - C₁₃H₁₉NO₆S (317.4). - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 3.17 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.32 (m, 4H, nach Austausch, N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 3.37-3.40 (m, 4H, nach Austausch, N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 7.93 (AA‘BB‘, *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.12 (AA‘BB‘, *J* = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-2,6).

4.2.5.2 N-(Purin-2-yl)benzolcarbonsäureamide mit Sulfonamid-Partialstruktur

Allgemeine Arbeitsvorschrift (modifiziert nach Nair et al.^[90] und Beaman et al.^[64]):

Nach dem Lösen von 2.3 mmol der entsprechenden Benzolcarbonsäure vom Typ **23** oder **24** in 50 mL Chloroform bei 75 °C (Rückfluß) werden etwa 2 mL Thionylchlorid zugesetzt. Nach einer Stunde wird das überschüssige Thionylchlorid und Chloroform abdestilliert, der Rückstand mit 30 mL wasserfreiem Pyridin und 0.4 g (1.14 mmol) **7b** oder **7c** versetzt und 30-60 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Pyridin durch Destillation im Vakuum entfernt. Der verbliebene, dunkelbraune, auf Raumtemperatur abgekühlte Sirup wird in 50 mL Chloroform gelöst und mit 1N NaOH-Lösung zum Entfernen der überschüssigen Säure gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand über Kieselgel gereinigt.

4.2.5.2.1 N-(Purin-2-yl)benzolcarbonsäureamide mit Heterocyclen am Sulfonamid

3-[Pyrrolidinylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (25a)

Aus 0.8 g (3.13 mmol) **23a** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 9 : 1), Schmp. 85 °C, Ausb.: 0.5 g (75 %). - C₃₀H₃₆N₈O₃S (588.7) Ber. C 61.2 H 6.12 N 19.0 Gef. C 60.9 H 6.05 N 18.8. - **IR** (KBr) ν = 3300 cm⁻¹; 2959; 2802; 1683 (C=O); 1622; 1519; 1464; 1384; 1346 (Sulfonamid); 1251; 1162 (Sulfonamid); 1012; 723; 606. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.58-1.61 (m, 4H, PyrrH-3,4), 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.73 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.44 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.11 (br. s, 4H, SO₂PyrrH-2,5), 3.39 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 5.31 (s, 2H, CH₂Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, Ph), 7.73-7.77 (dd, J = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.93-7.98 (m, 3H, 1H austauschbar, NH und SuPhH-4), 8.15-8.19 (m, 3H, SuPhH-2,6 und PurinH-8), 10.78 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 80 °C): m/z (%) = 588 (11) [M⁺•], 504 (21), 491 (70) [M⁺•-CH₂CH₂Pyrr+H], 478 (17) [M⁺•-CH₂=CHCH₂Pyrr+H], 358 (19), 110 (22), 91 (100) [C₇H₇⁺], 84 (96) [CH₂=Pyrr⁺], 70 (24), 42 (42).

4-[Pyrrolidinylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]-benzocarbonsäureamid Semihydrat (25b)

Aus 0.8 g (3.13 mmol) **23b** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 9 : 1), Schmp. 95 °C, Ausb.: 0.3 g (48 %). - $C_{30}H_{37}N_8O_{3.5}S$ (597.7) Ber. C 60.2 H 6.19 N 18.7 Gef. C 60.3 H 6.32 N 18.6. - **IR** (KBr) $\nu = 3402\text{ cm}^{-1}$; 2958; 2801; 1685 (C=O); 1620; 1520; 1463; 1384; 1345 (Sulfonamid); 1250; 1162 (Sulfonamid); 1095; 1009; 724; 614. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.64-1.69 (br. s, 8H, 2xPyrrH-3,4), 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.40-2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.16-3.19 (br. s, 4H, $\text{SO}_2\text{PyrrH-2,5}$), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.30 (s, 2H, CH_2Ph), 7.27-7.35 (m, 5H, Ph), 7.88 (AA'BB', $J = 8.3$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.05 (AA'BB', $J = 8.1$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.69 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 175 °C): m/z (%) = 588 (1) [$\text{M}^{+\bullet}$], 491 (14) [$\text{M}^{+\bullet} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr} + \text{H}$], 110 (17), 91 (65) [C_7H_7^+], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+$], 70 (14), 42 (21).

4-[Pyrrolidinylsulfonyl]-N-[7-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(7H)-purin-2-yl]-benzocarbonsäureamid Monohydrat (25c)

Aus 0.8 g (3.13 mmol) **23b** und 0.4 g (1.14 mmol) **7c**. Braune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 9 : 1), Schmp. 70 °C, Ausb.: 0.3 g (48 %). - $C_{30}H_{38}N_8O_4S$ (606.7) Ber. C 59.3 H 6.26 N 18.4 Gef. C 59.7 H 6.29 N 18.1. - **IR** (KBr) $\nu = 3407\text{ cm}^{-1}$; 2963; 2801; 1686 (C=O); 1616; 1567; 1443; 1389; 1345 (Sulfonamid); 1255; 1162 (Sulfonamid); 1092; 1008; 722; 612. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.56-1.67 (m, 10H, 2xPyrrH-3,4 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.20-2.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.33 (br. s, 4H, PyrrH-2,5), 3.16-3.19 (m, 4H, $\text{SO}_2\text{PyrrH-2,5}$), 3.30-3.33 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.68 (s, 2H, CH_2Ph), 6.69-6.72 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.12 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, PhH-2,6), 7.27-7.37 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.88 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.04 (AA'BB', $J = 8.3$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.35 (s, 1H, PurinH-8), 10.62 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 75 °C): m/z (%) = 588 (0.1) [$\text{M}^{+\bullet}$], 491 (8) [$\text{M}^{+\bullet} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr} + \text{H}$], 351 (20), 308 (35), 267 (36), 254 (84), 110 (15), 91 (77) [C_7H_7^+], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+$], 70 (43), 55 (22), 42 (44).

3-[Morpholin-4-ylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolphosphorsäureamid (25d)

Aus 0.8 g (2.95 mmol) **23c** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 85 °C, Ausb.: 0.5 g (73 %). - $C_{30}H_{36}N_8O_4S$ (604.7) Ber. C 59.6 H 6.00 N 18.5 Gef. C 59.5 H 5.88 N 18.3. - **IR** (KBr) ν = 3405 cm^{-1} ; 2963; 2799; 1665 (C=O); 1620; 1516; 1456; 1385; 1352 (Sulfonamid); 1261; 1170 (Sulfonamid); 1113; 724. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.41-2.46 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 2.84 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 3.41 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2$), 3.59 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 5.30 (s, 2H, CH_2Ph), 7.26-7.36 (m, 5H, Ph), 7.76-7.80 (dd, J = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.88-7.93 (m, 3H, 1H austauschbar, NH und SuPhH-4), 8.10-8.21 (m, 3H, SuPhH-2,6 und PurinH-8), 10.77 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 210 °C): m/z (%) = 604 (11) [$M^{+\bullet}$], 520 (18), 507 (77) [$M^{+\bullet} - \bullet CH_2CH_2Pyrr+H$], 494 (11) [$M^{+\bullet} - CH_2=CHCH_2Pyrr+H$], 358 (14), 110 (21), 98 (16), 91 (64) [$C_7H_7^+$], 84 (100) [$CH_2=Pyrr^+$], 56 (15), 42 (14), 28 (20).

4-[Morpholin-4-ylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolphosphorsäureamid (25e)

Aus 0.8 g (2.95 mmol) **23d** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 106 °C, Ausb.: 0.4 g (58 %). - $C_{30}H_{36}N_8O_4S$ (604.7) Ber. C 59.6 H 6.00 N 18.5 Gef. C 59.5 H 5.97 N 18.4. - **IR** (KBr) ν = 3414 cm^{-1} ; 2963; 2800; 1659 (C=O); 1620; 1516; 1455; 1385; 1352 (Sulfonamid); 1261; 1169 (Sulfonamid); 1113; 946; 724. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.70-1.74 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.40-2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 2.90 (t, J = 4.5 Hz, 4H, MorphH-3,5), 3.37 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2$), 3.64 (t J = 4.6 Hz, 4H, MorphH-2,6), 5.29 (s, 2H, CH_2Ph), 7.27-7.37 (m, 5H, Ph), 7.82 (AA'BB', J = 8.3 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.91 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 8.06 (AA'BB', J = 7.7 Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.67 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 250 °C): m/z (%) = 604 (4) [$M^{+\bullet}$], 520 (12), 507

(48) $[M^{+\bullet}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 494 (11) $[M^{+\bullet}\cdot\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 358 (16), 110 (24), 98 (12), 91 (67) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 56 (21), 42 (20), 28 (19).

3-[Morpholin-4-ylsulfonyl]-N-[7-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(7H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Monohydrat (25f)

Aus 0.6 g (2.21 mmol) **23c** und 0.4 g (1.14 mmol) **7c**. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 8.5 : 1.5), Schmp. 95 °C, Ausb.: 0.4 g (56 %). - $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_5\text{S}$ (622.7) Ber. C 57.9 H 6.15 N 18.0 Gef. C 58.0 H 6.09 N 17.8. - **IR** (KBr) $\nu = 3415\text{ cm}^{-1}$; 2961; 2799; 1683 (C=O); 1616; 1567; 1450; 1389; 1352 (Sulfonamid); 1261; 1170 (Sulfonamid); 1113; 946; 728. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.61 (br. s, 6H, PyrrH-3,4 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.26 (br. s, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.38 (br. s, 4H, PyrrH-2,5), 2.88 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 3.32-3.35 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.62 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 5.69 (s, 2H, CH_2Ph), 6.76 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.13 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, PhH-2,6), 7.28-7.37 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.77-7.81 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 7.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, SuPhH-4), 8.13 (s, 1H, SuPhH-2), 8.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, SuPhH-6), 8.35 (s, 1H, PurinH-8), 10.81 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** ([+]-FAB, DMSO/m-NO₂-Benzylalkohol): m/z (%) = 605 (42) $[M^{++}\text{H}]$, 507 (10) $[M^{+\bullet}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 154 (48), 136 (48), 110 (32), 91 (61) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 79 (34), 55 (15).

4-[Morpholin-4-ylsulfonyl]-N-[7-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(7H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (25g)

Aus 0.6 g (2.21 mmol) **23d** und 0.4 g (1.14 mmol) **7c**. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 7 : 3), Schmp. 95 °C, Ausb.: 0.4 g (58 %). - $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{O}_{4.5}\text{S}$ (613.7) Ber. C 58.7 H 6.03 N 18.2 Gef. C 59.9 H 6.12 N 18.0. - **IR** (KBr) $\nu = 3416\text{ cm}^{-1}$; 2962; 2798; 1689 (C=O); 1616; 1567; 1449; 1390; 1352 (Sulfonamid); 1260; 1169 (Sulfonamid); 1113; 945; 725. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.55-1.61 (m, 6H, PyrrH-3,4 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.21 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.32 (br. s, 4H, PyrrH-2,5), 2.90 (t, $J = 4.5$ Hz, 4H,

MorphH-3,5), 3.30 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.63 (t, $J = 4.6$ Hz, 4H, MorphH-2,6), 5.68 (s, 2H, CH_2Ph), 6.71 (t, $J = 5.2$ Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.12 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, PhH-2,6), 7.27-7.37 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.81 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 8.06 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.34 (s, 1H, PurinH-8), 10.67 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** ([+]-FAB, DMSO/*m*-NO₂-Benzylalkohol): m/z (%) = 605 (37) [$\text{M}^{+\bullet} + \text{H}$], 507 (10) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr} + \text{H}$], 154 (43), 136 (36), 110 (34), 91 (65) [C_7H_7^+], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+$], 77 (23), 55 (14).

3-[(4-Methyl)-piperazinylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (25h)

Aus 0.6 g (2.11 mmol) **23e** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 81 °C, Ausb.: 0.3 g (43 %). - $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_9\text{O}_3\text{S}$ (617.8) Ber. C 60.3 H 6.36 N 20.4 Gef. C 60.1 H 6.26 N 20.2. - **IR** (KBr) $\nu = 3403$ cm^{-1} ; 2939; 2798; 1663 (C=O); 1620; 1517; 1456; 1385; 1351 (Sulfonamid); 1288; 1172 (Sulfonamid); 946; 727. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.12 (s, 3H, CH_3), 2.32 (br. s, 4H, MePiperaH-3,5), 2.41-2.46 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.86 (br. s, 4H, MePiperaH-2,6), 3.43 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.29 (s, 2H, CH_2Ph), 7.26-7.36 (m, 5H, Ph), 7.74-7.78 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 7.87-7.92 (m, 2H, 1H austauschbar, NH und SuPhH-4), 8.09-8.19 (m, 3H, SuPhH-2,6 und PurinH-8), 10.77 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 210 °C): m/z (%) = 617 (1) [$\text{M}^{+\bullet}$], 254 (16), 99 (45), 91 (32) [C_7H_7^+], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+$], 56 (19), 42 (17).

4-[(4-Methyl)-piperazinylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (25i)

Aus 0.9 g (3.17 mmol) **23f** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 9 : 1), Schmp. 95 °C, Ausb.: 0.4 g (57 %). - $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_9\text{O}_{3.5}\text{S}$ (626.8) Ber. C 59.3 H 6.38 N 20.1 Gef. C 59.0 H 6.22 N 19.8. - **IR** (KBr) $\nu = 3314$ cm^{-1} ; 2941; 2799; 1673

(C=O); 1620; 1515; 1455; 1393; 1350 (Sulfonamid); 1287; 1172 (Sulfonamid); 1095; 940; 730; 614. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.35-2.44 (m, 10H, MePiperaH-3,5, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 2.93 (br. s, 4H, MePiperaH-2,6), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 5.29 (s, 2H, CH₂Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, Ph), 7.82 (AA'BB', *J* = 8.3 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.91 (br.s, 1H, austauschbar, NH), 8.05 (AA'BB', *J* = 7.9 Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.67 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 210 °C): *m/z* (%) = 617 (2) [M⁺], 520 (18) [M⁺-•CH₂CH₂Pyrr+H], 110 (29), 99 (85), 91 (46) [C₇H₇⁺], 84 (100) [CH₂=Pyrr⁺], 56 (35), 42 (27).

3-[4-(Pyrimidin-2-yl)piperazinylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (25j)

Aus 0.9 g (2.58 mmol) **23g** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Braune, aufgeschäumte Kristalle (SC ø 2.7cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 98 °C, Ausb.: 0.3 g (39 %). - C₃₄H₃₉N₁₁O₃S (681.8) Ber. C 59.9 H 5.77 N 22.6 Gef. C 59.7 H 6.0 N 22.5. - **IR** (KBr) ν = 3408 cm⁻¹; 1684 (C=O); 1622; 1586; 1550; 1448; 1358 (Sulfonamid); 1260; 1170 (Sulfonamid); 959; 722. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.63 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.40-2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 2.96 (m, 4H, PiperaH-3,5), 3.43 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 3.81 (br. s, 4H, MePiperaH-2,6), 5.29 (s, 2H, CH₂Ph), 6.64 (dd, *J* = 4.8 Hz, 1H, PyrimH-5), 7.26-7.34 (m, 5H, Ph), 7.72-7.76 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.90 (m, 2H, 1H austauschbar, NH und SuPhH-4), 8.14-8.18 (m, 3H, SuPhH-2,6 und PurinH-8), 8.33 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, PyrimH-4,6), 10.75 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 60 °C): *m/z* (%) = 681 (1) [M⁺], 254 (30), 163 (66) [PiperaPyrim⁺], 98 (14), 91 (43) [C₇H₇⁺], 84 (100) [CH₂=Pyrr⁺], 56 (28), 42 (17), 28 (20).

4-[4-(Pyrimidin-2-yl)piperazinylsulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (25k)

Aus 0.9 g (2.58 mmol) **23h** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Braune, aufgeschäumte Kristalle (SC ø 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniak-

gesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 107 °C, Ausb.: 0.4 g (79 %). - $C_{34}H_{39}N_{11}O_3S$ (681.8) Ber. C 59.9 H 5.77 N 22.6 Gef. C 59.8 H 5.80 N 22.5. - **IR** (KBr) $\nu = 3385\text{ cm}^{-1}$; 2934; 1690; 1621; 1585; 1550; 1448; 1358 (Sulfonamid); 1260; 1169 (Sulfonamid); 959; 722. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ([D_6] DMSO) δ (ppm) = 1.63 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.38 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.99 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H, PiperaH-2,6), 3.35 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.84 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H, PiperaH-3,5), 5.28 (s, 2H, CH_2Ph), 6.64 (dd, $J = 4.8$ Hz, 1H, PyrimH-5), 7.26-7.32 (m, 5H, Ph), 7.82 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.90 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 8.03 (AA'BB', $J = 8.0$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.13 (s, 1H, PurinH-8), 8.34 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, PyrimH-4,6), 10.64 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 300 °C): m/z (%) = 681 (5) [$M^{+\bullet}$], 584 (20) [$M^{+\bullet} - \bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr} + \text{H}$], 358 (16), 254 (38), 163 (97) [Pipera-Pyrim $^{+\bullet}$], 110 (20), 91 (84) [$C_7H_7^+$], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+$], 56 (40), 42 (23).

4.2.5.2.2 N-(Purin-2-yl)benzolcarbonsäureamide mit N-Alkylsulfonamid-Partialstruktur

3-[N-(Phenylmethyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26a)

Aus 0.6 g (2.1 mmol) **24a** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellbraune Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 9 : 1), Schmp. 104 °C, Ausb.: 0.2 g (42 %). - $C_{33}H_{36}N_8O_3S$ (624.8) Ber. C 63.4 H 5.8 N 17.9 Gef. C 63.5 H 5.8 N 18.1. - **IR** (KBr) $\nu = 3372\text{ cm}^{-1}$; 2958; 2801; 1683 (C=O); 1620; 1516; 1457; 1384; 1333 (Sulfonamid); 1247; 1161 (Sulfonamid); 1093; 699. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ([D_6] DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.68-1.72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.39-2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.41 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.96 (s, 2H, NHCH_2Ph), 5.31 (s, 2H, CH_2Ph), 7.21-7.36 (m, 10H, 2xPh), 7.68 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, SuPhH-4), 8.10 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, SuPhH-6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 8.26 (s, 1H, SuPhH-2), 10.66 (br. s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 80 °C): m/z (%) = 624 (1) [$M^{+\bullet}$], 527 (48) [$M^{+\bullet} - \bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr} + \text{H}$], 105 (14), 98 (12), 91 (91) [$C_7H_7^+$], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+$], 28 (25).

4-[N-(Phenylmethyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26b)

Aus 1.0 g (3.43 mmol) **24b** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellbraune Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 90 °C, Ausb.: 0.2 g (42 %). - $C_{33}H_{36}N_8O_3S$ (624.8) Ber. C 63.4 H 5.8 N 17.9 Gef. C 63.4 H 6.06 N 17.9. - **IR** (KBr) $\nu = 3357\text{ cm}^{-1}$; 2960; 1660 (C=O); 1622; 1518; 1457; 1384; 1330 (Sulfonamid); 1247; 1161 (Sulfonamid); 1093; 754; 699. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.64 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.40-2.44 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 4.02 (s, 2H, NHCH_2Ph), 5.31 (s, 2H, CH_2Ph), 7.22-7.37 (m, 10H, 2xPh), 7.87-7.91 (m, 3H, 1H austauschbar, SuPhH-3,5 und NHCH_2), 8.00 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 8.32 (br s, 1H, austauschbar, SO_2NH), 10.62 (br. s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 290 °C): m/z (%) = 624 (0.4) [$\text{M}^{+\bullet}$], 527 (48) [$\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}$], 254 (17), 106 (20), 91 (37) [C_7H_7^+], 84 (100) [$\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+$], 70 (13), 42 (13), 28 (13).

3-[N,N-Diethylaminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26c)

Aus 0.5 g (1.94 mmol) **24c** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 60 g : 0.7 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 65 °C, Ausb.: 0.5 g (75 %). - $C_{30}H_{38}N_8O_3S$ (590.8) Ber. C 61.0 H 6.48 N 18.5 Gef. C 61.1 H 6.61 N 18.5. - **IR** (KBr) $\nu = 3299\text{ cm}^{-1}$; 2967; 2798; 1662 (C=O); 1620; 1518; 1464; 1388; 1337 (Sulfonamid); 1249; 1159 (Sulfonamid); 1017; 736; 699. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.02 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2x CH_3), 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.40-2.44 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.10-3.15 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H, $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.39 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.30 (s, 2H, CH_2Ph), 7.29-7.36 (m, 5H, Ph), 7.69-7.73 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, SuPhH-5), 7.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, 1H austauschbar, SuPhH-4), 8.14 (m, 3H, SuPhH-2,6 und PurinH-8), 10.75 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** ([+]-FAB, DMSO/m- NO_2 -Benzylalkohol): m/z (%) = 591 (45) [$\text{M}^{+\bullet}+\text{H}$], 110 (46), 105 (22), 91 (69) [C_7H_7^+], 84 (100) [$\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+$], 55 (16).

4-[N,N-Diethylaminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26d)

Aus 0.5 g (1.94 mmol) **24d** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 82 °C, Ausb.: 0.4 g (60 %). - C₃₀H₃₈N₈O₃S (590.8) Ber. C 61.0 H 6.48 N 18.5 Gef. C 61.1 H 6.61 N 18.4. - **IR** (KBr) ν = 3404 cm⁻¹; 2969; 2799; 1690; 1620; 1518; 1465; 1384; 1336 (Sulfonamid); 1248; 1158 (Sulfonamid); 1015; 721. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.03-1.07 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2xCH₃), 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.73 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.40-2.44 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.10-3.15 (q, J = 7.1 Hz, 4H, SO₂N(CH₂CH₃)₂), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH₂), 5.30 (s, 2H, CH₂Ph), 7.29-7.35 (m, 5H, Ph), 7.87 (AA'BB', J = 8.4 Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.91 (s, 1H, austauschbar, NHCH₂), 8.02 (AA'BB', J = 8.1 Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.65 (br. s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** ([+]-FAB, DMSO/m-NO₂-Benzylalkohol): m/z (%) = 591 (100) [M⁺⁺+H], 520 (15), 493 (18), 110 (20), 107 (21), 105 (15), 91 (40) [C₇H₇⁺], 84 (44) [CH₂=Pyrr⁺], 77 (21).

3-[N-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (26e)

Aus 0.8 g (3.09 mmol) **24e** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.3 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 73 °C, Ausb.: 0.1 g (15 %). - C₂₉H₃₇N₈O_{4.5}S (601.7) Ber. C 57.8 H 6.15 N 18.1 Gef. C 57.6 H 6.33 N 18.2. - **IR** (KBr) ν = 3371 cm⁻¹; 2934; 1681 (C=O); 1622; 1520; 1464; 1384; 1331 (Sulfonamid); 1253; 1162 (Sulfonamid); 1082; 722. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.74 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.41-2.46 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 2.88-2.91 (t, J = 5.6 Hz, 2H, NHCH₂CH₂OCH₃), 3.14 (s, 3H, OCH₃), 3.27 (t, J = 5.6 Hz, 2H, nach Austausch, NHCH₂CH₂OCH₃), 3.41 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.31 (s, 2H, CH₂Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, Ph), 7.67-7.71 (dd, J = 7.8 Hz, 1H, SuPhH-5), 7.92-7.96 (m, 2H, 1H austauschbar, SuPhH-4 und NH), 8.10-8.15 (m, 2H, SuPhH-6 und PurinH-8), 8.25 (s, 1H, SuPhH-2), 10.68 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 130 °C): m/z (%) = 592

(6) $[M^{+\bullet}]$, 495 (48) $[M^{+\bullet}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 254 (18), 110 (17), 98 (12), 91 (59) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 42 (17), 28 (16).

4-[N-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26f)

Aus 0.8 g (3.09 mmol) **24f** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.3 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 85 °C, Ausb.: 0.1 g (15 %). - $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}$ (592.7) Ber. C 58.8 H 6.12 N 18.9 Gef. C 58.7 H 6.28 N 18.7. - **IR** (KBr) $\nu = 3361\text{ cm}^{-1}$; 2934; 1685 (C=O); 1622; 1519; 1463; 1385; 1330 (Sulfonamid); 1248; 1162 (Sulfonamid); 1090; 722. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.44 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.88-2.91 („q“, $J = 5.5\text{ Hz}$, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.15 (s, 3H, OCH_3), 3.30-3.33 (t, $J = 5.4\text{ Hz}$, 2H, nach Austausch, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.33 (s, 2H, CH_2Ph), 7.31-7.36 (m, 5H, Ph), 7.86-7.91 (m, 4H, 2H austauschbar, SuPhH-3,5 und 2xNH), 8.02 (AA'BB', $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H, SuPhH-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.63 (br. s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 180 °C): m/z (%) = 592 (2) $[M^{+\bullet}]$, 495 (28) $[M^{+\bullet}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 351 (20), 267 (18), 254 (31), 110 (18), 98 (11), 91 (72) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 42 (20), 28 (52).

3-[N-(3-Methoxypropyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26g)

Aus 0.8 g (2.93 mmol) **24g** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 67 °C, Ausb.: 0.3 g (43 %). - $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}$ (606.8) Ber. C 59.4 H 6.31 N 18.5 Gef. C 59.2 H 6.40 N 18.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3374\text{ cm}^{-1}$; 2934; 1681 (C=O); 1622; 1520; 1465; 1384; 1330 (Sulfonamid); 1252; 1162 (Sulfonamid); 1102; 722. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.54-1.61 (tt, $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.74 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.42-2.47 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.88-2.91 („q“, $J = 6.6\text{ Hz}$, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.15 (s, 3H, OCH_3), 3.24-3.27 (t, $J = 6.2$

Hz, 2H, nach Austausch, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.41 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.31 (s, 2H, CH_2Ph), 7.27-7.37 (m, 5H, Ph), 7.68-7.72 (m, 2H, 1H austauschbar, SuPhH-5 und NH), 7.91-7.95 (m, 2H, 1H austauschbar, SuPhH-4 und NH), 8.11-8.15 (m, 2H, SuPhH-6 und PurinH-8), 8.24 (s, 1H, SuPhH-2), 10.69 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 100 °C): m/z (%) = 606 (3) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 509 (27) $[\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 351 (12), 254 (21), 110 (15), 98 (13), 91 (70) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 55 (16), 42 (21), 30 (26), 28 (25).

4-[N-(3-Methoxypropyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (26h)

Aus 0.8 g (2.93 mmol) **24h** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Gelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 83 °C, Ausb.: 0.2 g (28 %). - $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_8\text{O}_{4.5}\text{S}$ (615.8) Ber. C 58.5 H 6.34 N 18.2 Gef. C 58.7 H 6.63 N 17.9. - **IR** (KBr) $\nu = 3376\text{ cm}^{-1}$; 2931; 1680; 1622; 1520; 1463; 1384; 1329 (Sulfonamid); 1249; 1160 (Sulfonamid); 724. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.56-1.61 (tt, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.43-2.47 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.79-2.84 („q“, $J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.15 (s, 3H, OCH_3), 3.27-3.32 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, nach Austausch, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.42 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.30 (s, 2H, CH_2Ph), 7.28-7.35 (m, 5H, Ph), 7.74-7.77 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, austauschbar, NH), 7.85 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, SuPhH-3,5), 7.92 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 8.02 (AA'BB', $J = 8.1$ Hz, 2H, SuPhH-2,6), 8.15 (s, 1H, PurinH-8), 10.64 (br. s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 40°C): m/z (%) = 606 (3) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 509 (24) $[\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}+\text{H}]$, 351 (30), 267 (24), 254 (50), 110 (14), 98 (14), 91 (81) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 42 (22), 30 (22), 28 (18).

3-[N,N-Bis-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (26i)

Aus 0.6 g (1.89 mmol) **24i** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.6 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8.5 : 1.5), Schmp. 67 °C, Ausb.: 0.4 g (54 %). - $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_5\text{S}$ (650.8) Ber. C

59.1 H 6.51 N 17.2 Gef. C 58.9 H 6.47 N 17.1. - **IR** (Film) $\nu = 3304 \text{ cm}^{-1}$; 2933; 2360; 1683 (C=O); 1622; 1519; 1463; 1384; 1347 (Sulfonamid); 1251; 1160 (Sulfonamid); 1118; 753. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.85 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.94 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.64 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.37 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.30-3.33 (m, 4H, nach Austausch, N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 3.40-3.43 (m, 6H, nach Austausch, NHCH₂ und N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 5.50 (s, 2H, CH₂Ph), 7.46-7.53 (m, 5H, Ph), 7.88-7.92 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, SuPhH-5), 8.11 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 8.18 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, SuPhH-4), 8.34 (m, 2H, SuPhH-6 und PurinH-8), 8.43 (s, 1H, SuPhH-2), 10.94 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 80 °C): m/z (%) = 650 (5) [M⁺•], 553 (40) [M⁺•-CH₂CH₂Pyrr+H], 254 (17), 148 (20), 110 (18), 98 (12), 91 (89) [C₇H₇⁺], 84 (100) [CH₂=Pyrr⁺], 42 (25), 28 (49).

4-[N,N-Bis-(2-Methoxyethyl)aminosulfonyl]-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (26j)

Aus 0.8 g (2.52 mmol) **24j** und 0.4 g (1.14 mmol) **7b**. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 75 °C, Ausb.: 0.3 g (40 %). - C₃₂H₄₃N₈O_{5.5}S (659.8) Ber. C 58.3 H 6.52 N 17.0 Gef. C 58.6 H 6.45 N 16.9. - **IR** (KBr) $\nu = 3306 \text{ cm}^{-1}$; 2934; 1689; 1622; 1518; 1463; 1347 (Sulfonamid); 1249; 1160 (Sulfonamid); 1117; 755. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.70 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.76-1.80 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.57 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.19 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.38 (m, 4H, nach Austausch, N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 3.44 (m, 6H, nach Austausch, NHCH₂ und N(CH₂CH₂OCH₃)₂), 5.31 (s, 2H, CH₂Ph), 7.27-7.37 (m, 5H, Ph), 7.89-7.93 (m, 3H, 1H austauschbar, SuPhH-3,5 und NH), 8.04 (AA'BB', $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, SuPhH-2,6), 8.16 (s, 1H, PurinH-8), 10.69 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 80 °C): m/z (%) = 650 (19) [M⁺•], 553 (50) [M⁺•-CH₂CH₂Pyrr+H], 272 (27), 254 (14), 110 (26), 98 (12), 91 (57) [C₇H₇⁺], 84 (100) [CH₂=Pyrr⁺], 56 (28), 42 (25), 28 (30).

4.2.5.3 Weitere N-(Purin-2-yl)benzol- und N-(Purin-2-yl)furan-2-carbonsäureamide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Es wird analog der Darstellung der Benzolsulfonsäureamide (siehe Seite 123, Kapitel 4.2.4) gearbeitet. Ölt die Substanz in der wäßrigen Phase aus, wird mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Danach wird das gelbe Öl über Kieselgel eluiert.

Steht das entsprechende Säurechlorid nicht zur Verfügung, wird es aus der zugehörigen Säure durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Chloroform nach der Vorschrift von Nair et al.^[90] dargestellt.

4-[9-Phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-ylaminocarbonyl]-benzolcarbonsäuremethylester Semihydrat (27a)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7b** und 0.6 g (3.34 mmol) Terephthalsäuremonomethylester. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC \varnothing 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 50 g : 0.5 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 9 : 1), Schmp. 70 °C, Ausb.: 0.3 g (51 %). - $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_{3.5}$ (522.6) Ber. C 64.3 H 6.12 N 18.7 Gef. C 64.6 H 6.23 N 18.4. - **IR** (Film) $\nu = 3296 \text{ cm}^{-1}$; 2952; 2801; 1721; 1621; 1461; 1281; 1109; 756. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.65 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.40 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.39 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 3.89 (s, 3H, CH_3), 5.29 (s, 2H, CH_2Ph), 7.26-7.35 (m, 5H, Ph), 7.89 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.93-7.97 (AA'BB', $J = 8.3$ Hz, 2H, Ph'H-3,5), 8.02 (AA'BB', $J = 8.4$ Hz, 2H, Ph'H-2,6), 8.13 (s, 1H, PurinH-8), 10.59 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 250 °C): m/z (%) = 514 (3) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 417 (17) $[\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr} + \text{H}]$, 163 (27), 110 (14), 91 (56) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2 = \text{Pyrr}^+]$, 57 (30), 42 (57).

4-Chlor-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (27b)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7b** und 0.5 g (2.86 mmol) 4-Chlorbenzolcarbonsäurechlorid. Gelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC \varnothing 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel

Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Methanol 9 : 1), Schmp. 57 °C, Ausb.: 0.2 g (36 %). - $C_{26}H_{29}ClN_7O_{1.5}$ (499.0) Ber. C 62.5 H 5.81 N 19.6 Gef. C 62.4 H 5.88 N 19.4. - **IR** (Film) $\nu = 3441\text{ cm}^{-1}$; 3275; 2958; 2799; 1672 (C=O); 1622; 1458; 1383; 1243; 1095; 723. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72-1.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.41-2.46 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.45 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.31 (s, 2H, CH_2Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, Ph), 7.53 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 2H, Ph'H-3,5), 7.90 (AA'BB', $J = 8.3$ Hz, 2H, Ph'H-2,6), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.47 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 180 °C): m/z (%) = 489 (10) $[M^{+\bullet}]$, 407 (17), 396 (85), 383 (16), 139 (33), 110 (19), 91 (73) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (100) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 55 (14), 42 (21).

4-Cyano-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Monohydrat (27c)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7b** und 0.3 g (1.82 mmol) 4-Cyanobenzolcarbonsäurechlorid. Hellbraune Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 152 °C, Ausb.: 0.5 g (88 %). - $C_{27}H_{30}N_8O_2$ (498.6) Ber. C 65.0 H 6.06 N 22.5 Gef. C 65.2 H 5.73 N 22.5. - **IR** (KBr) $\nu = 3313\text{ cm}^{-1}$; 2957; 2230 (Nitril); 1622; 1463; 1384; 1252; 724. - **$^1\text{H-NMR}$** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.67 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.40 (br. s, 2H, nach Austausch, NHCH_2), 5.29 (s, 2H, CH_2Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, Ph), 7.93-7.99 (m, 5H, 1H austauschbar, Ph' und NH), 8.14 (s, 1H, PurinH-8), 10.69 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 220 °C): m/z (%) = 480 (14) $[M^{+\bullet}]$, 396 (23), 383 (100) $[M^{+\bullet}-\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pyrr}]$, 368 (11), 130 (17), 110 (16), 91 (61) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 84 (88) $[\text{CH}_2=\text{Pyrr}^+]$, 42 (13), 28 (64).

3-Cyano-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid Semihydrat (27d)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7b** und 0.5 g (3.4 mmol) 3-Cyanobenzolcarbonsäure. Hellbraune Kristalle (Ethanol/Wasser), Schmp. 104 °C, Ausb.: 0.3 g (54 %). - $C_{27}H_{29}N_8O_{1.5}$ (489.6) Ber. C 66.3 H 5.93 N 22.9 Gef. C 66.6 H 5.85 N 22.7. - **IR** (KBr) $\nu = 3384\text{ cm}^{-1}$; 2957; 2231 (Nitril); 1622; 1463; 1384; 1262; 730. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.72-1.75 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.41-2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.42 (br. s, 2H, nach Austausch, $NHCH_2$), 5.31 (s, 2H, CH_2Ph), 7.27-7.36 (m, 5H, Ph), 7.69 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ph'H-5), 7.91 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 8.01 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ph'H-4), 8.15 (m, 2H, Ph'H-6 und PurinH-8), 8.31 (s, 1H, Ph'H-2), 10.64 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 250 °C): m/z (%) = 480 (10) $[M^{+\bullet}]$, 396 (18), 383 (77) $[M^{+\bullet}-\bullet CH_2CH_2Pyrr]$, 130 (17), 110 (15), 91 (73) $[C_7H_7^+]$, 84 (100) $[CH_2=Pyrr^+]$, 42 (17).

4-Methoxy-N-[9-phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9H)-purin-2-yl]benzolcarbonsäureamid (27e)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7b** und 0.3 g (1.76 mmol) 4-Methoxybenzolcarbonsäurechlorid. Hellgelbe, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.4 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 57 °C, Ausb.: 0.2 g (36%). - $C_{27}H_{31}N_7O_2$ (485.6) Ber. C 66.8 H 6.43 N 20.2 Gef. C 66.8 H 6.49 N 20.2. - **IR** (KBr) $\nu = 3403\text{ cm}^{-1}$; 3287; 2958; 2798; 1686; 1620; 1507; 1460; 1386; 1247; 1174; 1029; 722. - **¹H-NMR** / 400 MHz ($[D_6]$ DMSO) δ (ppm) = 1.66 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.75-1.78 (tt, $J = 6.8$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und $NHCH_2CH_2CH_2$), 3.47 (br. s, 2H, $NHCH_2$), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 5.32 (s, 2H, CH_2Ph), 7.00 (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, 2H, Ph'H-3,5), 7.27-7.34 (m, 5H, Ph), 7.87 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.92 (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, 2H, Ph'H-2,6), 8.13 (s, 1H, PurinH-8), 10.22 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 50 °C): m/z (%) = 485 (11) $[M^{+\bullet}]$, 401 (21) $[M^{+\bullet}-\bullet CH_2Pyrr]$, 388 (100) $[M^{+\bullet}-\bullet CH_2CH_2Pyrr+H]$, 135 (38), 91 (14) $[C_7H_7^+]$, 84 (25) $[CH_2=Pyrr^+]$, 42 (14), 36 (33).

N-[9-Phenylmethyl-6-(3-(pyrrolidinyl)propylamino)-(9*H*)-purin-2-yl]furan-2-carbonsäureamid
Semihydrat (**28**)

Aus 0.4 g (1.14 mmol) **7b** und 0.4 g (3.08 mmol) Furan-2-carbonsäurechlorid. Hellbraune, aufgeschäumte Kristalle (SC ϕ 2.7 cm, Kieselgel/aufgetragene Substanzmenge 40 g : 0.3 g, Fließmittel Methylenchlorid/ammoniakgesättigtes Ethanol 8 : 2), Schmp. 65 °C, Ausb.: 0.1 g (19 %). - $C_{24}H_{28}N_7O_{2.5}$ (454.5) Ber. C 63.4 H 6.16 N 21.6 Gef. C 63.5 H 6.13 N 21.3. - **IR** (KBr) $\nu = 3421$ cm^{-1} ; 2958; 2797; 1693; 1620; 1517; 1464; 1384; 1260; 1165; 724. - **¹H-NMR** / 400 MHz ([D₆] DMSO) δ (ppm) = 1.68 (br. s, 4H, PyrrH-3,4), 1.75-1.82 (tt, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.45 (m, 6H, PyrrH-2,5 und NHCH₂CH₂CH₂), 3.50 (br. s, 2H, NHCH₂), 5.32 (s, 2H, CH₂Ph), 6.67 (m, 1H, FuranH-4), 7.28-7.35 (m, 5H, Ph), 7.42 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H, FuranH-5), 7.90 (s, 1H, FuranH-3), 7.93 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 8.15 (s, 1H, PurinH-8), 10.10 (s, 1H, austauschbar, CONH). - **MS** (EI, 40 °C): m/z (%) = 445 (14) [M⁺•], 361 (25) [M⁺•-•CH₂Pyrr], 348 (100) [M⁺•-•CH₂CH₂Pyrr+H], 91 (40) [C₇H₇⁺], 84 (34) [CH₂=Pyrr⁺], 28 (28).