

Die beschichteten Aluminiumfolien wurden im Dunkeln durch ein Corotron auf eine Spannung U_0 aufgeladen. Mittels eines Elektrometers wurde der Spannungsabfall im Dunkeln und bei der Belichtung mit monochromatischem Licht konstanter Intensität gemessen. Belichtet wurde jeweils 5 Sek. nach dem Aufladen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Brändli, P. Rys, H. Zollinger, H. R. Oswald & F. Schweizer, *Helv.* 53, 1133 (1970).
- [2] R. Brändli, Dissertation ETH, Zürich 1969.
- [3] F. Furrer, Diplomarbeit ETH, Zürich 1969.
- [4] R. Baumeler, Dissertation ETH, Zürich 1972.
- [5] G. Schetty, *Helv.* 53, 1437 (1970).
- [6] Current Problems in Electrophotography, herausgegeben von W. F. Berg & K. Haujfe, Walter de Gruyter Berlin 1972.
- [7] J. Close, B. Tiffany & M. Spielman, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 1265 (1949); L. Katz & M. Cohen, *J. org. Chemistry* 19, 758 (1954).
- [8] H. E. Fierz-David & L. Blangey, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Springer Wien, 8. Auflage 1952.
- [9] H. Pfitzner & H. Baumann, *Angew. Chem.* 70, 232 (1958); Y. Zenichi, S. Seizi & O. Ryohey, *Kogyo Kagaku Zasshi* 63, 1003 (1960), *Chem. Abstr.* 67, 622a (1964).
- [10] K. Hewitt, *J. chem. Soc.* 1926, 822; P. Newberry, *J. chem. Soc.* 1928, 121.

252. Substituenteneinfluss bei der massenspektrometrischen Fragmentierung:

Untersuchungen an N-Methyl- β, β' -diphenyl-diäthylaminen

19. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindungen¹⁾ 2)

von Peter A. Weibel und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(17. VIII. 73)

Summary. Some different substituted N-methyl- β, β' -diphenyl-diethylamines (I) were investigated mass spectrometrically. The main fragmentations and their genesis are summarized in Scheme 2. The molecular ion generates the major fragmentions **a** (m/e 148) and **b** (m/e (147 + X)); **c** (m/e 105) is formed from **a** and **d** (m/e (104 + X)) from **b** by further decomposition. The logarithms of the ratios of the relative ion intensities **a/b**, **c/a** and **d/b** were correlated according to the *Hammelt* equation with different substituent constants. The following correlation coefficients (at 20eV) were found: $r = 0,98$ (σ^+), $r = 0,63$ (σ) and $r = 0,96$ (σ) respectively. On the basis of the above *Hammelt* correlations, the value of this kind of investigation for the elucidation of mass spectral fragmentation mechanisms is discussed.

Der Einfluss von Substituenten auf die unimolekulare massenspektrometrische Fragmentierung aromatischer Systeme ist in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden, vgl. z. B. [2]. Dabei wurde versucht, die Ergebnisse analog denjenigen der Lösungchemie mit der *Hammelt*-Gleichung zu korrelieren.

Für eine Untersuchung dieser Art zeigten sich z. B. substituierte Benzophenone sehr geeignet. *Burse* & *McLafferty* fanden für das Verhältnis der Intensitäten des

¹⁾ 18. Mitteilung, s. [1].

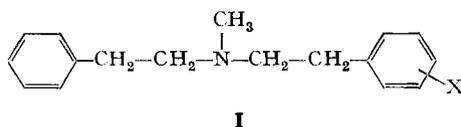
²⁾ P. A. Weibel, Teil der Dissertation, Universität Zürich, 1973.

Benzoylions, verglichen mit dem Molekularion bei Verwendung der *Hammettschen* σ -Konstanten einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,98$; wobei die Reaktionskonstante ρ zu $+1,01$ bestimmt wurde [3]. Analoge Systeme zeigen jedoch keine solche oder nur eine schlechte Korrelation, vgl. z.B. [4].

Vor einiger Zeit untersuchten *Richter & Vetter* das massenspektrometrische Verhalten von verschiedenen substituierten N-Benzyl- β -phenyläthylaminen [5]. Sie stellten eine «homobenzylische» Heterolyse, verbunden mit anchimerer Ringbeteiligung fest. Dabei werden möglicherweise Phenoniumionen (oder über weitere Umlagerungen entsprechende isomere Ionen) gebildet; eine quantitative Auswertung, d.h. eine Korrelation von Ionenintensitätsverhältnissen mit Substituentenkonstanten, wurde nicht vorgenommen.

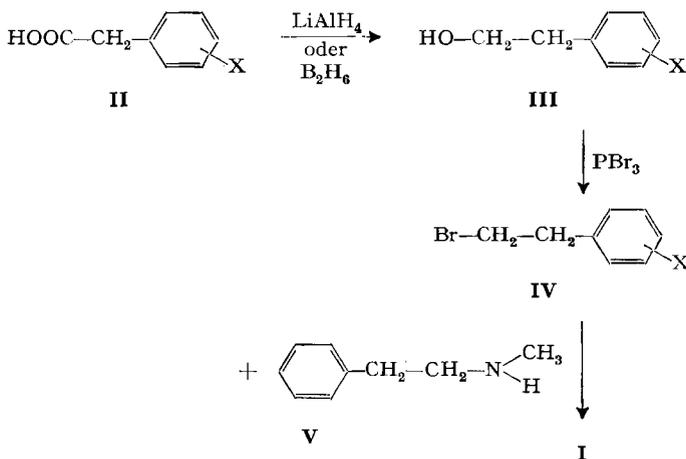
Synthese der Modellverbindungen. – In Fortsetzung unserer Arbeiten über den Substituenteneinfluss bei massenspektrometrischen Fragmentierungsreaktionen [6] haben wir an einem Benzolkern verschieden substituierte N-Methyl- β,β' -diphenyläthylamine der allgemeinen Formel **I** (Schema 1) synthetisiert (vgl. Schema 2) und anschliessend massenspektrometrisch untersucht.

Schema 1



Ausgehend von den käuflichen substituierten Phenylessigsäuren (**II**) wurden im allgemeinen durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion die entsprechenden Alkohole **III** hergestellt. *p*-Chlorphenylessigsäure (**31**) wurde durch Hydrolyse von *p*-Chlorbenzylcyanid bereitet. Für die Reduktion von *m*-Nitrophenylessigsäure zum entsprechenden Alkohol verwendete man Diboran [7]. Die Alkohole **III** überführte man

Schema 2



mit Phosphortribromid in die Bromide **IV**, ausser im Falle von β -(*p*-Nitrophenyl)-äthylbromid (**2**), welches durch Nitrierung von β -Phenyläthylbromid erhalten wurde [8]. Durch Zusammengeben von 1 mol Bromid **IV** und 2 mol *N*-Methyl-(β -phenyl-äthyl)-amin (**V**) in benzolischer Lösung erhielt man neben dem Hydrobromid von **V** die Verbindung **I** [9]. Die beiden Aminoderivate **7** und **10** stellte man aus den entsprechenden Nitroverbindungen **3** und **6** durch katalytische Hydrierung dar (vgl. exper. Teil).

Eingesetzt wurden nur sorgfältig gereinigte, isomerenfreie Ausgangsmaterialien. Die Produkte reinigte man durch Säulenchromatographie, Hochvakuumdestillation und gegebenenfalls durch Kristallisation. Sie wurden durch Verbrennungsanalysen, Dünnschichtchromatogramme, IR-, 60- oder 100-MHz-NMR.- sowie Massenspektren charakterisiert und auf ihre Einheitlichkeit und Struktur hin untersucht. Um möglichst reine Endprodukte zu erhalten, wurden die Reaktionsdauern niedrig gehalten, was auf Kosten einer guten Ausbeute ging.

Die Massenspektren der *N*-Methyl- β , β' -diphenyl-diäthylamine. – Das Massenspektrum der nicht substituierten Verbindung **1** ist sehr charakteristisch, vgl. Fig. 1.

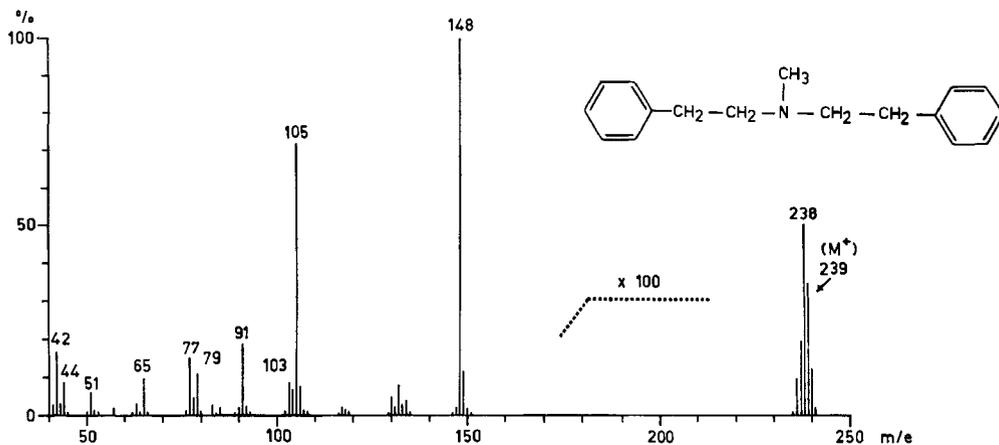


Fig. 1. Massenspektrum von *N*-Methyl- β , β' -diphenyl-diäthylamin (**1**), 70eV

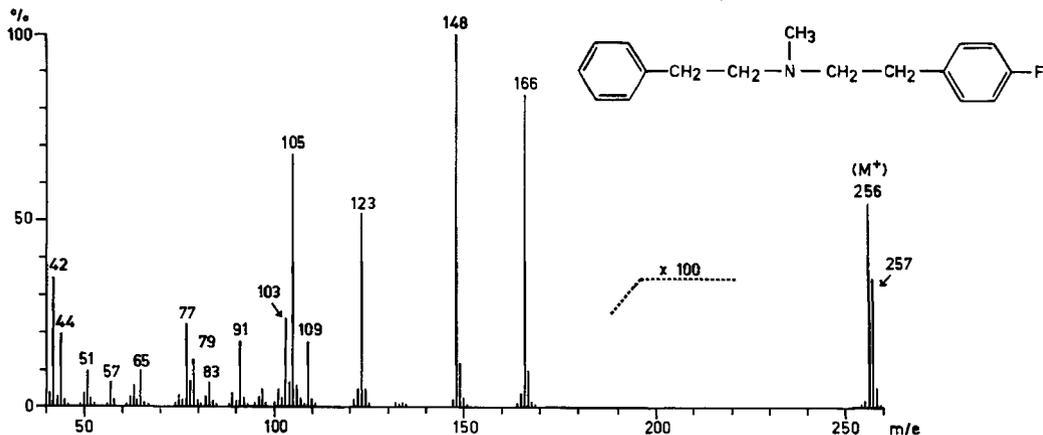


Fig. 2. Massenspektrum von *N*-Methyl- β -(*p*-fluorophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**27**), 70eV

Das Molekular-Ion ist sowohl bei 70 als auch bei 20eV sehr wenig intensiv. Zwei starke Fragmentationensignale bei m/e 148 (Basispik) und m/e 105 kennzeichnen das Spektrum. Schwächere Pike finden sich bei m/e 91, 79, 77, 65, 44 und 42. Wird einer der beiden Benzolringe substituiert, so ändert sich der Charakter des Spektrums nicht. Ausser dem Signal bei m/e 148 tritt ein zusätzliches bei m/e (147 + die Substituentenmasse X) auf; analog wird neben m/e 105 auch m/e (104+X) registriert. Zur Illustration sind die 20eV-Spektren von N-Methyl- β -(*p*-fluorphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**27**) und der entsprechenden *m*-Fluorverbindung **30** abgebildet (Fig. 3 und 4). Die Unterschiede zwischen den 70- und 20eV-Spektren werden durch Vergleich der Spektren von **27** bei 70eV (Fig. 2) und 20eV (Fig. 3) deutlich.

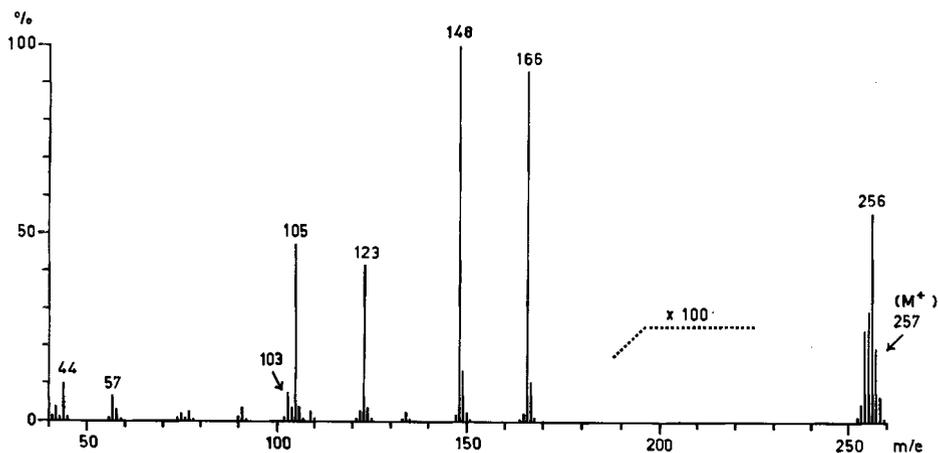


Fig. 3. Massenspektrum von N-Methyl- β -(*p*-fluorphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**27**), 20eV

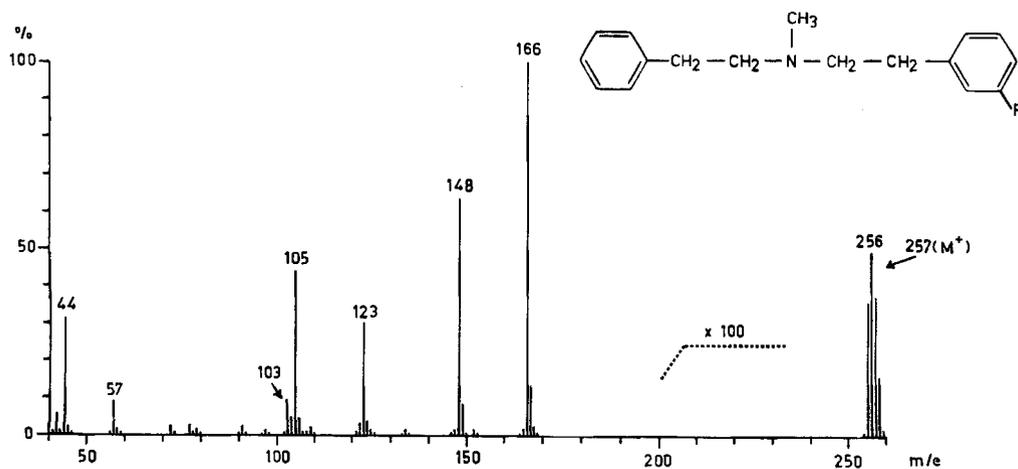
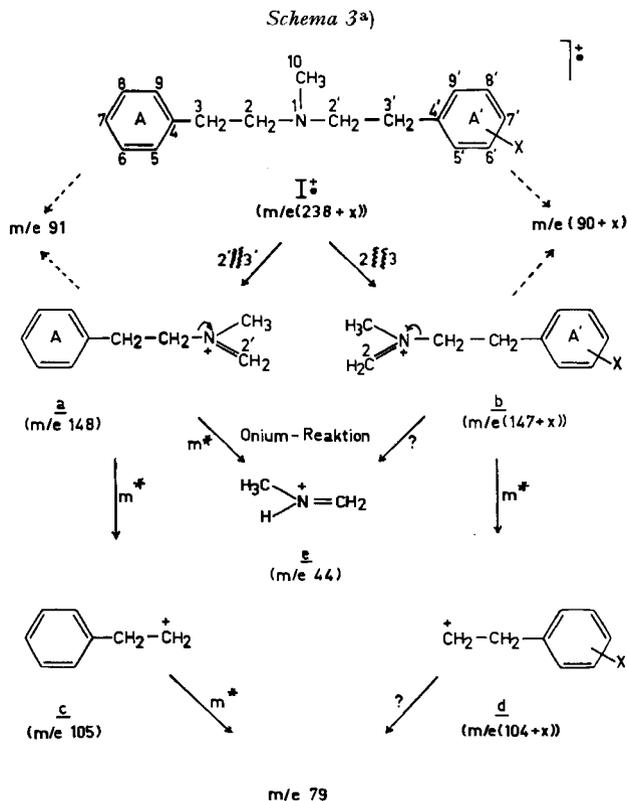


Fig. 4. Massenspektrum von N-Methyl- β -(*m*-fluorphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**30**), 20eV

Das Fragmentierungsverhalten, am Beispiel der Modellverbindung **I**³⁾ in Schema 3 erläutert, wird später diskutiert.

Diskussion der Resultate. - 1. **Zerfall von M⁺ in die Ionen a bzw. b durch α -Spaltung.** Das Molekular-Ion zerfällt durch Spaltung der C(2')-C(3')-Bindung in **a** (*m/e* 148) bzw. durch Spaltung der C(2)-C(3)-Bindung in **b** (*m/e* (147+X)). Die Intensitäten der Molekular-Ionen in den Spektren aller Derivate sind zu schwach, um sie mit denjenigen der Fragment-Ionen **a** und **b** in Beziehung zu setzen. Wir haben deshalb, und um einen *internen Standard* bei der Reaktion zu haben, die Intensitätsverhältnisse **a/b** bei 70 und 20eV bestimmt und diese Werte für die Berechnung der ρ -Werte aus der *Hammert-Gleichung* verwendet⁴⁾. Dazu wurden die aus der Lösungs-



a) Die angegebenen metastabilen Pike wurden bei allen Verbindungen gefunden.

³⁾ Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen vom Typ **I** erwiesen sich unter den Aufnahmebedingungen im Massenspektrometer als thermisch stabil (vgl. z. B. Versuch 12.4).

⁴⁾ Wir haben ausschliesslich das Intensitätsverhältnis der beiden Ionen **a** und **b** gebildet und dabei Folgeionen aus **a** oder **b** bzw. **a** und **b** nicht berücksichtigt. Im Schema 3 sind einige der Folgeionen aus **a** (z. B. **c**, **e**), dem **a**-Folgeion **c** (z. B. *m/e* 79) sowie aus **b** (z. B. **d**) angeführt. Die Bildung von *m/e* 91 bzw. *m/e* (90 + X) aus M⁺ oder Fragment-Ionen ist nicht geklärt, siehe auch später. – Anstelle des von uns gewählten Verhältnisses **a/b** hätte man auch z. B. das Verhältnis **a + c + e + m/e 79.../b + d + ...** bilden können. Da aber dadurch wieder nur ein Teil der Folgeionen der Primärsplaltprodukte erfasst worden wäre und diese auch nur zum Teil richtig (z. B. **e**), haben wir von diesem Verfahren Abstand genommen.

chemie bekannten σ^+ [10]-, σ [11]-, σ^n [12]- und σ^o [13]-Werte gegen die Logarithmen der **a/b**-Verhältnisse aufgetragen. Die erhaltenen Resultate gehen aus den Tab.1⁵⁾ und 2 hervor⁶⁾. Danach wird die beste Korrelation ($r = 0,98$ bei 70 und 20eV) der angegebenen Verhältnisse mit den σ^+ -Werten von *Brown & Okamoto* [10] gefunden (vgl. Fig.5).

$$\log \left(\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \right)^{70+20\text{eV}} = -0,60 \times \sigma^+$$

Tabelle 1. Intensitätsverhältnisse der Fragment-Ionen **a/b**, **d/b** und **c/a** (vgl. Schema 3) aus den 70- und 20eV-Massenspektren.

Formel- Nr.	Substituent X (vgl. I)	$\log \frac{[\mathbf{a} (m/e 148)]}{[\mathbf{b} (m/e (147 + X))]}$		$\log \frac{[\mathbf{d} (m/e (104 + X))]}{[\mathbf{b} (m/e (147 + X))]}$		$\log \frac{[\mathbf{c} (m/e 105)]}{[\mathbf{a} (m/e 148)]}$	
		70eV	20eV	70eV	20eV	70eV	20eV
1	H	0,0	0,0	-0,1518	-0,2765	-0,1518	-0,2765
3	<i>p</i> -NO ₂	-0,3684	-0,4143	-1,1026	-1,1602	+0,0342	-0,1844
6	<i>m</i> -NO ₂	-0,3098	-0,3105	-1,0560	-1,0791	-0,0159	-0,1765
7	<i>p</i> -NH ₂	+0,8296	+0,7533	+0,2623	+0,0031	-0,2807	-0,4828
10	<i>m</i> -NH ₂	+0,2120	+0,1923	-0,1632	-0,3549	-0,2168	-0,4609
13	<i>p</i> -CH ₃	+0,3294	+0,3202	-0,0667	-0,2180	-0,2588	-0,4202
16	<i>m</i> -CH ₃	+0,1786	+0,1831	-0,2031	-0,2003	-0,2573	-0,2757
19	<i>p</i> -OH	+0,5389	+0,5969	+0,0318	-0,0338	-0,3307	-0,4365
24	<i>m</i> -OH	+0,0371	+0,0107	-0,3193	-0,5534	-0,1198	-0,4078
27	<i>p</i> -F	+0,0306	+0,0433	-0,2117	-0,3371	-0,1688	-0,2933
30	<i>m</i> -F	-0,2201	-0,2380	-0,3993	-0,6876	-0,0114	-0,3478
34	<i>p</i> -Cl	+0,0619	+0,0734	-0,3082	-0,5764	-0,2510	-0,5817
37	<i>m</i> -Cl	-0,1609	-0,1466	-0,4904	-0,5971	-0,1267	-0,2596
40	<i>p</i> -OCH ₃	+0,6796	+0,6776	+0,0911	+0,0234	-0,3261	-0,3872
43	<i>m</i> -OCH ₃	+0,1276	+0,1022	-0,3453	-0,5145	-0,2147	-0,3990

Tabelle 2. Korrelation von $\log [\mathbf{a} (m/e 148)]/[\mathbf{b} (m/e (147 + X))]$ mit Substituentenkonstanten

Substituenten- konstante	Elektronen- spannung [eV]	Reaktions- konstante (ρ)	Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate	Korrelations- koeffizient (r)
σ^+	70	-0,60	0,09	0,98
	20	-0,60	0,08	0,98
$\sigma^{o\text{a})}$	70	-0,97	0,24	0,89
	20	-0,96	0,23	0,89
σ	70	-0,85	0,19	0,94
	20	-0,85	0,18	0,94
$\sigma^{n\text{b})}$	70	-1,04	0,26	0,87
	20	-1,06	0,25	0,88

a) Werte für $\sigma_{p\text{-NO}_2}^o = 0,73$; $\sigma_{p\text{-OCH}_3}^o = -0,16$; $\sigma_{m\text{-OCH}_3}^o = 0,06$; $\sigma_{p\text{-OH}}^o = -0,13$.

b) Werte für $\sigma_{p\text{-OH}}^n = -0,201$; $\sigma_{p\text{-OCH}_3}^n = -0,175$; $\sigma_{p\text{-NH}_2}^n = -0,297$.

5) Über die in Tab. 1 angegebene Verbindung hinaus haben wir noch das N',N'-Dimethyl- und das N'-Acetyl-Derivat von **7**, nämlich **9** und **8**, sowie die O-Acetyl- und O-Trideuterioacetyl-Verbindung von **19**, nämlich **20** und **21**, hergestellt und massenspektrometrisch untersucht. Diese vier Derivate eignen sich jedoch für eine quantitative Auswertung nicht, weil **8**, **20** und **21** aus den Ionen (104 + X) Ketten bzw. Dideuterioketten eliminieren. Im Falle der Verbindung **9** werden *m/e* 148 und (104 + X) bei gleicher Massenzahl registriert. Bezüglich der in Tab. 1 aufgeführten Werte vgl. exper. Teil, allgemeine Bemerkungen.

6) Die Berechnungen wurden auf einer IBM-370 des Rechenzentrums der Universität Zürich ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

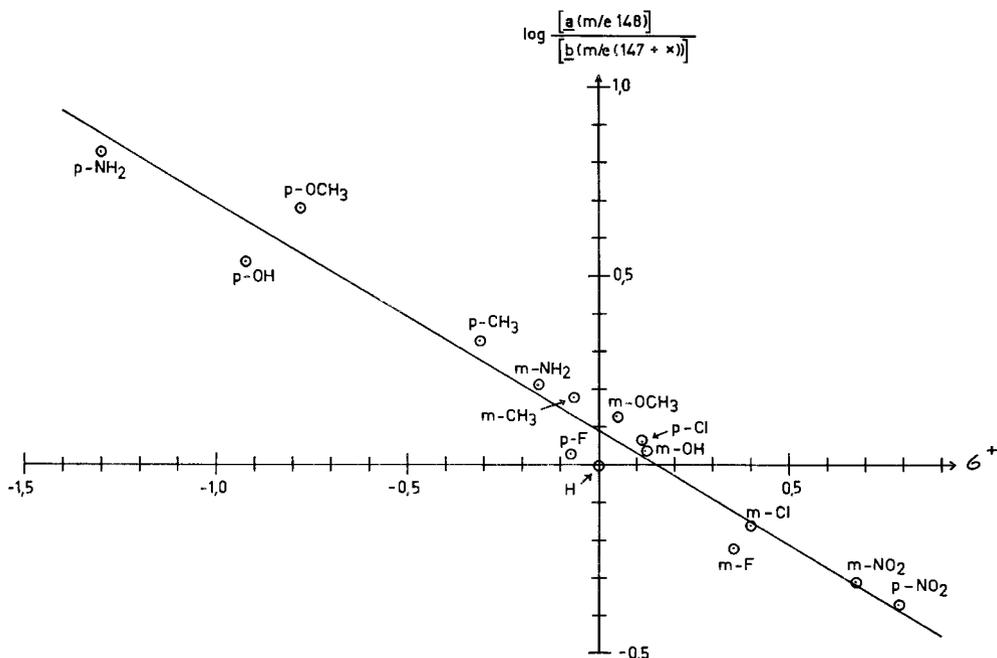


Fig. 5. Abhängigkeit der $\log(a/b)$ (aus 70eV-Spektren) von den σ^+ -Konstanten

Wie aus Tab. 2. hervorgeht, werden mit den anderen Substituentenkonstanten weniger gute Korrelationen erhalten (aus 70eV-Spektren: mit σ : $r = 0,94$; mit σ° : $r = 0,89$; mit σ^n : $r = 0,87$).

σ^+ -Werte widerspiegeln besonders deutlich den Resonanzeffekt bei aromatischen Verbindungen [10]. Es ist deshalb verständlich, dass im vorliegenden Fall, bei dem eine Benzylbindung gespalten wird, die beste Korrelation mit σ^+ -Werten erzielt wird.

Die Reaktionskonstante wurde unter Verwendung der σ^+ -Werte zu $\rho = -0,60$ bestimmt. Der negative ρ -Wert besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Substituenten mit Elektronendonatoreigenschaften erhöht wird. – Ein ähnliches Resultat erhielt *Brown* bei der Untersuchung der massenspektrometrischen Fragmentierung von Benzyl-phenyläthern; das $[X-C_6H_4-CH_2^+]/[M^+]$ -Verhältnis korreliert mit σ^+ ; ρ wurde zu $-0,76$ bestimmt [14].

2. Abspaltung von $H_3C-N=CH_2$ aus **b zu **d**.** – Auf Grund metastabiler Signale, die in den Spektren sämtlicher Modellverbindungen von Typ **I** gefunden wurden, geht das Ion **b** (m/e (147+X)) in **d** (m/e (104+X)) über. Durch Bildung der Verhältniszahlen **d/b** (Tab. 1) und Vergleich mit Substituentenkonstanten wurden die in Tab. 3 nach der *Hammitt*-Beziehung erhaltenen Werte gefunden. Relativ gute Korrelationen werden mit den σ (Fig. 6)- und σ° -Konstanten erzielt, während σ^+ eine etwas schlechtere Korrelation zeigt.

Unter der Annahme, dass die Struktur des Ions **b** im Schema 3 korrekt wiedergegeben ist, ergeben sich für den Zerfall zu **d** und damit für die Struktur von **d** prinzipiell die folgenden, näher in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten (Gl. 1 bis 4, Schema 4).

Schema 4

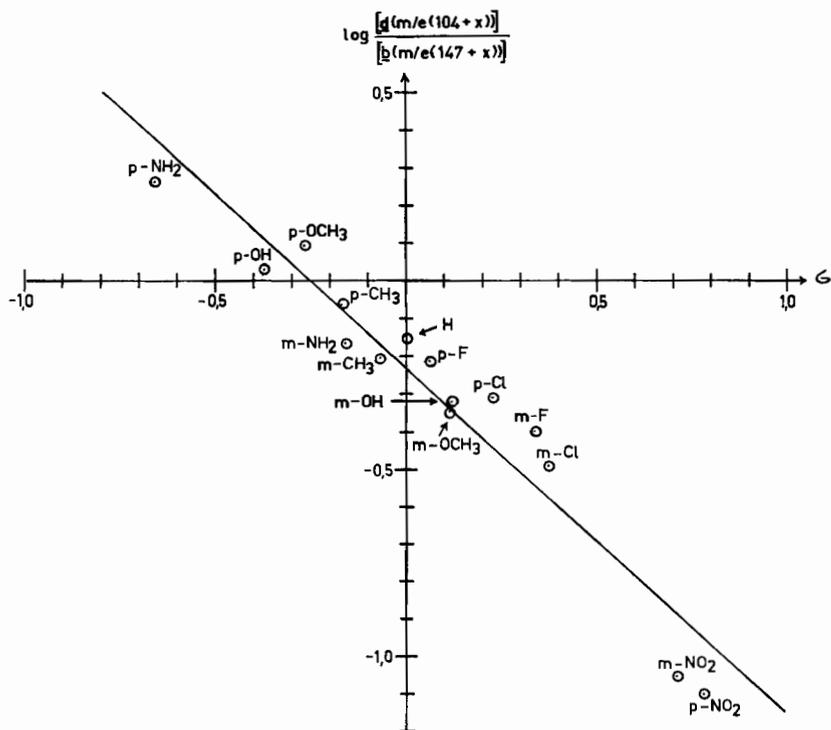
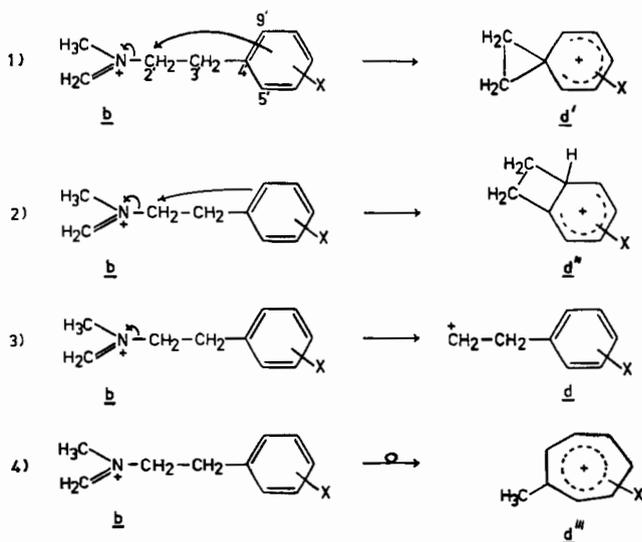


Fig. 6. Abhängigkeit der $\log (d/b)$ (aus 70eV-Spektren) von den α -Konstanten

Tabelle 3. Korrelation von $\log [\mathbf{d} (m/e (104 + X))] / [\mathbf{b} (m/e (147 + X))]$ mit Substituentenkonstanten

Substituenten- konstante	Elektronen- spannung [eV]	Reaktions- konstante (ρ)	Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate	Korrelations- koeffizient (r)
σ^+	70	-0,59	-0,34	0,90
	20	-0,57	-0,48	0,91
$\sigma^{\circ a)}$	70	-1,11	-0,17	0,95
	20	-1,05	-0,32	0,94
σ	70	-0,93	-0,23	0,96
	20	-0,89	-0,38	0,96

a) Bezüglich der σ° -Werte vgl. Fussnote a) Tab. 2.

Bei der ersten Möglichkeit muss der Benzolring am C(2') unter Eliminierung von N-Methyl-methylenimin und Ladungsübertragung in das Phenonium-Ion \mathbf{d}' übergehen. Anchimere Beteiligung von Phenylgruppen unter Bildung von Phenonium-Ionen sind aus der Lösungsschemie bekannt. So liegen die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten für die Acetolyse von *threo*-3-Aryl-2-butyl-brosylat gegen σ^+ -Werte aufgetragen auf einer Geraden; während dieselben Werte gegen die σ -Konstanten aufgetragen, nur für Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften eine Gerade bilden. Hingegen zeigen Verbindungen mit Substituenten, die Elektronendonatoreigenschaften aufweisen, einen bedeutend stärkeren Anstieg der Kurve, was auf die anchimere Beteiligung des substituierten Benzolringes hinweist [15]. Bezüglich ähnlicher Beispiele vgl. [16].

Auch massenspektrometrische Arbeiten über den Nachweis von Phenonium-Ionen bei Fragmentierungsreaktionen liegen vor [17–19]. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung verschiedener *m*- und *p*-substituierter β -Phenyläthylbromide konnte auf Grund von AP.- und IP.-Messungen [17] und von Ionenintensitätsmessungen [19] die Frage, ob das Phenonium-Ion \mathbf{d}' oder das Benzoläthylenium-Ion \mathbf{d} direkt aus dem Molekularion gebildet werden, nicht restlos geklärt werden.

Falls in unserem Beispiel die erste Reaktionsmöglichkeit von Schema 4 zutreffen würde (Bildung des Phenonium-Ions \mathbf{d}'), müsste das Verhältnis \mathbf{d}'/\mathbf{b} mit den σ^+ -Konstanten in der *Hammett*-Gleichung die beste Übereinstimmung geben. Wie bereits erwähnt, entsprechen die erhaltenen Ergebnissen nicht dieser Erwartung. Ebenso wie für den Weg 1 ist für den Weg 2 vom Schema 4 eine Abhängigkeit von σ^+ zu erwarten. Damit sind unserer Meinung nach beide Reaktionsabläufe unwahrscheinlich.

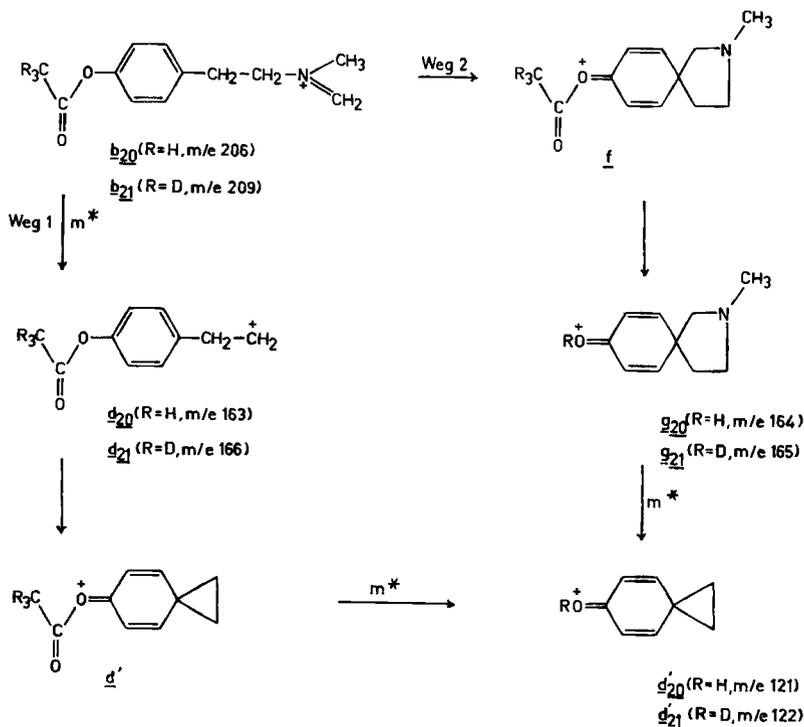
Unter der Annahme, dass die erhaltenen experimentellen Verhältnisse korrekt sind, muss als wahrscheinlichster Reaktionsweg die dritte Möglichkeit angesehen werden. Für derartige Reaktionen ist die Korrelation mit σ - und auch mit σ° -Werten nach *Hammett* zu erwarten [15–16].

Die Bildung von \mathbf{d}'' , eines disubstituierten Tropylium-Ions, aus \mathbf{b} (Weg 4) erscheint infolge von Wasserstoff- und Gerüstumlagerungen und nachfolgender oder gleichzeitiger N-Methyl-methylenimin-Abspaltung unwahrscheinlich. Hingegen ist anzunehmen, dass sich \mathbf{d} in die isomeren Ionen \mathbf{d}' , \mathbf{d}'' und \mathbf{d}''' umlagert; dieser Vorgang ist jedoch mit den bekannten Messmethoden nicht erfassbar.

Die voranstehend diskutierten Resultate werden teilweise auch durch die Spektren der O-Acetyl- und O-Trideuterioacetyl-Derivate **20** bzw. **21** der Verbindung **19** ge-

stützt. Erwartungsgemäss zerfällt das Molekular-Ion von **20** in die Ionen **a** und **b₂₀**. Letzteres spaltet N-Methyl-methylenimin ab und geht in *m/e* 163 über. Dieses jedoch eliminiert Keten und bildet *m/e* 121. Das Ion **d₂₀** kann jedoch in dieser Form als Benzoläthylenium-Ion kein Keten eliminieren, denn die Ladung befindet sich abseits vom Reaktionszentrum. **d₂₀** muss sich daher zu einem isomeren Ion, z. B. **d'** umlagern (die Bevorzugung des Typs **d'** gegenüber den anderen im Schema 4 angegebenen Isomeren geschieht hier ohne besonderen Grund). Aus der Grenzform **d'** kann nun Keten in der üblichen Weise abgespalten werden (vgl. Schema 5).

Schema 5



Neben diesem normalen Abbauweg existiert ein zweiter: Aus dem Ion der Masse 206 wird ebenfalls ein Verlust von Keten zu *m/e* 164 registriert. Aus dem gleichen Grunde wie oben angeführt muss zunächst die Ladung vom Stickstoff an den Sauerstoff übertragen werden; als eine Möglichkeit erscheint das Ion **f**, welches zu **g** (*m/e* 164) zerfällt. Auch **g** kann in **d'** übergehen (m^*).

Die angegebenen Zerfallswege werden durch das Spektrum von **21** gestützt. Das Verhältnis der Abbauwege 1 und 2 lässt sich nicht abschätzen.

Ein ähnliches Verhalten wie bei der O-Acetylverbindung **20** wird auch beim N-Acetyl-Derivat **8** beobachtet.

3. Abspaltung von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}_2$ aus **a zu **c**.** Ebenso wie die Parallelreaktion **b**→**d** wird auch der Übergang **a**→**c** durch intensive metastabile Pike angezeigt. A priori würde man erwarten, dass das Intensitätsverhältnis der Ionen **c** (*m/e* 105) zu **a**

(m/e 148) bei allen Modellsubstanzen vom Typ **I** konstant ist, da der Substituent X in beiden Ionen fehlt und deshalb auf diesen Zerfall keinen Einfluss haben sollte. Wie jedoch aus Tab. 1 hervorgeht, wird weder in den 70- noch in den 20eV-Spektren ein konstantes Verhältnis gefunden. Vielmehr macht es den Anschein, als ob die erhaltenen Verhältniszahlen wie in den beiden vorher betrachteten Reaktionen eine Substituentenabhängigkeit zeigen. Wir haben deshalb die *Hammnett*-Beziehung mit diesen Verhältniswerten und den Substituentenkonstanten σ^+ , σ° und σ berechnet (vgl. Tab. 4). Mit allen drei Substituentenkonstanten wurden jedoch nur schlechte Korrelationen gefunden (bei 70eV: σ^+ : $r = 0,85$; σ° : $r = 0,85$; σ (Fig. 7): $r = 0,87$)⁷⁾. Die Verhältniswerte aus den 20eV-Spektren zeigen keine Korrelation mit den Substituentenkonstanten (r zwischen 0,60 und 0,63).

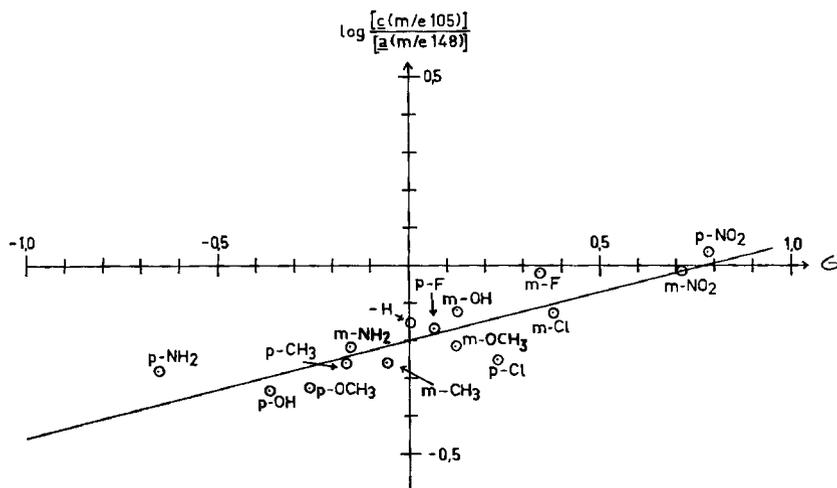


Fig. 7. Abhängigkeit der $\log(c/a)$ (aus den 70eV-Spektren) von σ -Konstanten

Als Ursache für das nicht konstante c/a -Verhältnis können mehrere Gründe verantwortlich sein:

3.1. Es besteht die Möglichkeit, dass das Ion **c** nicht ausschliesslich aus **a** gebildet wird, sondern dass ein Teil dieser Ionen einen anderen Bildungsweg haben. Als Stamm-Ionen kommen prinzipiell das Molekular-Ion, das $[M-1]^+$ -Ion und **b** in Frage.

Wie bereits erwähnt wurde, sind die Signale aller Spektren der Verbindungen vom Typ **I** im Molekularbereich äusserst intensitätsschwach; sie sind deshalb für eine quantitative Auswertung ungeeignet. Jedoch sollte eine etwaige Bildung von **c** aus M^+ oder $[M-1]^+$ von der Art des Substituenten unabhängig sein, weil der Substituent vom Reaktionszentrum durch vier nicht konjugativ verbundene Atome (Fall: $M^+ \rightarrow c$) bzw. durch vermutlich zwei nicht konjugativ verbundene Atome (Fall: $[M-1]^+ \rightarrow c$) getrennt ist.

7) Die Korrelationskoeffizienten werden auch dann nicht besser, wenn die *p*- und *m*-Methylverbindungen **13** und **16** bei der Berechnung nicht mitberücksichtigt werden. (In den Spektren von **13** und **16** erscheinen die Ionen **c** und m/e (90 + X) bei gleicher Masse (m/e 105); vgl. Schema 3).

Tabelle 4. Korrelation von $\log [c (m/e 105)]/[a (m/e 148)]$ mit Substituentenkonstanten

Substituenten- konstante	Elektronen- spannung [eV]	Reaktions- konstante (ρ)	Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate	Korrelations- koeffizient (r)
σ^+	70	+ 0,17	- 0,17	0,85
	20	+ 0,12	- 0,35	0,60
$\sigma^{\circ a)}$	70	+ 0,30	- 0,21	0,85
	20	+ 0,22	- 0,38	0,63
σ	70	+ 0,26	- 0,20	0,87
	20	+ 0,19	- 0,37	0,63

a) Bezüglich der σ° -Werte vgl. Fussnote a) Tab. 2.

Einem Zerfall von **b** in **c** bzw. eines seiner Isomeren müsste eine dramatische Umlagerung vorausgehen; eine Substituentenabhängigkeit wäre jedoch zu erwarten. Wir schliessen deshalb die Bildung eines nennenswerten Anteils des Ions mit Masse 105 aus anderen Ionen als **a** aus.

3.2. Ein entscheidender Punkt scheint der Energieinhalt der Ionen **a** und **b** zu sein. Bei der Bildung von **b** wird die Bindung C(2)–C(3) gebrochen. Diese ist weit genug vom Substituenten im Ring A' entfernt, so dass man annehmen muss, dass das durch den Bruch entstehende Ion **b** einen Energieinhalt mit einer relativ kleinen Streuung besitzt, die derjenigen des Molekular-Ions entspricht. Diese Überlegungen werden durch die gute Korrelation des **d/b**-Verhältnisses mit den σ -Werten gestützt. – Demgegenüber entsteht das Ion **a** durch Spaltung der C(2')–C(3')-Bindung, die benzyllisch zu Ring A angeordnet ist, der den Substituenten trägt. Damit kann der Substituent X direkt die Intensität des unsubstituierten Ions **a** beeinflussen und seinen Energieinhalt mitbestimmen.

Würde **a** ausschliesslich in **c** übergehen, müsste das **c/a**-Verhältnis den variablen Energieinhalt von **a** widerspiegeln. Eine Erklärung für die Tatsache, dass dies nur sehr beschränkt gilt (70eV: r = 0,85), liegt in Konsekutiv- und Kompetitivreaktionen von **c** bzw. **a**: Einerseits kann **c** durch Abspaltung von C_2H_2 in das Ion $m/e 79$ (**m***) übergehen, was analog wie beim Zerfall von **20** nur durch eine Gerüstumlagerung von **c** möglich ist, und andererseits wird **e** ($m/e 44$) aus **a** gebildet, was ebenfalls durch metastabile Signale angezeigt wird. Ferner können wir die Bildung des Ions $m/e 91$ aus **a** nicht ausschliessen. Auch andere Nebenreaktionen von **c** sind möglich.

Wir nehmen an, dass je nach dem Energieinhalt von **a** die Weiterreaktion zu einem der Folgeionen – **c**, **e** und $m/e 91$ u.a. – in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des jeweiligen Übergangszustandes erleichtert oder erschwert wird. Gestützt wird diese Überlegung durch die noch wesentlich schlechtere Korrelation bei niedrigerer Ionisierungsspannung (20eV: r = 0,60!). Bei niedrigerer Ionisierungsspannung laufen Umlagerungsreaktionen bevorzugt ab, was sich besonders störend auf den Korrelationskoeffizienten r auswirken kann.

Eine Korrelation zwischen einer Substituentenkonstanten und einem korrigierten bzw. erweiterten "**c**"/**a**-Verhältnis unter Einbezug von Intensitäten der Ionen der Neben- bzw. Folgereaktionen ist ebenfalls nicht möglich, weil die Bildungswege dieser Ionen nicht eindeutig sind: So könnte prinzipiell z.B. $m/e 91$ sowohl aus dem Mole-

kular-Ion als auch aus **a** gebildet werden. Ferner wird, wie erwähnt, die Bildung von **e** aus **a** durch metastabile Signale angezeigt. Der Weg **b** → **e** ist jedoch ebenso möglich, obwohl keine entsprechenden metastabilen Übergänge registriert werden. Schliesslich lässt sich auch m/e 79 aus **d** durch Verlust von C_2HX erklären; m^* fehlen im Gegensatz zur Reaktion $c \rightarrow m/e$ 79.

Die relativ gute Korrelation des **d/b**-Verhältnisses mit σ -Werten bei 70 und 20eV im Gegensatz zu dem entsprechenden **c/a**-Verhältnis beweist zwar die Abhängigkeit dieser Reaktion von der Art des Substituenten X und deutet eine relativ kleine Streuung des Energieinhaltes von **b** an, sie sagt jedoch nichts über einen möglichen kleineren Anteil von Neben- und Folgereaktionen, die ebenfalls eine Substituentenabhängigkeit zeigen können.

Eine Korrelation von Substituentenkonstanten mit einem $[m/e\ 91]/[m/e\ (90+X)]$ -Verhältnis oder anderer Ionenintensitätsverhältnisse wie z. B. $[m/e\ 91]/\mathbf{a}$ und $[m/e\ (90+X)]/\mathbf{b}$ wurde nicht gefunden. Über die Bildung der Ionen 91 und (90+X) lassen sich auf Grund der vorliegenden experimentellen Befunde keine Aussagen machen⁸⁾.

Schlussbetrachtungen. – Wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, zerfällt die Modellverbindung **I** im Massenspektrometer in wenige intensive Fragment-Ionen. Intensitätsverhältnisse aus den Ionen **a** (m/e 148), **b** (m/e (147+X)) und **d** (m/e (104+X)) lassen sich gut mit den aus der Lösungsschemie bekannten Substituentenkonstanten korrelieren. Andere dieser intensiven Fragment-Ionen zeigen, obwohl a priori anzunehmen ist, keine derartige Abhängigkeit. Wir nehmen an, dass diese Ionenintensitätsverhältnisse stark von Konkurrenz- und Konsekutivreaktionen, die ebenfalls in den Massenspektren von **I** nachweisbar sind, beeinflusst werden. Diese Nebenreaktionen ihrerseits widerspiegeln teilweise die Streuung des Energieinhaltes der Stamm-Ionen.

Ähnliche Befunde haben andere Autoren dazu veranlasst, Faktoren anzuführen, die unimolekulare Reaktionen im Massenspektrometer beeinflussen [20–21]. Während diese Faktoren bei der Korrelation von **a/b** mit σ^+ -Werten durch den internen Standard sich gegenseitig weitgehend aufheben, können sie bei den anderen Reaktionen nicht vernachlässigt werden. Besonders wichtig scheinen für den vorliegenden Fall die Faktoren 1 (interne Energieverteilung des Stamm-Ions), 2 (Stabilisierung des Folge-Ions), 4 (sekundäre Zerfallsreaktionen der Folge-Ionen) zu sein [20].

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage nach dem Wert derartiger Korrelationen für die Strukturableitung von Folge-Ionen und für die Aufklärung von Fragmentierungsmechanismen überhaupt. In dieser Beziehung besitzen nur sehr wenige bekannte Beispiele eine Aussagekraft. Diese stammen aus einheitlich verlaufenden Zerfallsreaktionen, die zu Ionen hoher Intensität führen. Sobald jedoch Nebenreaktionen auftreten, deren Ausmass nicht unbedingt durch die Intensitäten der entsprechenden Ionen voll erfassbar ist, oder/und kompliziertere und vielschichtigere Zerfallsmechanismen quantitativ untersucht werden, erhält man keine oder schlechte Korrelationen der Intensitätsverhältnisse mit Substituentenkonstanten. Gerade kompliziertere Zerfallsmechanismen sind die am meisten bei massenspektrometrischen Abbaureaktionen beobachteten Prozesse. Solange die Störfaktoren nicht exakt be-

⁸⁾ Apparative Gründe verhinderten leider reproduzierbare Messungen von IP.- und AP.-Werten.

stimmbar sind, erscheinen uns derartige Untersuchungsmethoden von nur geringem Wert.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. P.A.W. dankt dem *Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium. Ferner danken wir den Herren PD Dr. J. Seibl (ETH, Zürich), Dr. W. Vetter (*Hoffmann-La Roche*, Basel) und N. Bild für massenspektrometrische Messungen, Dr. T. Winkler für die Hilfe beim Aufstellen des Computerprogrammes, H. Frohofer für IR-Spektren und Verbrennungsanalysen sowie Dipl.-chem. R. Hollenstein für das ^{13}C -NMR-Spektrum. Den Herren Dr. W. Vetter und Dr. W. J. Richter (*Ciba-Geigy AG*, Basel) danken wir für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. auf *Kofler*-Block. – IR.-Spektren, sofern nicht anders vermerkt, als Film aufgenommen; Angaben in cm^{-1} . – NMR.-Spektren in CCl_4 bei 60 oder 100 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *m* = Multiplett. Angegeben werden die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. ^{13}C -NMR. mit *Varian-XL-100-15*-Gerät. – Die Massenspektren (MS.) wurden mit einem *CEC*-Gerät Typ 21-110B (70eV, Direkteinlass bei 200°) gemessen; Angaben in *m/e* (rel. %) ab *m/e* 40 (> 5% ausser *M*⁺). Hochauflösung mit MS902S/DS30-System. *Quantitative MS.* bei 70 und 20eV (Beschleunigungsspannung 8KV, Direkteinlass, Ionenquellentemp. 200°, niedrige Repellerspannung). Die in Tabelle 1 angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus 10 Messungen dar; sie sind deshalb nicht unbedingt aus den im exper. Teil aufgeführten Werten berechenbar. – Abdampfoperationen mit einem Rotationsverdampfer (RV.) bei 30–40°/12 Torr. – Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel HF₂₅₄ (*Merck*, nach *Stahl*). Präparative Chromatographie an Kieselgel 0,05–0,2 mm (*Merck*). Zur Sichtbarmachung der Flecke der Endprodukte diente das Kaliumjodoplatinat-Reagens [22]. Sämtliche Endprodukte wurden säulenchromatographisch gereinigt, der Rückstand der Hauptfraktion entweder umkristallisiert oder im Falle von Ölen bei ca. 100°/10⁻³ Torr getrocknet. Alle Zwischenprodukte sind, sofern nicht anders angegeben, gelbliche bis farblose Flüssigkeiten. Bei den Endprodukten handelt es sich, wenn nicht anders vermerkt, um gelbe bis gelbliche dickflüssige Öle. Bei der Herstellung dieser Produkte wurde nicht auf die Ausbeute geachtet, da mit längerer Kochzeit störende Nebenprodukte auftreten, vgl. [6].

1. *N-Methyl-β,β'-diphenyl-diäthylamin* (**1**), vgl. [9]. 1,85 g (0,01 mol) β-Phenyläthylbromid (*Fluka* purum, gas-chromatographisch rein) und 2,70 g (0,02 mol) N-Methyl-(β-phenyläthyl)-amin (*EGA-Chemie*, gas-chromatographisch rein) wurden in 25 ml Benzol unter nachgereinigtem Stickstoff während 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf filtrierte man das ausgefallene N-Methyl-(β-phenyläthyl)-amin-hydrobromid ab und extrahierte das Amin **1** mit 2N HCl. Die salzsaure Lösung stellte man mit 4N NaOH alkalisch und extrahierte das Amin **1** mit Chloroform. Der Chloroformextrakt wurde über MgSO_4 getrocknet, das Chloroform am RV. abgedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol 10:1) gereinigt. – IR.: 2790 ($>\text{N}-\text{CH}_3$), 1604, 1496 (Aromat.), 747, 698 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,15 (*s*-artiges *m*, 10 aromat. H); 2,66 (*s*-artiges *m*, 2 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}<$); 2,31 (*s*, $>\text{N}-\text{CH}_3$). – MS.: 239 (*M*⁺, < 1), 149 (12), 148 (100), 106 (7), 105 (72), 104 (6), 103 (9), 91 (18), 79 (12), 77 (15), 65 (9), 51 (6), 44 (9), 42 (17) (vgl. Fig. 1).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$ (239, 363) Ber. C 85,30 H 8,84 N 5,85% Gef. C 85,33 H 8,73 N 6,09%.

2.1. β-(*p*-Nitrophenyl)-äthylbromid (**2**), vgl. [8]. 20,4 g Acetanhydrid (*Merck*) und 12,0 g Eisessig (*Merck*) wurden bei 0° vorgelegt und 12,6 g rauchende Salpetersäure langsam zugetropfelt. Hierauf wurden während 1 1/4 Std. 18,5 g β-Phenyläthylbromid (*Fluka* purum) bei –5° langsam zugetropfelt. Anschliessend wurde während 3 Std. bei 0° weitergerührt. Dabei fiel ein gelbliches Produkt aus. Die gesamte Reaktionsmischung wurde in eine Lösung von 26,5 g Natriumcarbonat in 200 ml Eiswasser gegeben und abfiltriert. Der gelbe Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und die Lösung mehrmals mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Danach destillierte man das Benzol ab und kristallisierte den Rückstand aus Hexan. Ausbeute: 13,5 g. Smp. 68,5° -

IR. (KBr): 1598, 1502 (Aromat.), 1335 (konjug. NO_2), 851 (parasubst. Aromat.). – NMR.: $\delta_A = 8,13$, $\delta_B = 7,37$ (*AB*-System; $J = 8,7$ Hz; 4 aromat. H); 3,69–3,10 (*m*; 4 H; $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$). – MS.: 231 (M^+ , 21,5), 229 (M^+ , 22), 214 (8), 212 (8), 151 (10), 150 (100), 136 (32), 120 (8), 104 (37), 103 (44), 102 (13), 92 (14), 91 (15), 90 (12), 89 (11), 78 (35), 77 (66), 76 (9), 65 (11), 63 (14), 52 (8), 51 (27), 50 (16), 43 (15).

2.2. *N*-Methyl- β -(*p*-nitrophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (3). Analog Versuch 1 wurden 5,75 g des Bromids **2** und 6,75 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin während 12 Std. in 50 ml Benzol unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte gemäss Versuch 1. – IR.: 2790 ($>\text{N—CH}_3$), 1605 (Aromat.), 1517, 1345 (konjug. —NO_2), 857 (parasubst. Aromat.), 746, 699 (monosubst. Aromat.). – NMR.: $\delta_A = 8,03$, $\delta_B = 7,22$ (*AB*-System; $J = 9,2$ Hz; 4 aromat. H); 7,10 (breites *s*; 5 aromat. H); 2,63 (*s*-artiges *m*; 8 Methylenprotonen); 2,28 (*s*; $>\text{N—CH}_3$). – MS.: 284 (M^+ , <1), 194 (13), 193 (100), 150 (9), 149 (7), 148 (49), 106 (6), 105 (58), 104 (20), 103 (19), 92 (10), 91 (27), 90 (10), 89 (9), 79 (13), 78 (21), 77 (25), 65 (12), 63 (8), 57 (9), 51 (12), 44 (13), 42 (32).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (284,363) Ber. N 9,85 Gef. N 9,75%

3.1. β -(*m*-Nitrophenyl)-äthanol (4), vgl. [7]. Zu 1 g (0,027 mol) Natriumborhydrid in 20 ml Diglyme (*Fluka puriss.*) wurden unter Lampen-Stickstoff 5,4 g (0,03 mol) *m*-Nitrophenlessigsäure (*EGA-Chemie*, gas-chromatographisch rein) in 50 ml Diglyme rasch beigegeben. Unter Kühlung wurde während 15 Min. langsam 4,7 g (0,033 mol) frisch destilliertes Bortrifluorid-äthylätherat (*Fluka pract.*) zuge tropft. Hierauf wurde nach einstdg. Rühren langsam am Luftbad, wobei ein hellgelbes festes Produkt (3,5 g) zurückblieb. – MS.: 167 (M^+ , 27), 150 (34), 137 (99), 136 (17), 121 (11), 120 (88), 91 (45), 90 (100), 89 (22), 77 (22), 65 (15), 64 (6), 63 (12), 51 (12).

3.2. β -(*m*-Nitrophenyl)-äthylbromid (5). Zu einer ätherischen Lösung von 0,55 g des Alkohols **4** tropfte man langsam unter Kühlung 0,30 g Phosphortribromid (*Fluka puriss.*), kochte 1 Std. unter Rückfluss und goss danach die Mischung auf Eis. Das ausgeschiedene Öl wurde ausgeäthert, mit carbonat-alkalischer Thiosulfatlösung geschüttelt und mit Wasser (3mal 20 ml) gewaschen. Nach Trocknen der Ätherphase über MgSO_4 dampfte man den Äther ab. Ausbeute: 0,43 g. – NMR.: 8,08–7,47 (*m*; 4 aromat. H); 3,62–3,29 (*m*; 4 Methylenprotonen). – MS.: 231 (M^+ , 20), 229 (M^+ , 19), 150 (56), 137 (11), 136 (100), 104 (43), 103 (60), 102 (15), 91 (20), 90 (44), 89 (15), 78 (29), 77 (70), 76 (12), 75 (14), 65 (10), 64 (8), 63 (18), 52 (9), 51 (32), 50 (24), 43 (39), 41 (25).

3.3. *N*-Methyl- β -(*m*-nitrophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (6). Die Alkylierung wurde mit 0,4 g des Bromids **5** und 0,5 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin in 20 ml Benzol während 24 Std. analog Versuch 1 durchgeführt und aufgearbeitet. Den Rückstand der Hauptfraktion bei der Säulenchromatographie konnte man durch Erhitzen im Vakuum reinigen. – IR.: 2787 ($>\text{N—CH}_3$), 1602, 1501 (Aromat.), 1523, 1347 (konjug. —NO_2), 801 (metasubst. Aromat.), 731, 697 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 8,02–7,23 (*m*; 4 aromat. H); 7,12 (*s*-artiges *m*; 5 aromat. H); 2,63 (*s*-artiges *m*; 8 Methylenprotonen); 2,29 (*s*; $>\text{N—CH}_3$). – MS.: 284 (M^+ , <1), 194 (13), 193 (100), 150 (7), 148 (32), 105 (33), 104 (14), 103 (13), 91 (15), 90 (9), 79 (6), 78 (8), 77 (12), 65 (6), 44 (12), 42 (16).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (284,363) Ber. C 71,80 H 7,09% Gef. C 71,33 H 7,03%

4.1. *N*-Methyl- β -(*p*-aminophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (7). 300 mg der Verbindung **3** wurden in 40 ml abs. Äthanol mit 30 mg Platinoxid (nach *Adams*) bei 21° und 4 Atm. Wasserstoff unter Schütteln während 8 Std. hydriert. Dabei wird die dunkelgelbe Lösung hellgelb. Nach dem raschen Abfiltrieren des Katalysators reinigte man das gebildete Amin **7** analog Versuch 1. – IR. (CHCl_3): 3442, 3367 (—NH_2), 2798 ($>\text{N—CH}_3$), 1625 (—NH_2), 1515 (Aromat.). – NMR.: 7,13 (breites *s*; 5 aromat. H); $\delta_A = 6,85$, $\delta_B = 6,45$ (*AB*-System; $J = 8,5$ Hz; 4 aromat. H); 3,45 (breites *s*; —NH_2); 2,66–2,57 (*m*; 8 Methylenprotonen); 2,30 (*s*; $>\text{N—CH}_3$). – MS.: 254 (M^+ , 1), 163 (17), 149 (13), 148 (100), 120 (27), 106 (18), 105 (50), 103 (7), 91 (12), 79 (8), 77 (15), 65 (7), 57 (8), 44 (10), 42 (17).

4.2. *N*-Methyl- β -(*p*-acetylaminophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (8). Eine Probe desamins **7** wurde mit einem Überschuss an Acetanhydrid/Pyridin bei 22°/15 Std. acetyliert, anschliessend auf Eis gegossen, mit Natriumcarbonat basisch gestellt und das Produkt mit Äther ausgeschüttelt. Die weitere Reinigung erfolgte analog Versuch 1. – IR. (CHCl_3): 3430, 3308 ($>\text{NH}$), 2795 ($>\text{N—CH}_3$), 1684 (Amid I), 1601 (Aromat.), 1514 (Amid II). – MS.: 296 (M^+ , <1), 205 (25), 162

(10), 163 (1), 149 (12), 148 (100), 120 (16), 119 (6), 106 (11), 105 (42), 91 (10), 79 (6), 77 (9), 57 (11), 44 (9), 43 (20), 42 (13).

4.3. *N*-Methyl- β -(*p*-dimethylaminophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (9). Die Methylierung des Amins 7 erfolgte nach *Eschweiler-Clark*. 10 mg 7 in ca. 10 ml Formalin mit einigen Tropfen Ameisensäure kochte man 3 Std. unter Rückfluss. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches nahm man den Rückstand in wässriger Natriumcarbonat-Lösung auf, extrahierte mit Chloroform bei pH 10 und chromatographierte den Extrakt an 3 g Alox (nach *Brockmann, Merck*) mit Chloroform/Methanol 10:1. – MS.: 282 (M^+ , 2), 191 (6), 149 (13), 148 (100), 136 (7), 135 (15), 118 (6), 105 (58), 91 (12), 79 (6), 77 (19), 75 (11), 57 (7), 45 (34), 44 (13), 43 (10), 42 (14).

5. *N*-Methyl- β -(*m*-aminophenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (10). 200 mg der Verbindung 6 wurden in 40 ml abs. Äthanol mit 30 mg Platinoxid analog Versuch 4.1 hydriert und aufgearbeitet. – IR.: 3440, 3350 ($-\text{NH}_2$), 2795 ($>\text{N}-\text{CH}_3$), 1619 ($-\text{NH}_2$), 1602, 1493 (Aromat.), 776 (metasubst. Aromat.), 745, 695 (monosubst. Aromat.). – MS.: 254 (M^+ , <1), 164 (7), 163 (61), 149 (13), 148 (100), 120 (37), 119 (7), 106 (8), 105 (51), 103 (6), 91 (8), 81,5 (12), 79 (7), 77 (11), 44 (13), 42 (11).

6.1. β -(*p*-Methylphenyl)-äthanol (11). Eine Lösung von 15 g (0,1 mol) *p*-Tolylessigsäure (*Fluka purum*) in 130 ml abs. Äther wurde tropfenweise zu einer Suspension von 5 g (0,13 mol) LiAlH_4 in 130 ml abs. Äther unter Rühren gegeben. Nach 1 Std. gab man 80 ml einer ges. wässrigen *Seignette*-Salz-Lösung und schliesslich 170 ml 10proz. Schwefelsäure dazu und ätherte aus. Die Ätherphase wurde zuerst mit Natriumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und der Äther abgedampft. Ausbeute: 12,1 g. – MS.: 136 (M^+ , 24), 106 (24), 105 (100), 103 (7), 91 (14), 79 (10), 78 (7), 77 (16), 43 (11).

6.2. β -(*p*-Methylphenyl)-äthylbromid (12). 6,1 g 11 wurden mit wenig Äther versetzt und mit 4,05 g Phosphortribromid analog Versuch 3.2 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 4,9 g. – MS.: 200 (M^+ , 16), 198 (M^+ , 16), 119 (30), 118 (21), 117 (20), 115 (9), 106 (10), 105 (100), 103 (9), 91 (23), 78 (6), 77 (13), 65 (11), 63 (11), 51 (13), 50 (8).

6.3. *N*-Methyl- β -(*p*-methylphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (13). Analog Versuch 1 wurden 2 g 12 und 3 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin in 25 ml Benzol 8 Std. unter Rückfluss gekocht und entsprechend aufgearbeitet und gereinigt. – IR.: 2790 ($>\text{N}-\text{CH}_3$), 1606, 1517 (Aromat.), 1455 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 809 (parasubst. Aromat.), 754, 699 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,19 und 7,03 (2 breite s; 9 aromat. H); 2,65–2,62 (*m*; 8 Methylenprotonen); 2,30 (s; $>\text{N}-\text{CH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$, 6 H). – MS.: 253 (M^+ , <1), 163 (7), 162 (48), 149 (12), 148 (100), 119 (44), 106 (7), 105 (64), 104 (8), 103 (10), 91 (23), 79 (12), 78 (6), 77 (18), 65 (10), 51 (6), 44 (11), 42 (21).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$ (253,390) Ber. C 85,32 H 9,15 N 5,53% Gef. C 85,16 H 9,17 N 5,76%

7.1. β -(*m*-Methylphenyl)-äthanol (14). Die Herstellung und Aufarbeitung von 14 erfolgte analog Versuch 6.1 mit 15 g *m*-Tolylessigsäure (*Fluka purum*). Ausbeute: 11,5 g. – MS.: 136 (M^+ , 36), 106 (56), 105 (100), 104 (7), 103 (11), 92 (8), 91 (35), 79 (13), 78 (10), 77 (23), 65 (9), 63 (9), 51 (13).

7.2. β -(*m*-Methylphenyl)-äthylbromid (15). Die gleiche Bromierung wie in Versuch 6.2 wurde mit 6,1 g 14 durchgeführt und analog aufgearbeitet. Ausbeute: 5,45 g. – MS.: 200 (M^+ , 24), 198 (M^+ , 24), 119 (38), 118 (9), 117 (11), 115 (8), 106 (13), 105 (100), 103 (10), 91 (24), 78 (6), 77 (14), 65 (13), 63 (12), 51 (13), 50 (8).

7.3. *N*-Methyl- β -(*m*-methylphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (16). Entsprechend Versuch 6.3 wurden 2 g 15 mit 3 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog Versuch 3.3. – IR.: 2780 ($>\text{N}-\text{CH}_3$), 1605, 1488 (Aromat.), 1448 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 772 (metasubst. Aromat.), 740, 691 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,12 (s; 5 aromat. H); 7,03–6,83 (*m*; 4 aromat. H); 2,61 (*s*-artiges *m*; 8 Methylenprotonen); 2,26 (s; $>\text{N}-\text{CH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$; 6 H). – MS.: 253 (M^+ , <1), 163 (9), 162 (61), 149 (12), 148 (100), 119 (50), 117 (7), 106 (8), 105 (69), 104 (9), 103 (11), 91 (29), 79 (13), 78 (7), 77 (21), 65 (10), 51 (7), 44 (28), 42 (23).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$ (253,390) Ber. C 85,32 H 9,15 N 5,53% Gef. C 84,63 H 9,08 N 5,45%

8.1. β -(*p*-Hydroxyphenyl)-äthanol (17). Analog Versuch 6.1 wurden 15,2 g *p*-Hydroxyphenyl-essigsäure (*EGA-Chemie*) mit 5 g LiAlH_4 reduziert und aufgearbeitet. Da der Alkohol 17 wasserlöslicher ist, war die Ausbeute bedeutend schlechter. – MS.: 138 (M^+ , 24), 108 (10), 107 (100), 77 (12), 51 (6).

8.2. β -(*p*-Hydroxyphenyl)-äthylbromid (18). 1,9 g 17 wurden analog Versuch 3.2 mit 1,24 g Phosphortribromid umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Ausbeute: 1,45 g. – MS.: 202

(M^+ , 16), 200 (M^+ , 17), 121 (26), 120 (9), 108 (8), 107 (100), 91 (15), 77 (15), 65 (11), 63 (9), 53 (7), 51 (10).

8.3. *N-Methyl-β-(p-hydroxyphenyl)-β'-phenyl-diäthylamin (19)*. Analog Versuch 1 wurden 1 g **18** mit 1,5 g *N*-Methyl-(β-phenyläthyl)-amin in 20 ml Benzol umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäss Versuch 3.3. Dabei blieb ein festes, hellgelbes Produkt zurück. Zweifache Umkristallisation aus Benzol/Äther gab farblose Kristalle, Smp. 120,5°. – IR. (KBr): 3540 (scharf) und 3417 (breit, OH), 2802 ($>N-CH_3$), 1615, 1517 (Aromat.), 826 (parasubst. Aromat.), 750, 704 (monosubst. Aromat.). – NMR. ($CDCl_3$): 7,26 (s; 5 aromat. H); $\delta_A = 7,05$, $\delta_B = 6,75$ (AB-System; $J = 8,5$ Hz; 4 aromat. H; + OH); 2,80 und 2,74 (*d*-artiges *m*, 8 Methylenprotonen); 2,45 (s, $>N-CH_3$). – MS.: 255 (M^+ , <1), 164 (29), 149 (13), 148 (100), 121 (38), 107 (12), 105 (58), 103 (10), 91 (22), 79 (10), 78 (7), 77 (26), 65 (12), 57 (12), 51 (8), 44 (10), 42 (25).

$C_{17}H_{21}NO$ (255,363) Ber. C 79,96 H 8,29 N 5,49% Gef. C 79,80 H 8,23 N 5,27%

8.4. *N-Methyl-β-(p-acetoxyphenyl)-β'-phenyl-diäthylamin (20)*. Eine Probe der Verbindung **19** wurde mit einem Überschuss Acetanhydrid bei 20° in Pyridin (Merck) acetyliert. – IR.: 2790 ($>N-CH_3$), 1758 ($C_6H_5-O-CO-R$), 1604, 1504 (Aromat.), 845 (parasubst. Aromat.), 746, 698 (monosubst. Aromat.). – MS.: 297 (M^+ , <1), 206 (40), 164 (2), 163 (3), 149 (12), 148 (100), 121 (30), 107 (5), 105 (42), 91 (10), 79 (6), 77 (11), 57 (20), 44 (9), 43 (22), 42 (16).

8.5. *N-Methyl-β-(p-d₃-acetoxyphenyl)-β'-phenyl-diäthylamin (21)*. Analog Versuch 8.4 acetylierte man eine Probe **19** mit d_6 -Acetanhydrid (Fluka). – MS.: 300 (M^+ , <1), 209 (39), 166 (1), 165 (1), 164 (1), 163 (3), 149 (13), 148 (100), 122 (30), 108 (6), 105 (43), 91 (8), 79 (7), 78 (14), 77 (10), 57 (22), 46 (22), 44 (7), 42 (14).

9.1. *β-(m-Hydroxyphenyl)-äthanol (22)*. Unter gleichen Bedingungen wie in Versuch 8.1 wurden 15,2 g *m*-Hydroxyphenylessigsäure (EGA-Chemie) reduziert und aufgearbeitet. – MS.: 138 (M^+ , 53), 120 (9), 119 (5), 109 (7), 108 (70), 107 (100), 94 (11), 91 (15), 90 (11), 79 (18), 78 (18), 77 (57), 65 (11), 63 (18), 62 (9), 55 (9), 53 (21), 52 (14), 51 (28), 50 (17), 43 (11), 41 (6).

9.2. *β-(m-Hydroxyphenyl)-äthylbromid (23)*. Wie in Versuch 8.2 angegeben, wurden 2,07 g **22** bromiert und in etwa gleicher Ausbeute erhalten. – MS.: 202 (M^+ , 43), 200 (M^+ , 45), 121 (46), 120 (16), 108 (10), 107 (100), 104 (13), 91 (27), 78 (7), 77 (30), 65 (20), 63 (15), 53 (9), 51 (16), 50 (10).

9.3. *N-Methyl-β-(m-hydroxyphenyl)-β'-phenyl-diäthylamin (24)*. Wie in Versuch 8.3 angegeben, wurde 1 g **23** umgesetzt und aufgearbeitet. Farblose Kristalle (Benzol/Äther), Smp. 80,5°. – IR. (KBr.): 3400–3300 (breit, OH), 2817 ($>N-CH_3$), 1597, 1495 (Aromat.), 773 (metasubst. Aromat.), 736, 690 (monosubst. Aromat.). – NMR. ($CDCl_3$): 7,65 (breites s; OH); 7,22 (s; 5 aromat. H); 7,08–6,60 (*m*; 4 aromat. H); 2,79 (*s*-artiges *m*; 8 Methylenprotonen); 2,43 (s; $>N-CH_3$). – MS.: 255 (M^+ , <1), 165 (11), 164 (96), 163 (12), 149 (13), 148 (100), 121 (40), 120 (5), 107 (8), 106 (7), 105 (69), 104 (7), 103 (15), 92 (6), 91 (39), 79 (12), 78 (9), 77 (32), 65 (15), 63 (5), 51 (10), 44 (29), 42 (32). $C_{17}H_{21}NO$ (255,363) Ber. C 79,96 H 8,29% Gef. C 79,61 H 8,39%

10.1. *β-(p-Fluorphenyl)-äthanol (25)*. Analog Versuch 6.1 reduzierte man 15,4 g *p*-Fluorphenylessigsäure (Fluka purum) mit 5 g $LiAlH_4$. Ausbeute: 13,0 g. – MS.: 140 (M^+ , 16), 139 (8), 122 (9), 110 (27), 109 (100), 83 (15), 63 (7), 57 (8), 51 (5), 50 (5).

10.2. *β-(p-Fluorphenyl)-äthylbromid (26)*. 6,9 g **25** wurden analog Versuch 3.2 mit 4,05 g Phosphortribromid umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 6,9 g. – MS.: 204 (M^+ , 13), 202 (M^+ , 14), 123 (20), 122 (12), 110 (9), 109 (100), 103 (10), 101 (5), 96 (8), 83 (5), 75 (9), 51 (8), 50 (7).

10.3. *N-Methyl-β-(p-fluorphenyl)-β'-phenyl-diäthylamin (27)*. Entsprechend Versuch 3.3 wurden 2,03 g **26** mit 3,0 g *N*-Methyl-(β-phenyläthyl)-amin in 30 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. – IR.: 2792 ($>N-CH_3$), 1604, 1511 (Aromat.), 1222 (ar. C–F), 825 (parasubst. Aromat.), 746, 699 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,16 (s) + 7,10–6,84 (*m*, 9 aromat. H); 2,63 (*s*-artiges *m*, 8 Methylenprotonen); 2,30 (s, $>N-CH_3$). – MS.: 257 (M^+ , <1), 167 (10), 166 (88), 149 (12), 148 (100), 124 (5), 123 (53), 109 (19), 106 (7), 105 (72), 103 (25), 91 (20), 83 (3), 79 (12), 78 (7), 77 (23), 65 (11), 63 (6), 57 (8), 51 (11), 44 (21), 42 (36) (vgl. Fig. 2 und 3).

$C_{17}H_{20}FN$ (257,355) Ber. C 79,34 H 7,83% Gef. C 79,08 H 7,72%

11.1. *β-(m-Fluorphenyl)-äthanol (28)*. Analog Versuch 6.1 wurden 7,7 g *m*-Fluorphenylessigsäure (Fluka purum) mit 2,5 g $LiAlH_4$ reduziert und aufgearbeitet. Ausbeute: 6,6 g. – MS.: 140 (M^+ , 32), 122 (5), 110 (76), 109 (100), 107 (6), 96 (7), 83 (19), 63 (9), 57 (10), 51 (6), 50 (5).

11.2. β -(*m*-Fluorphenyl)-äthylbromid (**29**). Unter gleichen Bedingungen wie in Versuch 3.2 wurden 4,6 g **28** mit 2,9 g Phosphortribromid bromiert und aufgearbeitet. Ausbeute: 4,0 g. – MS.: 204 (M^+ , 13), 202 (M^+ , 13), 123 (21), 122 (11), 110 (37), 109 (100), 103 (11), 101 (6), 96 (11), 83 (14), 77 (6), 75 (11), 63 (7), 51 (9), 50 (8).

11.3. *N*-Methyl- β -(*m*-fluorphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**30**). 2,03 g **29** setzte man mit 3,0 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin entsprechend Versuch 3.3 um und arbeitete auf. – IR.: 2790 ($>N-CH_3$), 1589, 1487 (Aromat.), 1250 (ar. C–F), 780 (metasubst. Aromat.), 744, 698 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,13 (s) + 7,08–6,74 (*m*, 9 aromat. H); 2,63 (*s*-artiges *m*, 8 Methylenprotonen); 2,28 (s, $>N-CH_3$). – MS.: 257 (M^+ , <1), 167 (12), 166 (100), 149 (7), 148 (60), 123 (39), 109 (14), 106 (6), 105 (58), 104 (7), 103 (24), 91 (18), 83 (7), 79 (11), 78 (6), 77 (21), 65 (11), 51 (8), 44 (21), 42 (31) (vgl. Fig. 4).

$C_{17}H_{20}FN$ (257,355) Ber. C 79,34 H 7,83% Gef. C 79,52 H 8,10%

12.1. *p*-Chlorphenylessigsäure (**31**). 15,16 g (0,1 mol) *p*-Chlorbenzylcyanid (*Fluka* puriss.) wurden mit 8 g (0,2 mol) Natriumhydroxid in einer 25proz. wässrigen Lösung drei Tage unter Rückfluss gekocht, bis kein Ammoniak mehr freigesetzt wurde. Die Reaktionslösung säuerte man mit 20proz. Schwefelsäure an und filtrierte die ausgefallene Carbonsäure ab. Kristallisation und Umkristallisation erfolgte aus Wasser, Smp. 106°. – IR. (KBr.): 3407, 1695, 1603, 1492, 805, 735, 685.

12.2. β -(*p*-Chlorphenyl)-äthanol (**32**). 12,9 g **31** wurden mit 3,75 g $LiAlH_4$ in abs. Tetrahydrofuran reduziert. Die Aufarbeitung erfolgte analog Versuch 6.1. – IR.: 3330 (breit, OH), 1597, 1492 (Aromat.), 835 (parasubst. Aromat.).

12.3. β -(*p*-Chlorphenyl)-äthylbromid (**33**). 6 g **32** wurden analog Versuch 3.2 mit 3,5 g Phosphortribromid umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 4,3 g.

12.4. *N*-Methyl- β -(*p*-chlorphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**34**). Wie in Versuch 3.3 wurden 3 g **33** mit 4 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin in 40 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. – IR.: 2785 ($>N-CH_3$), 1604, 1492 (Aromat.), 813 (parasubst. Aromat.), 744, 696 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,37–6,87 (*m*, 9 aromat. H; darin bei 7,13 s); 2,62 (schmales *m*, 8 Methylenprotonen); 2,27 (s; $>N-CH_3$). – MS.: 275 (M^+ , <1), 273 (M^+ , <1), 184 (18), 182 (58), 149 (13), 148 (100), 141 (10), 139 (29), 125 (6), 106 (6), 105 (56), 104 (12), 103 (23), 91 (12), 79 (8), 78 (6), 77 (17), 51 (7), 44 (21), 42 (19).

$C_{17}H_{20}ClN$ (273,812) Ber. C 74,57 H 7,36% Gef. C 74,43 H 7,21%

30 mg **34** wurden in einem Pyrex-Glasrohr bei 10^{-3} Torr abgeschmolzen und in einem Bombenofen 24 Std. auf 200° (Temperatur des Direktinlaßsystems im Massenspektrometer) erhitzt. Das «Reaktionsprodukt» erwies sich dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch als identisch mit **34**.

13.1. β -(*m*-Chlorphenyl)-äthanol (**35**). Analog Versuch 6.1 wurden 8,6 g *m*-Chlorphenylessigsäure (*Fluka* purum) mit 2,5 g $LiAlH_4$ reduziert und aufgearbeitet. Ausbeute: 6,2 g. – MS.: 158 (M^+ , 11), 156 (M^+ , 32), 128 (16), 127 (23), 126 (48), 125 (62), 92 (9), 91 (100), 90 (12), 89 (27), 77 (9), 75 (8), 65 (10), 63 (22), 51 (15), 50 (11).

13.2. β -(*m*-Chlorphenyl)-äthylbromid (**36**). 4 g **35** wurden mit 2,3 g Phosphortribromid bromiert und aufgearbeitet, vgl. Versuch 3.2. Ausbeute: 2,9 g.

13.3. *N*-Methyl- β -(*m*-Chlorphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**37**). Analog Versuch 3.3 setzte man 2 g **36** mit 2,7 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin in 40 ml Benzol um und arbeitete auf. – IR.: 2782 ($>N-CH_3$), 1596, 1493 (Aromat.), 778 (metasubst. Aromat.), 743, 694 (monosubst. Aromat.). – NMR.: 7,23–6,92 (*m*, 9 aromat. H, darin bei 7,13 (s)); 2,62–2,60 (*d*-artiges *m*; 8 Methylenprotonen); 2,28 (s, $>N-CH_3$). – MS.: 275 (M^+ , <1), 273 (M^+ , <1), 184 (33), 182 (100), 149 (11), 148 (88), 141 (11), 139 (34), 125 (8), 106 (7), 105 (67), 104 (12), 103 (37), 91 (23), 89 (7), 79 (12), 78 (8), 77 (29), 65 (11), 63 (7), 57 (7), 51 (9), 44 (22), 42 (36).

$C_{17}H_{20}ClN$ (273,812) Ber. C 74,57 H 7,36% Gef. C 74,83 H 7,38%

14.1. β -(*p*-Methoxyphenyl)-äthanol (**38**). Analog Versuch 6.1 wurden 9,5 g *p*-Methoxyphenylessigsäure (*Fluka* purum) mit 2,8 g $LiAlH_4$ reduziert und aufgearbeitet. Ausbeute: 7,0 g. – MS.: 152 (M^+ , 20), 122 (10), 121 (100), 91 (6), 78 (11), 77 (10), 65 (12), 51 (8).

14.2. β -(*p*-Methoxyphenyl)-äthylbromid (**39**). Dieses Bromid wurde analog Versuch 3.2 mit 3 g **38** und 1,8 g Phosphortribromid synthetisiert. – MS.: 216 (M^+ , 13), 214 (M^+ , 13), 135 (20), 122 (9), 121 (100), 91 (13), 78 (7), 77 (10), 65 (7), 63 (7), 51 (7).

14.3. *N*-Methyl- β -(*p*-methoxyphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**40**). Analog Versuch 3.3 wurden 1,8 g **39** mit 3 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin in 30 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. - IR.: 2790 ($>$ N-CH₃), 1612, 1511 (Aromat.), 1247 (=C-O-C), 822 (parasubst. Aromat.), 745, 698 (monosubst. Aromat.). - NMR.: 7,18 (*s*, 5 aromat. H); $\delta_A = 7,05$, $\delta_B = 6,76$ (*AB*-System; *J* = 9 Hz; 4 aromat. H); 3,75 (*s*, ar. -OCH₃); 2,50-2,80 (*d*-artiges *m*; 8 Methylenprotonen); 2,30 (*s*, $>$ N-CH₃). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): (Mit Hilfe eines off-Resonanz-Experimentes konnten die folgenden Zuordnungen getroffen werden: 158,1 (C(7')), 140,7 (C(4)), 132,6 (C(4')), 129,7 + 128,8 + 128,4 (3 Doppelsignale; C(6) + C(8), C(5) + C(9), C(5') + C(9')), 126,1 (C(7)), 114,0 (C(6') + C(8')), 59,7 + 59,5 (C(2) + C(2')), 55,2 (O-CH₃), 42,2 (C(10)), 33,9 + 33,0 (C(3) + C(3')), vgl. [23]. - MS.: 269 (*M*⁺, <1), 178 (16, C₁₁H₁₆NO), 149 (10), 148 (100, C₁₀H₁₄N), 135 (27, C₉H₁₁O), 121 (35, C₈H₉O), 106 (5), 105 (56, C₈H₉), 103 (10), 91 (9, C₇H₇), 79 (13), 78 (16), 77 (22), 65 (15), 63 (6), 57 (11), 51 (10), 44 (18), 42 (25).

C₁₈H₂₃NO (269,390) Ber. C 80,25 H 8,61 N 5,20% Gef. C 80,13 H 8,56 N 5,22%

15.1. β -(*m*-Methoxyphenyl)-äthanol (**41**). Analog Versuch 6.1 wurden 9,5 g *m*-Methoxyphenylessigsäure (*Fluka* pract., 2mal umkristallisiert) mit 2,8 g LiAlH₄ reduziert und aufgearbeitet. - MS.: 152 (*M*⁺, 63), 122 (61), 121 (100), 109 (14), 108 (9), 107 (11), 92 (7), 91 (46), 90 (9), 79 (9), 78 (19), 77 (20), 65 (12), 63 (8), 51 (12), 43 (39), 41 (22).

15.2. β -(*m*-Methoxyphenyl)-äthylbromid (**42**). Analog Versuch 3.2 bromierte man 3 g **41** mit 1,8 g Phosphortribromid. - MS.: 216 (*M*⁺, 44), 214 (*M*⁺, 40), 135 (45), 122 (13), 121 (100), 120 (8), 105 (11), 103 (13), 92 (14), 91 (46), 78 (16), 77 (21), 65 (17), 63 (15), 51 (14).

15.3. *N*-Methyl- β -(*m*-methoxyphenyl)- β' -phenyl-diäthylamin (**43**). Wie in Versuch 3.3 wurden 1,2 g **42** mit 1,8 g *N*-Methyl-(β -phenyläthyl)-amin in 30 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. - IR.: 2778 ($>$ N-CH₃), 1597, 1485 (Aromat.), 1254 (=C-O-C), 771 (metasubst. Aromat.), 740, 691 (monosubst. Aromat.). - NMR.: 7,25-6,50 (*m*, darin bei 7,13 (*s*), 9 aromat. H); 3,67 (*s*, ar. -OCH₃); 2,65 (*s*-artiges *m*, 8 Methylenprotonen); 2,29 (*s*, $>$ N-CH₃). - MS.: 269 (*M*⁺, <1), 179 (10), 178 (69), 164 (16), 149 (13), 148 (100), 135 (35), 121 (25), 106 (7), 105 (67), 104 (7), 103 (12), 92 (6), 91 (34), 89 (6), 79 (15), 78 (13), 77 (23), 65 (14), 63 (6), 57 (5), 51 (11), 44 (23), 42 (30).

C₁₈H₂₃NO (269,390) Ber. C 80,25 H 8,61% Gef. C 79,55 H 8,66%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Schöpp & M. Hesse, *Helv.* **56**, 124 (1973).
- [2] M. M. Bursey, *Organic Mass Spectrometry* **1**, 31 (1968).
- [3] M. M. Bursey & F. W. McLafferty, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 529 (1966).
- [4] F. W. McLafferty & M. M. Bursey, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5299 (1968); T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone & D. W. Payling, *ibid.* **91**, 3978 (1969); M. M. Bursey & P. T. Kissinger, *Organic Mass Spectrometry* **3**, 395 (1970).
- [5] W. J. Richter & W. Vetter, *Organic Mass Spectrometry* **2**, 781 (1969).
- [6] H. Giezendanner, M. Hesse & H. Schmid, *Organic Mass Spectrometry* **4**, 405 (1970).
- [7] H. C. Brown & B. C. S. Rao, *J. org. Chemistry* **22**, 1135 (1957).
- [8] E. L. Foyeman & S. M. McElwain, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1436 (1940).
- [9] A. Guggisberg, R. W. Gray & M. Hesse, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [10] H. C. Brown & Y. Okamoto, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- [11] J. Hine, «Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie», 2. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1966, S. 88.
- [12] H. v. Bekkum, P. E. Verkade & B. M. Webster, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 815 (1959).
- [13] R. W. Taft, *J. phys. Chemistry* **64**, 1805 (1960).
- [14] P. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2694 (1968); **90**, 4459 (1968).
- [15] C. J. Kim & H. C. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4289 (1969).
- [16] C. J. Kim & H. C. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4287 (1969); Ch. J. Lancelot & P. von R. Schleyer, *ibid.* **91**, 4291 (1969); Ch. J. Lancelot, J. J. Harper & P. von R. Schleyer, *ibid.* **91**, 4294 (1969); Ch. J. Lancelot & P. von R. Schleyer, *ibid.* **91**, 4296 (1969); P. von R. Schleyer & Ch. J. Lancelot, *ibid.* **91**, 4297 (1969); A. F. Diaz & S. Winstein, *ibid.* **91**, 4300 (1969); J. M. Harris, F. L. Schadt, P. von R. Schleyer & Ch. J. Lancelot, *ibid.* **91**, 7508 (1969).
- [17] H.-F. Grützacher, *Organic Mass Spectrometry* **3**, 131 (1970).

- [18] J. Diekman, J. B. Thomson & C. Djerassi, *J. org. Chemistry* 32, 3905 (1967); N. M. M. Nibbering & T. J. de Boer, *Organic Mass Spectrometry* 2, 157 (1969).
- [19] R. H. Shapiro & T. F. Jenkins, *Organic Mass Spectrometry* 2, 771 (1969).
- [20] F. W. McLafferty, *Chem. Commun.* 1968, 956.
- [21] F. W. McLafferty, T. Wachs, Ch. Lifshitz, G. Innorta & P. Irving, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6867 (1970); R. G. Cooks, I. Howe & D. H. Williams, *Organic Mass Spectrometry* 2, 137 (1969); H. E. Audier, G. Bouchoux & M. Fetizon, *Bull. Soc. chim. France* 1971, 858.
- [22] E. Schlittler & J. Hohl, *Helv.* 35, 29 (1952).
- [23] G. C. Levy & G. L. Nelson «Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists», Wiley-Interscience, New York 1972.

253. Dienol-Benzol-Umlagerung von Penta-2,4-dienyl-benzocyclohexadienolen

von Hans Greuter¹⁾, Hans-Jürgen Hansen²⁾ und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

(20. VIII. 1973)

Summary. 1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalene (**2**), on treatment with 0,75N H₂SO₄ in ether at 0°, underwent a [1s, 2s]-sigmatropic rearrangement to give 2-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**5**), cf. scheme 2. 2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalene (**4**) under the same conditions gave 38% of the [1s, 2s]-product 1-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**6**), together with 26% 1-methylnaphthalene, 21% 1-methyl-4-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**7**) and 1% 1-methyl-5-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**8**), cf. scheme 2. Most likely the latter two naphthalene derivatives at least are products of an intermolecular process.

Allyl-cyclohexadienole gehen bei der Behandlung mit Säure eine Dienol-Benzol-Umlagerung ein, in deren Verlauf durch [1s, 2s]-, [3s, 3s]- und [3s, 4s]-sigmatropische Umlagerung Allylbenzol-Derivate entstehen [1]. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Propargyl-cyclohexadienole; diese ergeben durch [1s, 2s]-Umlagerung Propargylbenzol-Derivate, während durch [3s, 3s]- und [3s, 4s]-Prozesse Allenylbenzol-Derivate entstehen [2]. Es war anzunehmen, dass auch Penta-2,4-dienyl-cyclohexadienole eine Dienol-Benzol-Umlagerung eingehen würden, wobei in geeigneten Systemen neben den oben angeführten Umlagerungen eventuell auch Umlagerungen höherer Ordnung ([5s, 5s], [5s, 6s]) beobachtet werden könnten (vgl. Schemata 4 und 5).

Die für die Untersuchung hergestellten Pentadienyl-benzocyclohexadienole **2** (1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin) und **4** (2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin) wurden durch Umsetzung der Natriumsalze von 2-Methyl-1-naphthol³⁾ bzw. 1-Methyl-2-naphthol³⁾ mit Penta-2,4-dienylbromid [5] in Benzol und anschliessender Reduktion der dabei gewonnenen Dienone **1** und **3** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther erhalten.

Die Struktur der Dienone **1** und **3** folgt aus ihren 100-MHz-NMR.-Spektren (vgl. exper. Teil) sowie ihren IR.- und UV.-Spektren. So zeigen **1** und **3** im IR.-Spektrum

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation H. Greuter, Universität Zürich.

²⁾ Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.

³⁾ Diese Phenole standen aus andern Arbeiten [3–4] zur Verfügung.