

- [13] A. L. Klebanski et al., Ž. Prikl. Chim. 20, 1005 (1947); Chem. Abstr. 42, 4434 (1948).
 [14] E. N. Tsybina, A. I. Gel'bstein et al., Ž. Fiz. Chim. 32, 856, 955 (1958); Chem. Abstr. 52, 19370 (1958).
 [15] Y. A. Gorin et al., Ž. Organ. Chim. 1 (5), 852 (1965); Chem. Abstr. 63, 6833 (1965).
 [16] I. P. Kirillov, A. A. Kalinin, Izv. Vysš. Učebn. Zavedenij, Chim. i Chim. Technol. 7 (5), 801 (1964); Chem. Abstr. 62, 7672 (1965).
 [17] A. J. Szonyi, W. F. Grayson, Can. J. Chem. Engn. 40, 183 (1962); A. J. Szonyi, Ph. D. Thesis, Toronto (1962).
 [18] Union Carbide, Mitteilungen ICZ-G-1364; ICZ-16E64-G.
 [19] I. C. Jungers, Cinétique Appliquées 1. Technip, Paris (1958).
 [20] C. N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. MIT Press, Cambridge-Massachusetts-London (1970).
 [21] C. Roberts, C. N. Satterfield, Ind. and Eng. Chemistry (Fundamentals) 4, 288 (1965).
 [22] A. Wheeler, Advances in Catalysis 3, 249. Academic Press, New York-London (1951).
 [23] R. B. Wearn, W. M. Murray, M. P. Ramsey, N. Chandler, Analyt. Chemistry 20, 922 (1948).
 [24] P. B. Weisz, C. D. Prater, Adv. Catalysis 4, 143. Academic Press, New York-London (1954).
 [25] Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie 3, 3, 45. Urban & Schwarzenberg, München-Berlin (1953).

48. Nachbargruppeneffekte bei der massenspektrometrischen Fragmentierung: N-Acetyl- ω -phenylalkylamine¹⁾

20. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindung²⁾ ³⁾

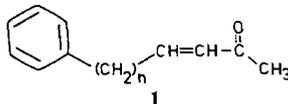
von René Wild und Manfred Hesse

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

(3. I. 74)

Summary. The mass spectral behaviour of the difunctional alkane N-acetyl-4-phenylbutylamine (**3**) was investigated. The main fragmentation of compound **3** is caused by the interaction on the two functional groups, which could be shown by comparison of the corresponding monofunctional compounds *n*-butylbenzene (**4**) and N-acetyl-*n*-butylamine (**5**). On the bases of high resolution data, the analyses of metastable transitions and the comparison of the spectra of some homologs and deuterated analogs of **3** the structures and their genesis of the main fragment ions were deducted.

Kürzlich haben *Djerassi et al.* über das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten phenylsubstituierter α, β -ungesättigter Ketone berichtet [2]. Aufgrund intensiver Deuterierungsexperimente, der Untersuchung homologer und analoger Verbindungen, sowie verschiedener massenspektrometrischer Techniken konnte gezeigt werden, dass Verbindungen vom Typ **1** beim massenspektrometrischen Zerfall unter Wechselwirkung der beiden endständigen Gruppierungen (Phenyl und α, β -ungesättigtes Keton) reagieren. So treten im Massenspektrum von 7-Phenyl-hept-3-en-2-on (**2**)

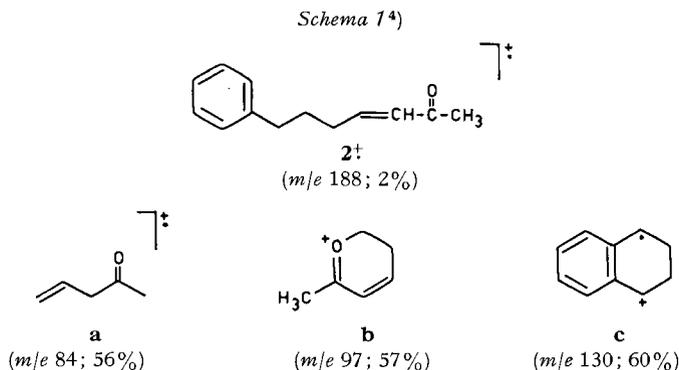


1) Auszugsweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Lugano, 20. Oktober 1973.

2) 19. Mitt., s. [1].

3) R. Wild, Teil der geplanten Diplomarbeit, Universität Zürich.

Signale bei m/e 84, 97 und 130 auf, die im Spektrum der entsprechenden 7-Methylverbindung (7-Methyl-hept-3-en-2-on) nicht oder nur zu einem sehr kleinen Anteil vorhanden sind. Aufgrund der oben erwähnten Untersuchungen kommen die Autoren zum Schluss, dass den korrespondierenden Ionen die Strukturen **a**, **b** und **c** zuzuordnen sind [2]. Alle drei Ionen entstehen durch eine Wechselwirkung der beiden endständigen Gruppierungen. Damit reiht sich der Zerfall von Verbindungen des Typs **1**



in die relativ grosse Gruppe derjenigen difunktionellen Alkane, die beim massenspektrometrischen Zerfall unter Wechselwirkung ihrer funktionellen Gruppen reagieren, vgl. [3].

Im Zuge unserer Untersuchungen über massenspektrometrische Wechselwirkungsreaktionen bei Stickstoffverbindungen (vgl. [3]), haben wir vor einiger Zeit mit Unter-

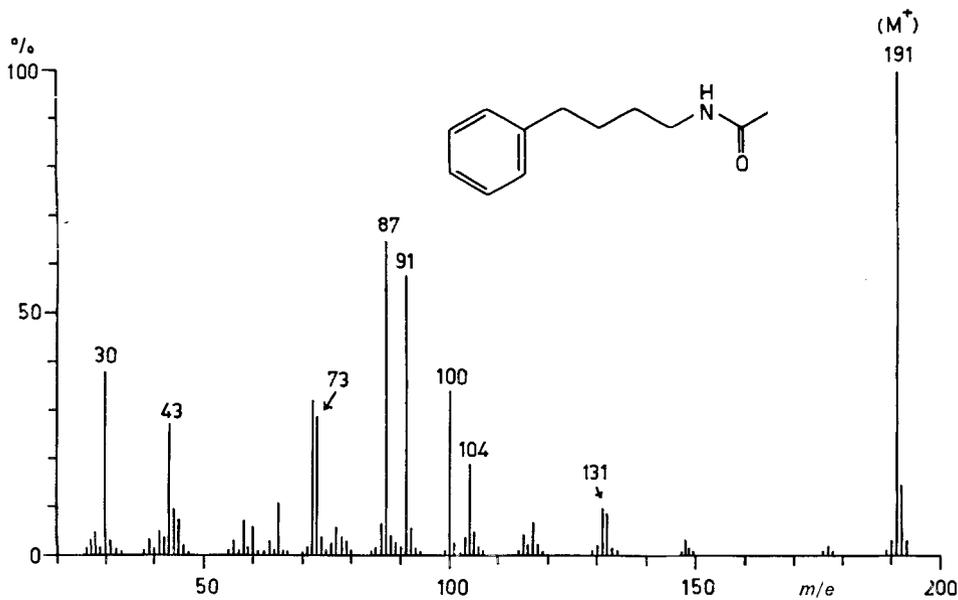
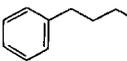
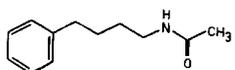
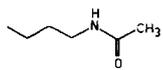


Fig. Massenspektrum von *N*-Acetyl-4-phenylbutylamin (**3**) (70 eV)

⁴⁾ Die angegebenen %-Werte sind relativ, Ionisierungsspannung 70 eV [2].

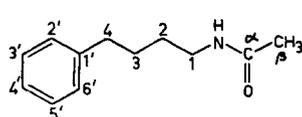
suchungen über das Fragmentierungsverhalten von N-Acetyl-4-phenylbutylamin (**3**) und dessen Homologen begonnen. In der Figur ist das 70eV-Spektrum von **3** abgebildet. Um abzuklären, welche Ionensignale ausschliesslich auf derartige Wechselwir-

Tabelle 1. Vergleich der Hauptsignale in den 70 eV-Massenspektren von n-Butylbenzol (**4**), N-Acetyl-n-butylamin (**5**) und von N-Acetyl-4-phenylbutylamin (**3**)

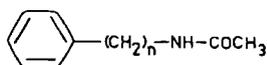
4		3		5	
					
<i>m/e</i>	$\Sigma_{30} \%$	<i>m/e</i>	$\Sigma_{30} \%$	<i>m/e</i>	$\Sigma_{30} \%$
134 (<i>M</i> ⁺)	9,3	191 (<i>M</i> ⁺)	16,9	115 (<i>M</i> ⁺)	2,5
104	0,7	132	1,5		
92	20,5	104	3,2		
91	37,3	100	5,8		
77	2,2	92	1,0		
		91	9,8		
		87	11,0		
		77	1,0	73	5,8
		73	4,9	72	7,9
		72	5,4		
65	4,1	65	1,7		
51	2,6	51	0,7		
		44	1,7	44	7,1
		43	4,6	43	14,6
		30	6,4	30	41,7
	76,7		75,6		79,6

kungsreaktionen zurückzuführen sind, haben wir in Tabelle 1 die Hauptsignale aus den Massenspektren von n-Butylbenzol (**4**) [4], N-Acetyl-n-butylamin (**5**) [4] und von **3** gegenübergestellt. Aus diesem Vergleich ergibt sich, dass die Ionen mit den Massen 132, 100, 87 und teilweise 104 im Spektrum von **3** durch eine difunktionelle Wechselwirkung der beiden endständigen Gruppierungen (Phenyl und N-Acetylamino) entstanden zu sein scheinen; diese Ionen sind nämlich in den Spektren der Vergleichsverbindungen nicht oder nur zu einem geringen Teil vorhanden.

Zur Klärung der Strukturen der erwähnten Ionen und zur Herleitung der entsprechenden Abbaumechanismen wurden die Spektren der deuterierten Derivate **3a** bis **3h**⁵⁾ und diejenigen der Homologen **6**, **7** und **8**⁵⁾ herangezogen; die erhaltenen Re-



- 3**
3a 1,1-d₂
3b 1,1, β, β, β-d₅
3c 2,2-d₂
3d 2,2, β, β, β-d₅
3e 3,3-d₂
3f 4,4-d₂
3g 2', 3', 4', 5', 6'-d₅
3h 4,4, β, β, β-d₅



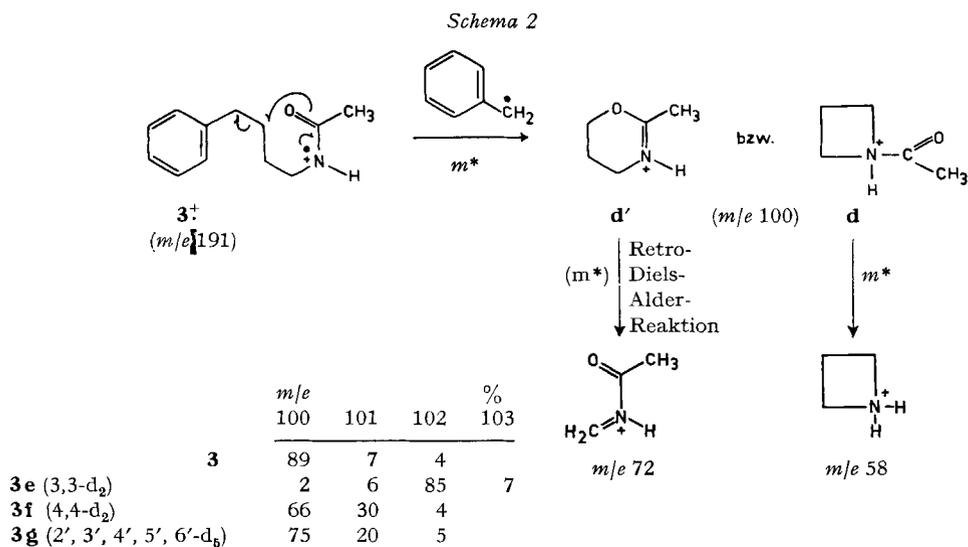
- 6** n = 3
7 n = 5
8 n = 6

⁵⁾ Bezüglich der Synthese der Modellverbindungen siehe unten und den exp. Teil.

sultate wurden durch hochauflösende Massenspektrometrie⁶⁾ und durch Messung metastabiler Signale gestützt.

m/e 100 ($C_5H_{10}NO$; *Schema 2*; **d, d'**). – Aufgrund der Summenformel enthält das Ion der Massenzahl 100 den aliphatischen Teil der Molekel; für seine Bildung sind keine Wasserstoffübertragungen bzw. Umlagerungsreaktionen erforderlich. Formal lässt sich dieses Ion durch Spaltung der C(3), C(4)-Bindung erklären. Die Bildung des Ions *m/e* 100 erfolgt durch Angriff des Stickstoffatoms (oder des Sauerstoffatoms) am C(3), wobei durch eine S_{Ni} -artige Reaktion [5] ein Benzylradikal als nichtgeladenes Bruchstück, und das cyclische Ion **d** (bzw., bei Angriff des Sauerstoffatoms, **d'**) entstehen (m^*) (vgl. *Schema 2*). Für das Ion der Massenzahl 100 nehmen wir, wie bei ähnlichen, früher diskutierten Beispielen (vgl. [3]) eine cyclische Struktur (**d** oder **d'**) an, weil das entsprechende offenkettige Ion ein schlecht stabilisiertes primäres Carbokation wäre. Es ist zu vermuten, dass durch den Stickstoff die Ladungsstabilisierung in der angegebenen Weise (**d, d'**) erfolgt. Wie durch Messung der metastabilen Pike gezeigt werden konnte, wird aus dem Ion mit *m/e* 100 sowohl Keten (\rightarrow *m/e* 58) als auch in geringerem Masse Äthylen (\rightarrow *m/e* 72) angespalten. Diese Befunde lassen sich mit der angegebenen Vierringstruktur **d** neben der des Sechsrings **d'** vollständig deuten. Würde nur **d'** vorliegen, so liesse sich die Bildung von Keten nicht erklären.

Durch eine Anzahl von Untersuchungen verschiedener Arbeitskreise, z. B. [6] [7] [2], konnte belegt werden, dass bei massenspektrometrischen Fragmentierungsreaktionen, die zur Bildung von cyclischen Ionen aus geradkettigen Vorläufern führen, die Intensität dieser Ionen stark von der geforderten Ringgrösse abhängt. Im allgemeinen wurde gefunden, dass 5-, 6- und 7-gliedrige cyclische Ionen besonders begünstigt sind. In Tabelle 2 sind die entsprechenden Angaben aus den Massenspektren der Homologen von **3**, nämlich **6, 7** und **8** aufgeführt. Daraus geht hervor, dass für **d** bzw.



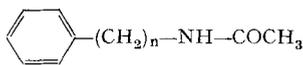
⁶⁾ Die Hochauflösungen wurden durch die 'peak-matching-Methode' am *Varian MAT 711* erhalten.

d' und die entsprechenden homologen Ionen Intensitätsmaxima (Σ_{30} %) bei vier (**3**) und sechs (**8**) CH_2 -Gruppen registriert werden. Falls **d'** die einzige Struktur wäre, hiesse es, dass sowohl der sechs- als auch der achtgliedrige Ring begünstigt sind; würde **d** die einzige Struktur sein, so wäre der vier- und der sechsgliedrige Ring bevorzugt. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten massenspektrometrischen Arbeiten über cyclische Ionen nehmen wir deshalb an, dass im vorliegenden Fall das Ion der Masse 100 bzw. die entsprechenden homologen Ionen sowohl die Struktur **d** als auch **d'** besitzen; das Verhältnis von **d** zu **d'** hängt von der Kettenlänge im Molekularion ab.

Die in *Schema 2* angegebene Fragmentierungsreaktion steht mit den Spektren der deuterierten Derivate **3a** bis **3e** und **3h** im Einklang. In den Spektren dieser Verbindungen tritt eine teilweise Überlagerung des verschobenen Signals für **d**, **d'** mit demjenigen bei m/e 104 auf (vgl. auch Fig.). Hingegen zeigen die Spektren der Verbindungen **3f** und **3g** nicht nur **d**, **d'** bei m/e 100, sondern, entgegen der im *Schema 2* angege-

Tabelle 2. Vergleich einiger Hauptsignale in den 70 eV-Massenspektren von *N*-Acetyl-*n*-propylamin (**6**), *N*-Acetyl-*n*-butylamin (**3**), *N*-Acetyl-*n*-pentylamin (**7**) und *N*-Acetyl-*n*-hexylamin (**8**)

		6		3		7		8	
		3		4		5		6	
Ion	m/e	Σ_{30} %							
M^+	177	5,2	191	16,9	205	4,8	219	12,0	
h	104	1,8	104	3,2	104	3,9	104	5,1	
d , d'	86	0,8	100	5,8	114	3,0	128	5,1	
m/e 91	91	5,9	91	9,8	91	6,9	91	13,7	
e	73	19,5	87	11,0	101	2,9	115	1,7	
d-42	44	2,1	58	1,2	72	4,4	86	4,3	



benen Formulierung, teilweise bei m/e 101. Da, wie erwähnt, für die Bildung von **d**, **d'** keine Wasserstoffverschiebung notwendig ist und da die Molekularionen der beiden deuterierten Derivate **3f** und **3g** einen fast quantitativen D-Einbau aufweisen⁷⁾ (s.

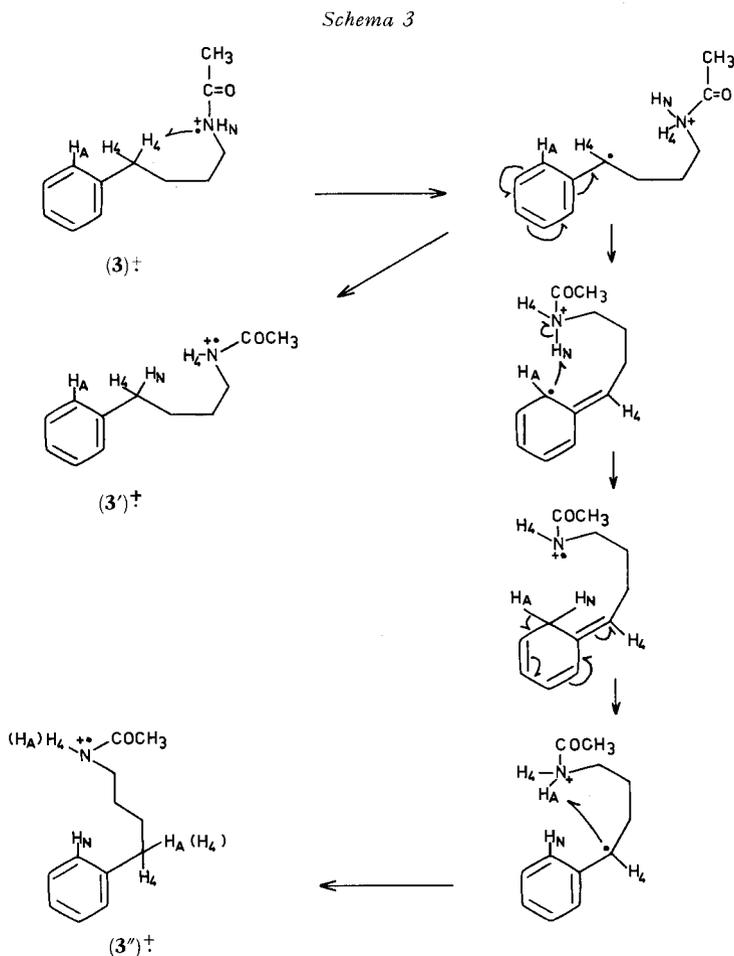
⁷⁾ Bei der Synthese von **3f** und **3g** wurden Reaktionsbedingungen gewählt, vgl. exp. Teil, die eine andere als die angegebene Deuterierung ausschliessen (vgl. [8] und darin zitierte Arbeiten).

Für den D-Einbau in die Molekularionen wurden folgende Werte registriert:

Tabelle 3. Verhältniswerte über den D-Einbau in die Molekularionen von **3a** bis **3g**

Verbindung Nr.	D-Markierung	m/e							
		190	191	192	193	194	195	196	197
3	–	2	85	13					
3a	1, 1-d ₂			7	81	12			
3b	1, 1, β , β , β -d ₅						8	77	15
3c	2, 2-d ₂			7	81	12			
3d	2, 2, β , β , β -d ₅						7	79	14
3e	3, 3-d ₂			6	82	12			
3f	4, 4-d ₂			6	85	9			
3g	2', 3', 4', 5', 6'-d ₅						3	81	16

Tab. 3), muss eine Isomerisierung der Molekularionen vor der Fragmentierung eingetreten sein. In *Schema 3* sind Möglichkeiten angegeben, wie sich das Molekularion **3**



unter spezifischer H-Verschiebung isomerisieren kann. Bei diesen Prozessen sind das NH (H_N), die beiden benzylichen Wasserstoffatome (H₄) und die aromatischen, bevorzugt die *o*- und *p*-ständigen Wasserstoffatome (H_A), beteiligt. Es entstehen die bezüglich ihrer D-Markierung isomeren Molekularionen (3')⁺ und (3'')⁺. Die Hauptabbaureaktionen scheinen vom nicht isomerisierten Molekularion (3)⁺ auszugehen; für die Erklärung der nicht erwarteten D-Verschiebungen hingegen sind 3' und 3'' verantwortlich.

m/e 87 (C₄H₉NO, **e**). – In *Schema 4* ist der Bildungsweg dieses Ions angegeben: Nach der Übertragung eines benzylichen Wasserstoffatoms auf das Stickstoffatom stabilisiert sich das Ion durch Abspaltung von Styrol zu **e**. Die Verschiebungen dieses Signals in den Spektren der deuterierten Verbindungen (vgl. Tab. 4) stimmen mit der

Schema 4

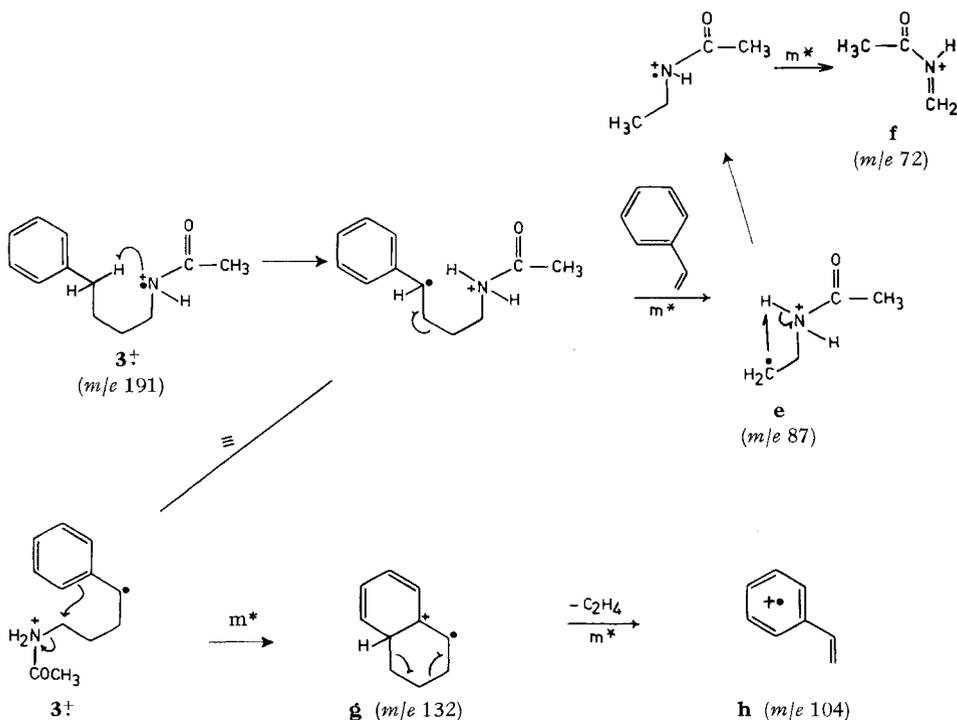


Tabelle 4. Vergleich der relativen Signalintensitäten der Fragmentationen e (m/e 72) und f (m/e 87) im Spektrum von 3 und den deuterierten Derivaten $3a$ bis $3g^a$)

Verbin- dung Nr.	D-Markierung	m/e																	
		72	73	74	75	76	77 ^{b)}	78	79	80	85 ^{c)}	86	87	88	89	90	91 ^{d)}	92	93
3		51	43	5	1						2	9	78	5	3	3			
3a	1,1- d_2	6	7	41	41	5							5	9	77	7	2		
3b	1,1, β , β , β - d_5				5	7	7	35	39	6	1				3	3	40	48	6
3c	2,2- d_2	34	45	11	8	2							4	13	76	7			
3d	2,2, β , β , β - d_5	2	2	7	31	38	7	7	4	2					2	2	37	52	6
3e	3,3- d_2	52	6	36	4	2					2	10	75	8	5				
3f	4,4- d_2	35	42	15	5	3					3	6	23	53	12	3			
3g	2',3',4',5',6'- d_5	47	43	10							7	8	49	26	5				

a) In der Tab. wurden die Signale im Spektrum von 3 bei m/e 77 (C_6H_5) und 91 (C_7H_7) und deren Verschiebungen nicht berücksichtigt.

b) In den Spektren der Verbindungen $3b$ und $3d$ tritt wegen der Signalverschiebung aufgrund der Deuterierungen eine Überlappung mit dem nicht verschobenen Signal bei m/e 77 auf.

c) Das Signal bei m/e 85 im Spektrum von $3g$ wird teilweise durch das um 5 amu verschobene m/e 78-Signal gebildet.

d) Der Pik des Tropylium-Ions bei m/e 91 in den Spektren von $3b$ und $3d$ überlagert sich teilweise mit dem Signal des verschobenen Ions f .

angegebenen Formulierung überein. Ein Teil der Ionen **e**, wird jedoch wie aus den Spektren von **3f** und **3g** hervorgeht, ähnlich dem Ion m/e 100, erst nach der Isomerisierung gebildet (vgl. *Schema 3*).

m/e 72 (C_3H_6NO , **f**). – Die Analyse metastabiler Signale beweist, dass das Ion der Masse 72 sowohl aus **d'** (*Schema 2*) als auch aus m/e 87 entsteht. Den Hauptanteil dieses Ions liefert offensichtlich das Ion m/e 87, was die Intensität der metastabilen Pike bei der Defokussierungstechnik belegt. Ferner wurden im Spektrum der Verbindung **3f** (vgl. Tab. 4) drei metastabile Signale beobachtet: m/e 59,6, 58,9 und 60,6. Das erste Signal entspricht dem Übergang m/e 87 \rightarrow 72, das zweite demjenigen von m/e 88 \rightarrow 72 und das dritte zeigt den Übergang m/e 88 \rightarrow 73 an. Zusammen mit dem Befund, dass **e** im Spektrum von **3c** bei m/e 89, das Hauptsignal für **f** jedoch bei m/e 72 registriert wird, ergibt sich daraus, dass **e** zunächst eine Wasserstoffumlagerung eingehen muss und anschliessend Methyl abspaltet, welches neben der $C(2)H_2$ -Gruppe einen der beiden Wasserstoffatome vom Stickstoff in **e** enthält (vgl. *Schema 4*).

m/e 132 und 104 ($C_{10}H_{12}$, **g**; C_8H_8 , **h**; *Schema 4*). – Diese beiden weniger intensiven Signale im Spektrum von **3** enthalten den Benzolring, nicht jedoch die stickstoffhaltige funktionelle Gruppe. Während die Analyse der Spektren der deuterierten Verbindungen im Bereich m/e 130 bis 136 keine eindeutigen Resultate liefert, entsprechen die Verschiebungen des Ions m/e 104 der in *Schema 4* angegebenen Formel. Interessanterweise scheint die im *Schema 3* aufgezeigte Isomerisierung bei der Bildung von **h** (m/e 104) nicht einzutreten, was eventuell mit der Ladungslokalisierung im Phenylkern des Molekularions beim Eintreten der Fragmentierung erklärt werden kann.

Ein Signal bei m/e 104 wird auch in den Spektren der drei Homologen **6**, **7** und **8** registriert. Eine D-Verschiebung wurde auch beim Ion m/e 91 in den Spektren von **3a** bis **3g** nicht registriert. Wie aus den hier angegebenen Befunden über die Spektren von N-Acetyl-4-phenylbutylamin (**3**) und deren Homologen **6**, **7** und **8** hervorgeht, werden Wechselwirkungsreaktionen bei der massenspektrometrischen Fragmentierung bewiesen. Dabei ist es offensichtlich nicht entscheidend, ob sich am aliphatischen Ende des Butylbenzols eine N-Acetylamino-Gruppierung oder, wie im Falle der Verbindung von Typ **1**, ein α,β -ungesättigtes Methylketon befindet. Die entscheidenden Abbauewege sind sich sehr ähnlich.

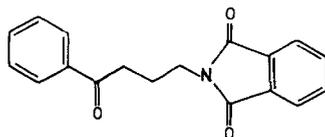
Synthese der Homologen und deuterierten Derivate von 3. – Durch Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin) erhielt man aus dem käuflichen 4-Phenylbutylamin (**9**) die N-Acetylverbindung **3**.

1,1-Dideuterio-**3** (**3a**) liess sich durch $LiAlD_4$ -Reduktion aus 3-Phenylbutyronitril (**10**) gefolgt von Acetylierung gewinnen; wurde das Reduktionsprodukt mit d_6 -Acetanhydrid behandelt, so resultierte 1,1-Dideuterio-N-trideuterioacetyl-**9** (**3b**).

Bei der Behandlung von **10** mit KCN in D_2O /Dioxan (Bombenrohr, 24 Std., 165°) erhielt man das in α -Stellung dideuterierte Nitril (vgl. [9]), welches nach Reduktion mit $LiAlH_4$ und Acetylierung in **3c** oder nach Deuterioacetylierung in **3d** umgewandelt wurde.

Zur Synthese der pentadeuterierten Verbindung **3g** (2',3',4',5',6'-Pentadeuterio-N-acetyl-4-phenylbutylamin) wurde **9** in Gegenwart von DCI/D_2O 34 Std. bei 150° (Bombenrohr) behandelt und das Reaktionsprodukt anschliessend acetyliert.

Zur Synthese des in 3-Stellung dideuterierten Derivates **3e** stellte man aus 3-Brom-buttersäureäthylester (**11**) den korrespondierenden Phthalimidester **12** her,



13

der, nach Überführung in das entsprechende Säurechlorid und *Friedel-Crafts*-Acylierung mit Benzol/ AlCl_3 , **13** ergab. Durch basenkatalysierten D-Austausch (Pyridin, D_2O , 24 Std., Bombenrohr, 100°) erhielt man daraus die dideuterierte Verbindung **14**, die nach katalytischer Reduktion, Hydrazinolyse und Acetylierung in **3e** überführt werden konnte.

Wurde **13** unter deuterierenden Bedingungen katalytisch hydriert (D_2 /(Pd/C)/ $\text{CD}_3\text{COOD}/(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}$) so liessen sich nach Hydrazinolyse und Acetylierung **3f** bzw. **3h** bereiten.

Die Homologen N-Acetylamine **6**, **7** und **8** wurden wie folgt erhalten: Das käufliche 3-Phenylpropylamin liess sich durch Acetylierung in **6** überführen. Aus 5-Phenyl-pentylbromid (**15**) gewann man durch KCN-Behandlung gefolgt von LiAlH_4 -Reduktion und Acetylierung **8**. Wurde **15** einer *Gabriel*-Synthese unterworfen, so erhielt man nach Hydrazinolyse und Acetylierung **7**.

Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Frau Dr. A. Lorenzi, Dipl.-chem. H. Bosshardt und Herrn N. Bild (Universität Zürich). Zu danken haben wir ferner Frl. Dipl.-chem. E. Hefti für orientierende Vorversuche. In dankenswerter Weise wurde diese Arbeit wiederum vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Abdampfoperationen am Rotationsverdampfer (RV.) bei 40 – 60° . Reste von Lösungsmitteln wurden bei 10^{-3} Torr entfernt. Die Reinigung der stets öligen acetylierten Verbindungen und der freien Amine erfolgte durch Kugelrohrdestillationen bei 10^{-3} Torr. Smp. auf «Mettler FP 5». Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgelfolien (*Macherey & Nagel* Sil N-HR/UV₂₅₄) mit Ausnahme der Amine (Alox-Folien: *Macherey & Nagel* Alox N/UV₂₅₄). Laufmittel: Chloroform + Methanol (5–15%). Zur Anfärbung der N-haltigen Verbindungen benutzte man das Kaliumjodoplatinatreagens [10] und Cer(IV)-sulfat [11], für die übrigen KMnO_4 -Lösung.

Massenspektren (MS.) auf CEC-Gerät Typ 21–110B. Angaben in *m/e* (rel. %) ab *m/e* 30 ($\geq 5\%$ ausser M^+). Hochoflösungsdaten für **3** auf dem *Varian*-Gerät MAT 711. Alle MS.: 70eV , Direkt- und Gaseinlass, 8 KV. DMF = Dimethylformamid.

1. *N*-Acetyl-4-phenyl-butylamin (**3**). 4-Phenyl-butylamin (**9**, *Fluka purum*, redest.; MS.: 150 (8), 149 (M^+ , 49), 131 (5), 117 (5), 105 (6), 104 (23), 92 (5), 91 (27), 77 (6), 65 (9), 56 (5), 51 (5), 45 (33), 43 (7), 39 (6), 31 (5), 30 (100)) wurde mit einem Überschuss Acetanhydrid/Pyridin 1:1 versetzt. Nach 16 Std. bei 24° wurde das überschüssige Reagens bei 10^{-3} Torr abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr (120 – $125^\circ/10^{-3}$ Torr) destilliert; hellgelbes Öl. – MS.: s. Fig. Hochoflösungsresultate: 132 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$), 131 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}$), 104 (C_8H_8), 100 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}$), 87 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$), 73 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), 72 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$). – IR. (CCl_4 , cm^{-1}): 3460, 3300 (Amid frei), 3100, 3040 (Amid assoz.), 3010 (Aryl-H), 1655 (Amid I), 1610 (Aromat), 1550, 1520 (Amid II), 1500 (Aromat). – NMR. (CDCl_3 , 100 MHz, chemische Verschiebung relativ zu internem Tetramethylsilan): 7,2 ppm (*m*, C_6H_5); 5,7 ($>\text{N}-\text{H}$); 3,12 (*m*, $\text{CH}_2-\text{NH}-$); 2,65 (*m*, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$); 1,92 (*s*, $-\text{CO}-\text{CH}_3$); 1,8–1,5 (*m*, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ (191,276) Ber. C 75,35 H 8,96 N 7,32% Gef. C 75,06 H 9,00 N 7,61%

2. *4-Phthalimidobuttersäureäthylester (12)*, vgl. [12]. Zu einer Lösung von 10 g Phthalimidkalium (*Fluka*, purum) in 100 ml DMF tropfte man unter Rühren bei 95° 10,2 g 4-Brombuttersäureäthylester (**11**, *Fluka*). Während 12 Std. hielt man die Temperatur bei 100°. Danach versetzte man zuerst mit 50 ml Chloroform gefolgt von 200 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase 2mal mit Chloroform und vereinigte die Chloroformextrakte. Nach dem Waschen der organischen Auszüge mit 0,1N NaOH und Wasser sowie Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand kristallisiert. Nach der Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 12,94 g **12**, Smp. 71–72°. – MS.: 261 (7), 260 (M⁺, 39), 217 (6), 216 (43), 215 (19), 188 (12), 187 (15), 186 (5), 175 (12), 174 (100), 173 (32), 161 (17), 160 (90), 148 (7), 133 (11), 132 (5), 130 (19), 105 (14), 104 (25), 88 (6), 77 (25), 76 (30), 75 (9), 74 (5), 51 (7), 50 (12), 41 (13), 39 (5).

3. *4-Phthalimidobuttersäure (16)*. 7 g des Esters **12** löste man in 70 ml 38proz. wässriger Salzsäure und liess 1,5 Tage bei 43° stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser kristallisierte die Säure **16** aus. Die Mutterlauge extrahierte man mit Äther und kristallisierte aus Äthanol/Wasser um. Ausbeute: 5,19 g, Smp. 113–114°. – MS.: 233 (M⁺, 3), 217 (5), 216 (39), 215 (15), 188 (10), 187 (14), 186 (5), 175 (12), 174 (100), 173 (29), 161 (15), 160 (90), 149 (5), 148 (6), 133 (6), 130 (10), 105 (13), 104 (22), 102 (5), 88 (7), 77 (22), 76 (24), 75 (8), 61 (5), 51 (6), 50 (11), 41 (12), 39 (5).

4. *N-(4-Oxo-4-phenyl-butyl)-phthalimid (13)*. Unter N₂-Atmosphäre gab man zu 3,5 g der Säure **16** und 2 Tropfen DMF langsam 7 ml Thionylchlorid und kochte nach beendeter Gasentwicklung 10 Std. unter Rückfluss. Danach entfernte man das überschüssige Thionylchlorid in Vakuum, löste den gelblichen, öligen Rückstand (Säurechlorid) in 25 ml Benzol und versetzte bei 90° portionenweise mit 7 g AlCl₃. Nach 2 Std. kühlte man ab, goss auf 20 g Eis und 20 ml 0,1N Salzsäure, trennte die organische Phase ab und schüttelte 3mal die wässrige Phase mit Benzol aus. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser und 5proz. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und schliesslich vom Lösungsmittel befreit. Den festen Rückstand kristallisierte man aus 95proz. Äthanol um. Ausbeute 3,12 g, Smp. 132–133°. – MS.: 293 (M⁺, 2), 174 (17), 161 (5), 160 (19), 147 (11), 146 (89), 133 (10), 130 (5), 121 (6), 120 (68), 106 (8), 105 (100), 104 (6), 78 (6), 77 (39), 76 (9), 51 (8), 50 (5).

5. *N-(3,3-Dideuterio-4-oxo-4-phenyl-butyl)-phthalimid (14)*. 100 mg **13** wurden in einem Gemisch von 4 ml D₂O, 4 ml wasser- und peroxidfreiem Dioxan und 0,05 ml Pyridin gelöst und im Bombenrohr während 24 Std. auf 100° erhitzt. Nachdem das Reaktionsprodukt vom Lösungsmittel befreit und dünnschichtchromatographisch als identisch mit dem Edukt erkannt worden war, wurde der Austauschvorgang unter denselben Reaktionsbedingungen einmal wiederholt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und aus Äthanol (99%) umkristallisiert. Ausbeute: 78 mg, Smp. 132–133°. – MS.: 295 (M⁺, < 1), 174 (14), 160 (15), 149 (12), 148 (65), 147 (14), 135 (5), 123 (6), 122 (64), 121 (5), 106 (8), 105 (100), 104 (6), 78 (6), 77 (40), 76 (8), 51 (9), 50 (5).

6. *N-(3,3-Dideuterio-4-phenyl-butyl)-phthalimid (17)*, vgl. [13]. 40 mg **14** wurden mit 110 mg 10proz. Pd/C (*Fluka*, puriss.) als Katalysator in 5 ml Essigsäure (*Merck*) unter Zusatz von 0,5 ml Essigsäureanhydrid (*Fluka*, puriss., redestilliert) bis zur Aufnahme von 2 mol H₂ reduziert (7 ml in 55 Min.). Es wurde anschliessend über Cellit filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und vom festen farblosen Rückstand (Smp. 70–71°) ein MS. aufgenommen. Ausbeute: 33 mg. – MS.: 282 (20), 281 (M⁺, 100), 190 (21), 189 (9), 175 (13), 174 (7), 163 (9), 162 (31), 161 (19), 160 (76), 149 (9), 148 (19), 147 (14), 134 (14), 133 (14), 132 (8), 131 (7), 130 (14), 107 (5), 106 (14), 105 (20), 104 (21), 92 (17), 91 (58), 78 (8), 77 (23), 76 (19), 75 (7), 72 (6), 65 (11), 51 (9), 50 (10), 43 (8), 39 (7).

7. *3,3-Dideuterio-4-phenyl-butylamin (18)*, vgl. [14]. 30 mg **17** wurden zusammen mit 92 mg NH₂NH₂ · H₂O (*Fluka*, purum, > 98%) in 10 ml Äthanol während 2,5 Std. bei 105° Badtemp. unter Rückfluss gekocht. Nach Ansäuern mit 10proz. Salzsäure bis kongorot wurde die Lösung bis auf die Hälfte eingedampft vom ausgefallenen Phthalhydrazid abfiltriert, mit 4 ml Wasser versetzt, wiederum auf die Hälfte eingengt filtriert, die Filtrerrückstände mit verdünnter Salzsäure und wenig verdünntem Äthanol angewaschen und die Lösung wieder eingengt. Der nun klare Lösungsrückstand wurde mit NaOH-Tabletten neutralisiert, 4mal ausgeäthert, die Extrakte mit K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde zwischen 45° und 50°/10⁻⁸ Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute: 11 mg. – MS.: 152 (5), 151 (M⁺, 31), 117 (5), 107 (6), 106 (16), 105 (5), 104 (6), 92 (9), 91 (27), 78 (6), 77 (5), 65 (11), 63 (5), 51 (7), 45 (24), 44 (18), 43 (8), 39 (7), 31 (7), 30 (100).

8. *N*-Acetyl-3,3-dideuterio-4-phenyl-butylamin (**3e**). 11 mg **18** wurden analog Versuch 1. acetyliert und anschliessend durch Kugelrohrdestillation gereinigt (120–125°/0,005 Torr). – MS.: 194 (15), 193 (M^+ , 96), 192 (7), 134 (10), 133 (6), 132 (9), 119 (5), 118 (5), 107 (8), 106 (23), 105 (8), 104 (10), 103 (6), 102 (48), 93 (5), 92 (20), 91 (81), 89 (5), 88 (8), 87 (88), 86 (11), 79 (6), 78 (9), 77 (7), 74 (37), 73 (7), 72 (54), 65 (22), 63 (7), 60 (18), 59 (7), 58 (6), 51 (11), 45 (16), 44 (23), 43 (77), 42 (11), 41 (7), 40 (5), 39 (13), 31 (8), 30 (100).

9. *N*-(4,4-Dideuterio-4-phenyl-butyl)-phthalimid (**19**). Analog Versuch 6., jedoch mit $D_2/CD_3COOD/(CD_3CO)_2O$ wurden 102 mg des Phenylketons **13** deuteriert. Ausbeute: 90 mg (Smp. 70–71°). – MS.: 282 (26), 281 (M^+ , 100), 280 (11), 189 (10), 188 (22), 176 (8), 175 (10), 173 (13), 163 (8), 162 (16), 161 (42), 160 (81), 149 (11), 148 (21), 147 (10), 134 (10), 133 (19), 132 (11), 131 (7), 130 (16), 107 (6), 106 (12), 105 (25), 104 (24), 102 (7), 94 (10), 93 (61), 92 (17), 91 (7), 90 (8), 78 (9), 77 (30), 76 (27), 75 (11), 74 (7), 67 (7), 66 (10), 65 (6), 64 (48), 63 (41), 62 (16), 51 (11), 50 (13), 46 (88), 45 (32), 44 (87), 43 (28), 42 (14), 41 (11), 40 (6), 39 (7), 34 (8), 30 (14).

10. 4,4-Dideuterio-4-phenyl-butylamin (**20**). 80 mg **19** wurden nach Vorschrift 7 behandelt: 30 mg Amin **20**. – MS.: 151 (M^+ , 20), 117 (5), 105 (9), 93 (14), 92 (5), 91 (6), 56 (6), 51 (5), 47 (5), 46 (18), 44 (5), 43 (10), 42 (5), 39 (6), 31 (21), 30 (100).

11. Acetylierungen von **20**. – 11.1. *N*-Acetyl-4,4-dideuterio-4-phenyl-butylamin (**3f**). 15 mg **20** wurden, wie unter 1. angegeben, acetyliert. – MS.: 194 (21), 193 (M^+ , 100), 192 (11), 150 (5), 134 (8), 133 (13), 132 (9), 119 (5), 118 (6), 117 (5), 107 (7), 106 (10), 105 (21), 104 (10), 103 (5), 101 (17), 100 (51), 93 (9), 92 (62), 91 (23), 90 (11), 88 (14), 87 (66), 86 (28), 85 (7), 79 (7), 78 (8), 77 (7), 75 (5), 74 (19), 73 (46), 72 (39), 67 (9), 66 (10), 65 (7), 63 (5), 61 (7), 60 (9), 59 (5), 58 (13), 57 (6), 56 (11), 52 (5), 51 (12), 46 (11), 45 (14), 44 (36), 43 (59), 42 (9), 41 (8), 40 (8), 39 (9), 31 (21), 30 (81).

11.2. *N*-Trideuterioacetyl-4,4-dideuterio-4-phenyl-butylamin (**3h**). 15 mg **20** wurden wie im Versuch 1 angegeben, jedoch mit $(CD_3CO)_2O$ deuterioacetyliert. – MS.: 197 (22), 196 (M^+ , 100), 195 (17), 134 (9), 133 (12), 132 (9), 119 (6), 118 (7), 117 (6), 116 (5), 107 (6), 106 (10), 105 (22), 104 (23), 103 (37), 94 (9), 93 (67), 92 (33), 91 (75), 90 (32), 89 (8), 79 (7), 78 (9), 77 (19), 76 (40), 75 (39), 74 (7), 67 (10), 66 (12), 65 (9), 64 (9), 63 (10), 59 (12), 57 (7), 52 (6), 51 (9), 47 (11), 46 (75), 45 (20), 44 (12), 43 (7), 42 (6), 41 (9), 40 (8), 39 (9), 32 (17), 31 (83), 30 (9).

12. 2,2-Dideuterio-4-phenylbutyronitril (**21**). Ein Bombenrohr wurde unter N_2 -Atmosphäre mit 75 mg 4-Phenylbutyronitril (**10**, Fluka, purum, redestilliert), 81 mg trockenem KCN, 3,6 ml D_2O und 4 ml wasser- und peroxidfreiem Dioxan beschickt. Nach 24 Std. bei 165° füllte man unter Schutzgas in ein Kugelrohr um, entfernte die Lösungsmittel im Vakuum und destillierte das Produkt zwischen 55 und 60°/10⁻² Torr über. Bei einer Ausbeute von 52 mg **21** trat als Nebenprodukt die entsprechende Säure auf. Die Identifikation des Produktes **21** erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie und MS.: 147 (M^+ , 30), 105 (26), 104 (29), 93 (8), 92 (11), 91 (100), 77 (6), 65 (9), 51 (7), 39 (6).

13. 2,2-Dideuterio-4-phenyl-butylamin (**22**). Unter Stickstoff wurden 25 mg **21** mit 45 mg $LiAlH_4$ unter Zusatz von ca. 40 mg $AlCl_3$ in 8 ml Äther während 22 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde mit Wasser hydrolysiert, die Reaktionsmischung filtriert, mit $MgSO_4$ getrocknet und der Rückstand nach dem Abziehen des Äthers dünn-schichtchromatographisch (Alox, Merck UV₂₅₄) gereinigt. Das so entstandene Amin (15 mg) wurde abschliessend im Kugelrohr destilliert (55–60°/0,03 Torr). – MS.: 151 (M^+ , 18), 149 (6), 104 (15), 92 (6), 91 (26), 77 (5), 65 (10), 58 (5), 51 (7), 47 (26), 46 (5), 45 (13), 44 (11), 43 (6), 41 (5), 39 (9), 32 (88), 31 (14), 30 (100).

14. Acetylierungen von **22**. – 14.1. *N*-Acetyl-2,2-dideuterio-4-phenyl-butylamin (**3c**). Gemäss Versuch 1. wurden 6 mg **22** acetyliert. – MS.: 194 (16), 193 (M^+ , 100), 192 (9), 179 (9), 165 (5), 150 (5), 149 (6), 133 (12), 132 (14), 120 (5), 119 (7), 118 (6), 117 (6), 116 (5), 106 (7), 105 (10), 104 (25), 103 (9), 102 (32), 93 (7), 92 (16), 91 (63), 90 (8), 89 (70), 88 (14), 79 (6), 78 (8), 77 (10), 75 (9), 74 (11), 73 (41), 72 (30), 65 (16), 63 (7), 61 (13), 60 (13), 59 (10), 58 (8), 57 (6), 51 (10), 50 (5), 47 (11), 46 (14), 45 (10), 44 (8), 43 (47), 42 (9), 41 (7), 39 (10), 31 (8), 30 (66).

14.2. *N*-Trideuterioacetyl-2,2-dideuterio-4-phenyl-butylamin (**3d**). 9 mg der Verbindung **22** wurden entsprechend Versuch 1., jedoch mit $(CD_3CO)_2O$ deuterioacetyliert. – MS.: 197 (18), 196 (M^+ , 100), 195 (7), 134 (9), 133 (13), 119 (5), 106 (7), 105 (35), 104 (22), 103 (5), 93 (10), 92 (79), 91 (56), 81 (5), 78 (6), 77 (11), 76 (38), 75 (30), 74 (6), 65 (10), 63 (8), 61 (6), 51 (6), 48 (8), 47 (12), 46 (56), 45 (9), 44 (8), 43 (6), 42 (5), 41 (5), 39 (7), 32 (7), 31 (36), 30 (10).

15. *1,1-Dideuterio-4-phenyl-butylamin (23)*. Die Verbindung **23** erhielt man durch Reduktion von 105 mg des Nitrils **10**, 55 mg LiAlD₄ (Merck) und 50 mg AlCl₃ in 15 ml Äther analog Versuch 13. in einer Menge von 80 mg. – MS.: 152 (9), 151 (M⁺, 63), 150 (5), 117 (5), 106 (6), 105 (7), 104 (25), 92 (8), 91 (43), 89 (5), 78 (6), 77 (8), 65 (16), 63 (7), 51 (8), 47 (31), 46 (8), 44 (20), 39 (8), 33 (5), 32 (100), 31 (11).

16. *Acetylierungen von 23*. – 16.1. *N-Acetyl-1,1-dideuterio-4-phenyl-butylamin (3a)*. Durch Acetylierung von **23** liess sich **3a** analog Versuch 1. gewinnen. – MS.: 194 (15), 193 (M⁺, 100), 192 (9), 134 (8), 133 (10), 117 (7), 105 (6), 104 (15), 103 (6), 102 (35), 92 (10), 91 (53), 90 (5), 19 (64), 88 (7), 77 (6), 75 (30), 74 (30), 73 (5), 65 (10), 60 (10), 51 (5), 47 (8), 46 (5), 44 (5), 43 (34), 39 (6), 32 (39), 31 (5).

16.2. *N-Trideuterioacetyl-1,1-dideuterio-4-phenyl-butylamin (3h)*. Behandlung des Amins **23** mit (CD₃CO)₂O lieferte **3h**. – MS.: 197 (20), 196 (M⁺, 100), 195 (10), 134 (9), 133 (12), 117 (7), 106 (8), 105 (45), 104 (22), 103 (5), 93 (10), 92 (84), 91 (70), 90 (6), 89 (5), 85 (6), 79 (7), 78 (41), 77 (36), 76 (8), 75 (8), 65 (12), 63 (9), 61 (8), 51 (6), 48 (7), 47 (9), 46 (51), 45 (7), 44 (6), 43 (5), 39 (7), 34 (8), 33 (51), 32 (15), 31 (5).

17. *(2',3',4',5',6'-Pentadeuterio-4-phenyl)-butylamin (24)*. 60 mg 4-Phenyl-butylamin (**9**) wurden 3mal mit je 1 ml CH₃OD abgedampft, anschliessend in 5 ml 38proz. DCl/D₂O (Fluka) im Bombenrohr während 34 Std. auf 150° erwärmt, mit 10 ml D₂O verdünnt, und die Lösung mit getrocknetem Na₂CO₃ neutralisiert. Das Amin wurde dann mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit K₂CO₃ getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Kugelrohr (45–50°/10⁻³ Torr) destilliert. Der gleiche Prozess wurde ein zweites Mal wiederholt. Ausbeute: 10,2 mg. – MS.: 155 (18), 154 (M⁺, 60), 137 (14), 136 (15), 135 (8), 122 (10), 121 (6), 119 (5), 111 (8), 110 (14), 109 (46), 108 (13), 107 (7), 97 (11), 96 (66), 95 (15), 94 (6), 84 (6), 83 (9), 82 (9), 81 (9), 80 (8), 72 (5), 71 (16), 70 (10), 69 (14), 68 (13), 58 (12), 47 (7), 46 (16), 45 (26), 44 (6), 43 (12), 42 (6), 41 (5), 32 (51), 31 (22), 30 (100).

18. *N-Acetyl-(2',3',4',5',6'-pentadeuterio-4-phenyl)-butylamin (3g)*. 10,2 mg **24** wurden, wie unter 1. angeführt acetyliert. – MS.: 197 (24), 196 (M⁺, ≡100%), 153 (5), 137 (11), 136 (19), 135 (8), 122 (11), 121 (8), 120 (6), 119 (7), 111 (8), 110 (13), 109 (37), 108 (13), 107 (8), 101 (20), 100 (70), 98 (5), 97 (25), 96 (137), 95 (24), 94 (10), 93 (8), 89 (11), 88 (65), 87 (124), 86 (14), 85 (8), 84 (8), 83 (15), 82 (12), 81 (12), 80 (13), 79 (6), 75 (5), 74 (21), 73 (96), 72 (109), 70 (10), 69 (23), 68 (20), 67 (6), 66 (7), 65 (7), 64 (5), 61 (9), 60 (15), 59 (13), 58 (30), 57 (10), 56 (20), 55 (10), 54 (18), 53 (11), 52 (10), 46 (14), 45 (47), 44 (58), 43 (198), 42 (29), 41 (30), 40 (10), 39 (12), 31 (33), 30 (295).

19. *N-Acetyl-3-phenyl-propylamin (6)*. 95 mg frisch destilliertes 3-Phenyl-propylamin (**25**, Fluka, MS.: 135 (M⁺, 6), 118 (36), 117 (15), 92 (7), 91 (19), 77 (6), 65 (6), 51 (6), 44 (5), 39 (6), 31 (5), 30 (100)) wurden analog Versuch 1. acetyliert und destilliert (117–120°/10⁻² Torr). – MS.: 178 (11), 177 (M⁺, 68), 118 (43), 117 (34), 115 (5), 105 (9), 104 (10), 103 (7), 92 (8), 91 (33), 86 (5), 79 (5), 78 (7), 77 (10), 74 (5), 73 (100), 65 (9), 60 (7), 51 (8), 45 (7), 44 (13), 43 (31), 39 (7), 31 (6), 30 (30).

20. *5-Phenylpentyl-1-bromid (15)*. Zu 8,2 g 5-Phenyl-1-pentanol (Fluka, purum, **26**) tropfte man unter Eis/Kochsalz-Kühlung so langsam 5,1 g PBr₃, dass die Temperatur 0° nicht überstieg. Nach erfolgter Zugabe wurde die Lösung während 2,5 Std. bei 70° gerührt, abkühlen lassen, mit Eis versetzt und mit Pentan extrahiert. Der Pentanauszug wurde mit 5proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausbeute: 8,7 g (83–84°/10⁻² Torr). – MS.: 228 (M⁺, 5), 226 (M⁺, 5), 146 (16), 137 (5), 135 (5), 131 (11), 117 (12), 105 (13), 104 (34), 92 (28), 91 (100), 77 (6), 65 (8), 55 (6), 51 (5), 39 (5).

21. *5-Phenyl-pentylphthalimid (27)*. 840 mg der Bromverbindung **15** wurden mit 700 mg Kaliumphthalimid in 15 ml DMF entsprechend Versuch 2. umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (10⁻³ Torr) konnte **27** (150–160°) vom Ausgangsmaterial getrennt werden. Ausbeute: 930 mg Öl. – MS.: 294 (23), 293 (M⁺, 100), 202 (13), 175 (6), 174 (11), 162 (10), 161 (46), 160 (89), 148 (16), 147 (6), 146 (11), 145 (7), 144 (6), 133 (11), 130 (14), 117 (10), 105 (26), 104 (38), 103 (7), 102 (5), 92 (19), 91 (73), 79 (5), 78 (8), 77 (28), 76 (18), 75 (7), 65 (13), 63 (5), 55 (5), 51 (11), 50 (10), 41 (8), 39 (10).

22. *5-Phenyl-pentylaminhydrochlorid* (**28**). Mit 930 mg **27**, 25 ml 95proz. Äthanol und 200 mg Hydrazinmonohydrat wurde, wie unter 7. beschrieben, die Hydrazinolyse durchgeführt. Das Produkt wurde diesmal jedoch durch Eindampfen der salzsauren Lösung als Hydrochlorid isoliert und aus abs. Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausbeute: 586 mg, Smp. 147–149°. – MS.: 163 (M^+ –HCl, 20), 117 (6), 104 (9), 91 (20), 77 (5), 72 (5), 65 (6), 59 (10), 45 (8), 39 (5), 38 (5), 36 (12), 30 (100).

23. *N-Acetyl-5-phenyl-pentylamin* (**7**). Gemäss Vorschrift 1. wurden 70 mg Hydrochlorid **28** in die acetylierte Verbindung übergeführt und das Produkt im Kugelrohr bei 122–128°/10⁻³ Torr destilliert. – MS.: 206 (9), 205 (M^+ , 69), 162 (6), 146 (11), 122 (6), 118 (5), 117 (12), 116 (11), 115 (6), 114 (37), 105 (12), 104 (45), 103 (5), 101 (36), 100 (7), 93 (5), 92 (18), 91 (74), 87 (16), 86 (30), 80 (32), 79 (6), 78 (7), 77 (10), 74 (12), 73 (57), 72 (47), 65 (15), 60 (17), 59 (5), 56 (6), 55 (7), 51 (9), 45 (5), 44 (20), 43 (86), 42 (7), 41 (11), 39 (12), 32 (7), 31 (5), 30 (100).

24. *5-Phenylvaleronitril* (**29**). Die erwärmte Lösung von 880 mg getrocknetem NaCN in 4 ml Triäthylenglykol wurde unter Rühren mit 3,42 g 5-Phenylpentyl-1-bromid (**15**) in 2 ml Triäthylenglykol versetzt, unter Rückfluss auf 120° erhitzt, nach 2,5 Std. abgekühlt und mit 8 ml Wasser versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Auszüge mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft und 1,5 g der zurückgebliebenen Flüssigkeit im Kugelrohr bei 10⁻² Torr destilliert. Das reine Nitril konnte in einer Fraktion zwischen 90° und 93° erhalten werden. – MS.: 173 (M^+ , 30), 172 (28), 145 (13), 144 (7), 130 (12), 105 (6), 92 (17), 91 (100), 77 (5), 65 (9), 45 (5).

25. *6-Phenylhexylamin* (**30**). Nach Vorschrift 13. wurden aus 160 mg **29** 40 mg Amin gewonnen, und bei 65–75°/5 × 10⁻³ Torr destilliert. – MS.: 177 (M^+ , 0), 146 (9), 118 (5), 117 (19), 115 (7), 106 (6), 105 (18), 104 (19), 103 (5), 92 (32), 91 (80), 79 (6), 78 (6), 77 (13), 65 (12), 63 (5), 51 (11), 50 (6), 45 (13), 44 (100), 43 (34), 42 (6), 41 (10), 39 (12), 32 (25), 31 (14), 30 (6).

26. *N-Acetyl-6-phenylhexylamin* (**8**). Aus 40 mg des Amins **30**, entsprechend Vorschrift 1., erhalten. Kp.: 135–140°/10⁻³ Torr. – MS.: 220 (7), 219 (M^+ , 100), 146 (9), 128 (18), 118 (5), 117 (13), 115 (8), 105 (7), 104 (19), 100 (14), 92 (10), 91 (46), 87 (24), 86 (14), 77 (5), 73 (17), 72 (11), 65 (5), 51 (5), 43 (13), 30 (4).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. A. Weibel & M. Hesse, *Helv.* **56**, 2460 (1973).
- [2] R. J. Liedtke, A. F. Gervard, J. Diekman & C. Djerassi, *J. org. Chemistry* **37**, 776 (1972).
- [3] H. Bosshardt & M. Hesse, *Angew. Chemie* **86**, (1974) im Druck.
- [4] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, 'Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds', Holden-Day Inc., San Francisco, 1967.
- [5] K. Sailer & M. Hesse, *Helv.* **51**, 1817 (1968).
- [6] J. R. Dias & C. Djerassi, *Organic Mass Spectrometry* **6**, 385 (1972).
- [7] H. J. Veith, A. Guggisberg & M. Hesse, *Helv.* **54**, 653 (1971).
- [8] A. F. Thomas, 'Deuterium Labeling in Organic Chemistry', Appleton-Century-Crofts, New York 1971.
- [9] E. Schöpp & M. Hesse, *Helv.* **56**, 124 (1973).
- [10] E. Schlittler & J. Hohl, *Helv.* **35**, 29 (1952).
- [11] H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **29**, 1853 (1946); **33**, 512 (1950).
- [12] J. C. Sheehan & W. A. Bolhofer, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2786 (1950).
- [13] F. Zymalkowsky: «Katalytische Hydrierung im Organisch-chemischen Laboratorium», F. Enke, Stuttgart 1965.
- [14] L. I. Smith & O. H. Emerson, *Org. Synthesis* **29**, 18 (1949).