

SUBSTITUENTENEINFLUSS BEI DER MASSENSPEKTRO- METRISCHEN FRAGMENTIERUNG VON N,N'-DIARYL- ÄTHYLENDIAMINEN—XIV:*

ÜBER DAS MASSENSPEKTROMETRISCHE VERHALTEN VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN†

H. GIEZENDANNER, M. HESSE und H. SCHMID
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Schweiz

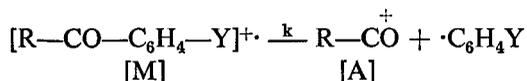
(Received 22 June 1970; accepted 13 July 1970)

Zusammenfassung—Es wird die massenspektrometrische Fragmentierung mit 20- und 70 eV Elektronen von fünfzehn in einem Benzolkern substituierten N,N'-Diaryl-äthylendiaminen (II–XVI) untersucht. Diese Verbindungen zerfallen gemäss Schema S. 408 in die Ionen *a* und *b*. Die log [A]/[B]-Verhältnisse korrelieren sehr gut mit den Taftschen σ^0 - (aber nicht mit σ^- oder σ^{+-}) Werten; $\rho^{20\text{ eV}} = -2,71$; $\rho^{70\text{ eV}} = -2,21$. Diese Korrelation weist darauf hin, dass den Ionen *a* und *b* die angegebene offene Konstitution und nicht die Phenoniumionenstruktur *c* und *d* zukommt und dass die relative Stabilität der aus dem Molekular-Ion entstehenden Ionen in erster Linie die Fragmentierung bestimmt.

Abstract—The mass spectrometric fragmentation with 20- and 70 eV electrons of fifteen N,N'-diaryl-ethylenediamines (II–XVI) substituted in one benzene ring has been investigated. The compounds decompose to the ions *a* and *b* as shown in the Scheme (p. 408). The log [A]/[B] ratios correlate very well with Taft's σ^0 - (but not with σ^- or σ^{+-}) constants; $\rho^{20\text{ eV}} = -2.71$; $\rho^{70\text{ eV}} = -2.21$. This correlation suggests that the ions *a* and *b* possess the open structure indicated and not the phenonium structure *c* and *d*, and that the course of the fragmentation is largely determined by the relative stabilities of the ions formed by the decomposition of the molecular ion.

EINLEITUNG

IN DEN letzten Jahren ist der Einfluss von Substituenten auf die unimolekulare massenspektrometrische Fragmentierung einer Reihe aromatischer Systeme studiert worden. Dabei wurde versucht, die Ergebnisse durch eine Hammett-Gleichung zu korrelieren. So wurde z.B. gefunden,³ dass bei den Massenspektren von substituierten Benzophenonen und Acetophenonen eine lineare Beziehung zwischen den Intensitäten der dem Benzyl-Ion und dem Acetyl-Ion korrespondierenden Fragmente besteht.



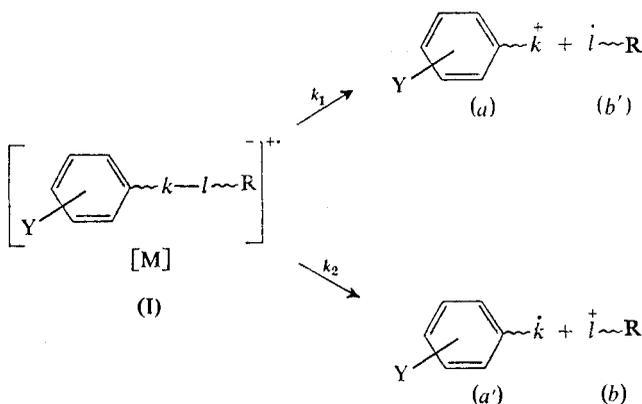
Für diese Systeme ist die Hammett-Gleichung $\log Z/Z_0 = \rho\sigma$ gültig, wobei $Z = [\text{A}]/[\text{M}]$ d.h. das Verhältnis der Intensitäten des Benzyl- bzw. Acetyl-Ions [A] und des Molekular-Ions [M] darstellt; Z_0 ist dieses Verhältnis für die unsubstituierte Verbindung ($\text{Y} = \text{H}$). Es gilt dann $Z/Z_0 = k/k^0$. Für Benzophenone wurde unter Verwendung der Hammettschen σ -Werte ein ρ von +1,01 und für die Acetophenone ein ρ von +0,78 gefunden.

* Siehe Lit. 1.

† XIII. Mitteilung siehe Lit. 2.

Andere Systeme zeigten jedoch keine solche oder eine schlechte Korrelation.^{4,5} Williams und Cooks sowie McLafferty haben kürzlich versucht die Hauptfaktoren zusammenzustellen (nach McLafferty mit 'Faktor 1-5' bezeichnet), die den Substituenteneffekt bei unimolekularen Reaktionen im Massenspektrometer bestimmen⁶. Von besonderer Wichtigkeit erscheint die interne Energieverteilung des Molekular-Ions, die von Y stark abhängig sein kann ('Faktor 1'). In diesen Fällen ist für das Z/Z₀-Verhältnis keine gute Hammett-Korrelation zu erwarten. Ähnliches gilt auch, wenn McLaffertys 'Faktor 3' (Beeinflussung der Bindungsstärke durch den Substituenten) und '4' (durch Y promovierte Kompetitiv-Reaktionen) eine grosse Rolle spielen.

Die genannten Unsicherheitsfaktoren für eine Hammett-Korrelation werden weitgehend ausgeschaltet, wenn Moleküle vom Typ I untersucht werden, bei denen durch die Brechung der k-l-Bindung zwei verschiedene Fragment-Ionen a* und b entstehen, wobei b als interner Standard dient.



Da es sich beim Zerfall von [M] zu a und b und a' und b' um endotherme ionische Prozesse handelt, werden nach dem Hammondschen Prinzip die k₁ und k₂ entsprechenden Übergangszustände in erster Linie durch die Energie der Spaltprodukte bestimmt. Extrapoliert man die Erfahrungen der Lösungsmittelchemie auf massenspektrometrische Zerfallsreaktionen, so ist zu erwarten, dass der Substituent Y die Energie des Kations a in viel stärkerem Ausmass beeinflusst, als die des Radikals a'. Daraus folgt weiter, dass k₂ vom Substituenten Y nicht oder nur vergleichsweise sehr wenig beeinflusst wird, d.h. k₂ ≈ k₂⁰. Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_1}{k_2} = F; \quad \frac{[A^0]}{[B^0]} = \frac{k_1^0}{k_2^0} = F_0$$

woraus folgt, dass k₁/k₁⁰ = F/F₀ ist.

Die Verhältnisse F/F₀ lassen sich experimentell aus den Massenspektren bestimmen.

Noch einfacher werden die Systeme, wenn l ~ R gleich k ~ C₆H₅ gesetzt wird, da dann [A]/[B] = k₁/k₁⁰ ist.

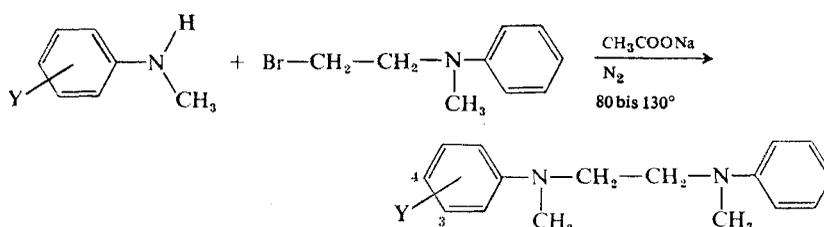
Untersucht wurde kürzlich das 'symmetrische' System der p- und m-mono-substituierten Dibenzyle [Y - C₆H₄ - CH₂ - CH₂ - C₆H₅] anhand von 11 Verbindungen.⁴ Für das Verhältnis [A]/[B] = [YC₇H₆⁺]/[C₇H₇⁺] wurden folgende einander äquivalente Beziehungen gefunden: log [YC₇H₆⁺]/[C₇H₇⁺] = -3,3 · σ⁺ bzw. = -5,1 · σ.

* a entspricht [A], b entspricht [B].

Der weitere Zerfall der primär aus M gebildeten Benzylkationen wurde durch Arbeiten bei 15,3 eV minimalisiert. Solche Korrelationen zeigen, dass Y die Stabilität von Benzylradikalen viel weniger beeinflusst als von Benzylkationen. Die Radikale sollten zudem durch Substituenten mit positiven wie mit negativen σ -Werten stabilisiert werden. Die Korrelation von $\log Z/Z_0$ ($Z = [\text{YC}_7\text{H}_6]^+ / [\text{YC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]^+$) mit σ^+ hingegen ist schlecht.

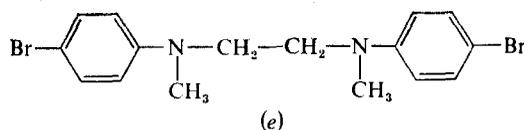
Synthese der N,N'-Diaryl-äthylendiamine II bis XVI

In anderem Zusammenhang interessierten uns N,N'-Diaryl-äthylendiamine. Unabhängig von McLafferty und Bursery⁴ haben wir untersucht, ob monosubstituierte Verbindungen des obigen Typs ein mit der Hammett-Gleichung korrelierbares massenspektrometrisches Verhalten zeigen. Insgesamt wurden 15 Verbindungen nach dem folgenden Schema hergestellt:⁷



Eingesetzt wurden sorgfältig gereinigte, isomerenfreie Ausgangsmaterialien. Die Produkte wurden durch wiederholte Säulenchromatographie, Hochvakuumdestillation und gegebenenfalls Kristallisation gereinigt. Die Einheitlichkeit der erhaltenen N,N'-Diaryl-äthylendiamine wurde an Hand von Analysen, Dünnschichtchromatogrammen, Gaschromatogrammen sowie von 100 MHz-n.m.r.- und Massen-Spektren überprüft. Die n.m.r.-Spektren lassen sich ferner zur Bestätigung der Konstitution (siehe experimenteller Teil) heranziehen.

Höhere Reaktionstemperaturen bei der Synthese sind zu vermeiden, da sonst durch Umalkylierungen symmetrische Produkte auftreten können. So gab der Umsatz von N- β -Bromäthyl-N-methyl-anilin mit 4-Brom-N-methyl-anilin bei Temperaturen von 150 bis 155° neben XIII durch Umalkylierung u.a. die Dibromverbindung e.*



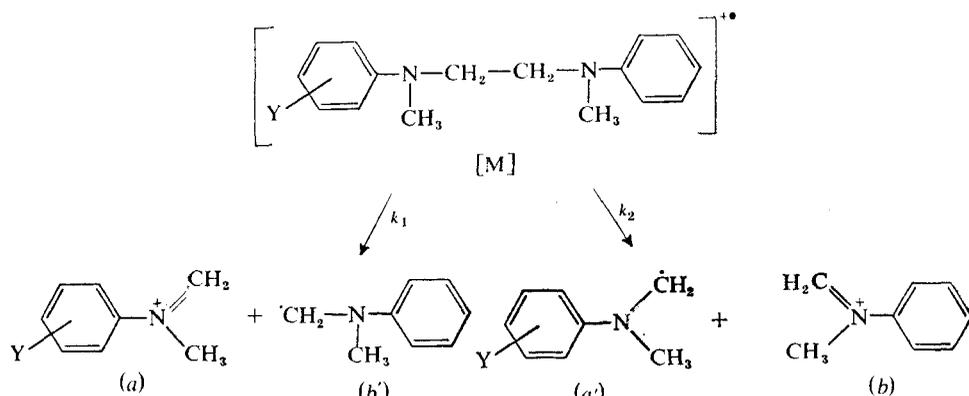
Massenspektren der N,N'-Diaryl-äthylendiamine II bis XVI

Die Massenspektren wurden bei 70- und 20 eV im Gaseinlasssystem mit Ausnahme der *p*-Nitroverbindung XVI (Direkteinlass) aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung wurde konstant bei 6 kV gehalten.

Die Massenspektren sind durch die intensiven Pike des Molekular-Ions [M] und der Fragment-Ionen *a* (m/e 119 + Y) und *b* (m/e 120) gekennzeichnet; α -Spaltung

* Im Massenspektrometer werden keine entsprechenden symmetrischen Produkte gebildet.

zu den N-Atomen ist die dominante Reaktion:



Zur Illustration sind die Massenspektren von *N,N'*-Dimethyl-*N*-4-fluorphenyl-*N'*-phenyl-äthylendiamin (X), Abb. 1, der entsprechenden *meta*-Verbindung (XII), Abb. 2, und von *N,N'*-Dimethyl-*N*-4-tolyl-*N'*-phenyl-äthylendiamin (IV), Abb. 3, abgebildet.

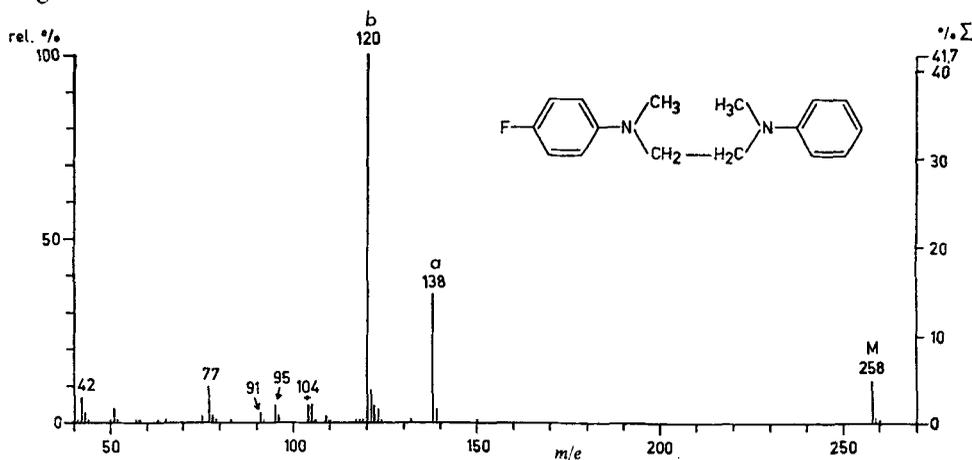
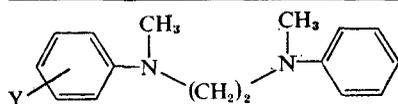


ABB. 1. Massenspektrum von *N,N'*-Dimethyl-*N*-4-fluorphenyl-*N'*-äthylendiamin (X), 70 eV.

In der Tabelle 1 sind die Verhältnisse der Intensitäten der Ionen *a* und *b* aus den 70- und 20 eV Massenspektren aufgetragen. Es sind jeweils die Mittelwerte von 10 Messungen angeführt. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass das Molekular-Ion und die beiden Fragment-Ionen *a* und *b* 43 bis 86% des Totalionstromes ($\% \Sigma_{40}$)* bei 70 eV ausmachen.

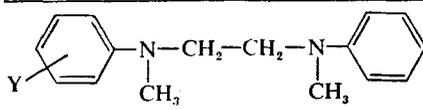
Für die quantitative Auswertung der Spektren wird vorausgesetzt, dass die [A]/[B]-Verhältnisse der Tabelle 1 nicht kritisch durch sekundäre Fragmentierungen der Ionen *a* und *b* verändert wurden. Diese Annahme wird gestützt durch den hohen Anteil von *a* und *b* am Gesamtionenstrom und die Beobachtung, dass allfällige Folgefragmente in den Massenspektren nur eine verhältnismässig geringe Intensität aufweisen. Dies gilt insbesondere für die 20 eV Spektren. Eine tabellarische Zusammenstellung der Massenspektren findet sich im experimentellen Teil.

* Diese Werte wurden aus den Übersichtsspektren entnommen.

TABELLE 1. INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE DER FRAGMENTIENEN
 a UND b AUS DEN 70- UND 20-eV-MASSENSPEKTREN^a


Formel-Nr.	Y =	[A]/[B]	
		70 eV	20 eV
II	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	8,135	16,70
III	<i>p</i> -OCH ₃	2,575	3,948
IV	<i>p</i> -CH ₃	2,350	2,754
V	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂	1,817	—
VI	<i>m</i> -CH ₃	1,775	2,117
VII	<i>m</i> -OCH ₃	1,530	1,822
VIII	<i>p</i> -OH	1,275	1,725
IX	H	1,000	1,000
X	<i>p</i> -F	0,348	0,296
XI	<i>p</i> -Cl	0,237	0,198
XII	<i>m</i> -F	0,177	0,134
XIII	<i>p</i> -Br	0,175	0,147
XIV	<i>m</i> -Cl	0,168	0,130
XV	<i>m</i> -Br	0,127	0,109
XVI	<i>p</i> -NO ₂	0,024	—

^a Die in Tabelle 1 angegebenen [A]/[B]-Verhältnisse stellen die Mittelwerte aus einer Serie von 10 Messungen dar.

 TABELLE 2. ANGABEN ÜBER DEN TOTALIONENSTROM DER IONEN [M], a UND b AUS DEN MASSENSPEKTREN
 VON II BIS XVI BEI 70 eV^a


Formel-Nr.	Y =	[M]	70 eV (%Σ ₄₀)		
			a m/e (119 + Y)	b m/e (120)	[M] + a + b
II	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	8,0	34,7	4,2	46,9
III	<i>p</i> -OCH ₃	6,7	39,7	15,5	61,9
IV	<i>p</i> -CH ₃	6,1	40,8	18,0	64,9
V	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂	3,1	25,8	13,4	42,3
VI	<i>m</i> -CH ₃	3,8	31,3	19,1	54,2
VII	<i>m</i> -OCH ₃	1,8	36,0	21,9	59,7
VIII	<i>p</i> -OH	3,6	24,2	19,1	46,9
IX	H	3,7	—	41,5	45,2
X	<i>p</i> -F	5,0	14,6	41,7	61,3
XI	<i>p</i> -Cl	5,6	10,7	42,9	59,2
XII	<i>m</i> -F	7,3	9,4	52,1	68,8
XIII	<i>p</i> -Br	6,3	8,0	44,6	58,9
XIV	<i>m</i> -Cl	3,4	8,2	48,5	60,1
XV	<i>m</i> -Br	4,0	7,1	50,5	61,6
XVI	<i>p</i> -NO ₂	3,7	1,2	61,3	66,2

^a Der Totalionenstrom wurde aus den im experimentellen Teil angegebenen Massenspektren berechnet, wobei die zwei Isotopenpeaks in den Spektren der Br- und Cl-Verbindungen jeweils addiert wurden.

RESULTATE UND DISKUSSION

Die aus den 70- und 20 eV-Spektren gewonnenen [A]/[B]-Verhältnisse haben wir logarithmisch gegen die aus der Lösungsmittelchemie erhaltenen σ^{+8} , σ^{9-} , σ^{n10} und σ^{011} -Werte aufgetragen. In der Tabelle 3 sind die Neigung der Regressionsgerade (= ρ -Wert), der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate, die Standardabweichung, das Bestimmtheitsmass nach Lindner,¹² und der Korrelationskoeffizient angeführt. Man erkennt, dass die Korrelation der log [A]/[B]-Werte mit σ^+ sehr schlecht aber auch mit σ und σ^n nicht gut ist. Eine gute Korrelation hingegen ($r > 0,98$) wird mit

TABELLE 3. KORRELATION VON log [A]/[B] MIT SUBSTITUENTENKONSTANTEN

Substituenten- konstante	Elektronen- spannung eV	'Reaktions- konstante' ρ	Schnittpunkt der Regressi- onsgeraden mit der Ordinate	Standardab- weichung in log-Einhei- ten	Bestimmt- heitmass nach Lindner ¹²	Korrelati- onskoeffi- zient (r)
σ^+	70	-0,88	-0,39	0,33	0,755	0,869
	20	-1,00	-0,36	0,35	0,762	0,873
σ	70	-1,58	-0,18	0,24	0,868	0,932
	20	-1,84	-0,15	0,28	0,852	0,923
$\sigma^{n a}$	70	-2,39	+0,07	0,23	0,881	0,939
	20	-3,02	+0,13	0,29	0,838	0,915
$\sigma^{n b}$	70	-2,06	-0,04	0,25	0,854	0,924
	20	-2,49	-0,00	0,31	0,813	0,902
$\sigma^{0 c}$	70	-2,21	-0,01	0,12	0,967	0,983
	20	-2,71	+0,06	0,14	0,962	0,981

^a Werte für $\sigma_{p-OH}^n = -0,178$; $\sigma_{p-OCH_3}^n = -0,111$; $\sigma_{p-N(CH_3)_2}^n = -0,172$.

^b Werte für $\sigma_{p-OH}^n = -0,335$; $\sigma_{p-OCH_3}^n = -0,263$; $\sigma_{p-N(CH_3)_2}^n = -0,266$.

^c Werte für $\sigma_{p-OCH_3}^0 = -0,16$; $\sigma_{m-OCH_3}^0 = +0,06$; $\sigma_{p-OH}^0 = -0,13$; $\sigma_{p-NO_2}^0 = +0,73$.

den Taftschen σ^0 -Substituentenkonstanten sowohl mit den [A]/[B]-Verhältnissen aus den 20- wie den 70 eV-Spektren beobachtet, Abb. 2 und 3. Wir haben keine Erklärung dafür, weshalb der Wert für *meta*-Methoxy-Verbindung VII stets etwas herausfällt. Ganz schlecht ist eine Korrelation mit σ_1 .¹³ Für die Fragmentierung von N,N'-Diaryl-äthylendiaminen gilt unter unseren Messbedingungen somit die Hammett-Gleichung

$$\log \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^{20 \text{ eV}} = -2,71 \cdot \sigma^0$$

$$\text{bzw. } \log \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^{70 \text{ eV}} = -2,21 \cdot \sigma^0$$

Taft hat seine σ^0 -Werte aus Reaktionen erhalten, bei denen der *m*- oder *p*-substituierte Phenylkern durch eine Methylengruppe vom Reaktionszentrum getrennt ist. Es besteht deshalb keine Möglichkeit für eine direkte mesomere Beeinflussung des Reaktionszentrums durch den Substituenten Y. Die mesomere Wirkung wird sich deshalb nur indirekt und damit gedämpft auswirken.

Die Tatsache, dass die log [A]/[B]-Verhältnisse gut mit σ^0 korrelieren, spricht für die angegebene Konstitution der beiden Ionen *a* und *b*. Diese Ionen erfahren durch mesomere Effekte auch der *para*-ständigen Substituenten keine direkte Stabilisierung bzw. Destabilisierung.

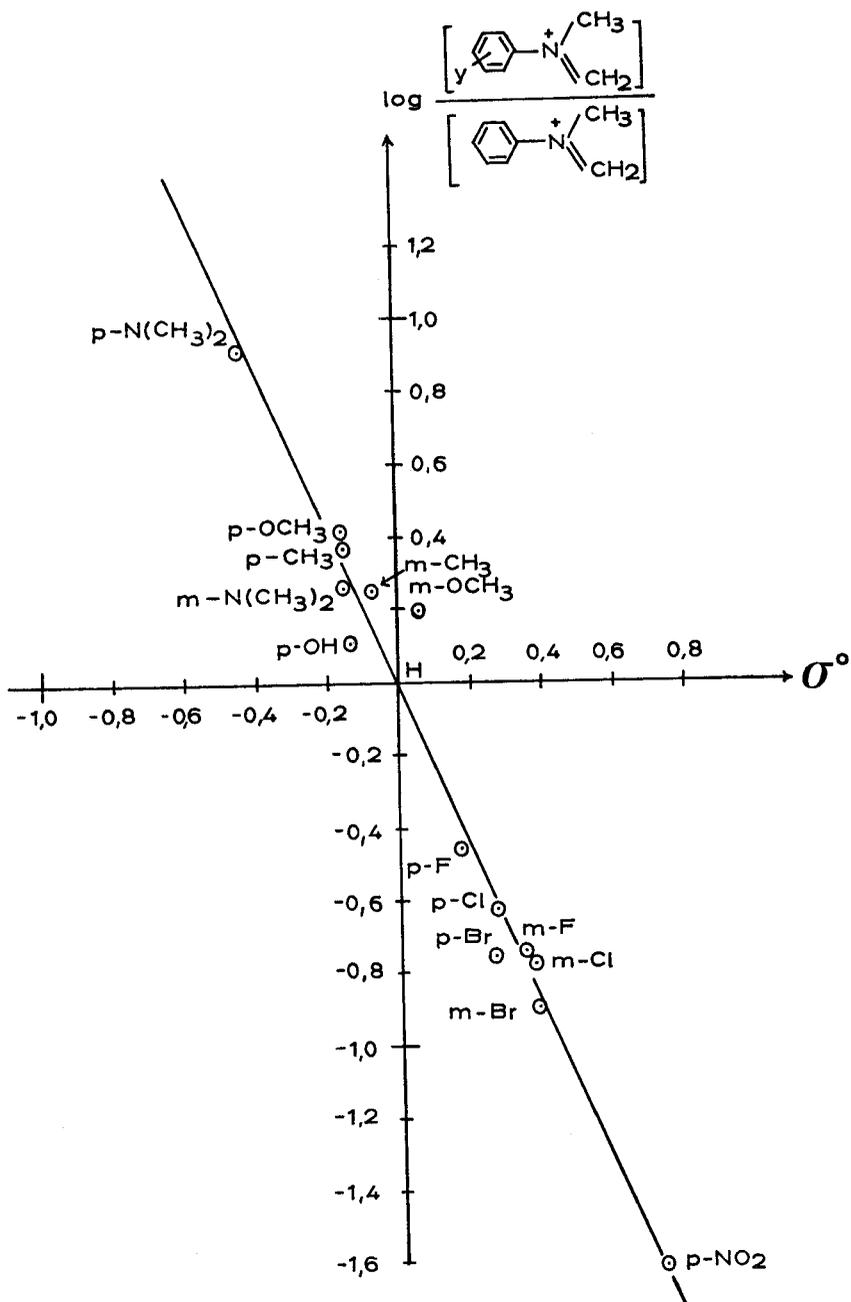


Abb. 2. Auftragung der $\log [A]/[B]$ -Werte aus 70 eV-Spektren gegen σ^o -Konstanten.

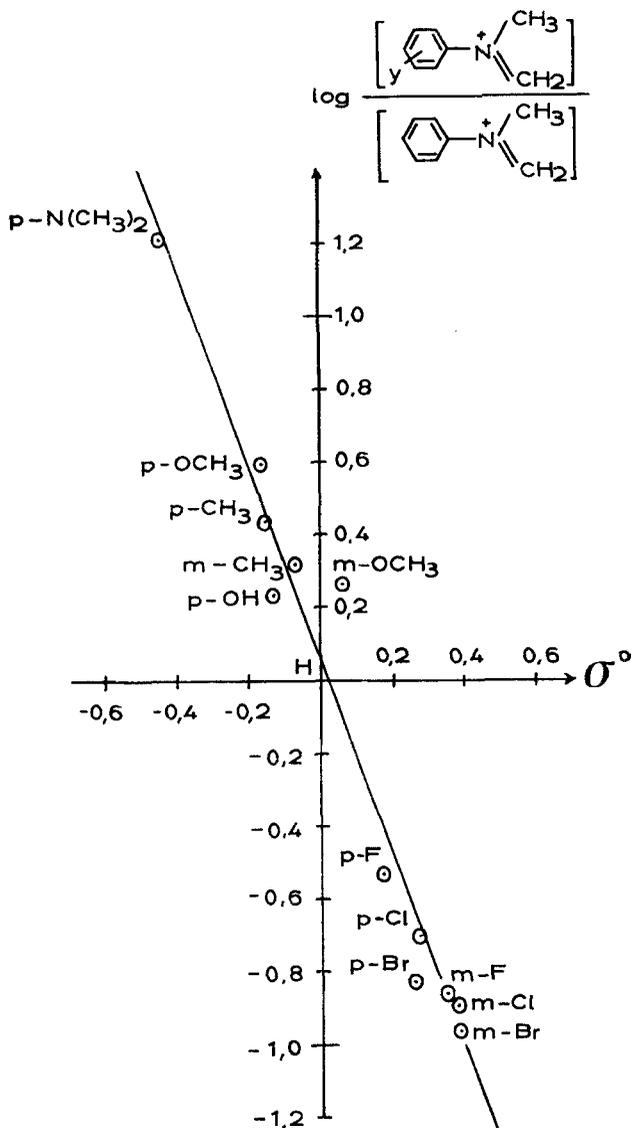


ABB. 3. Auftragung der $\log [A]/[B]$ -Werte aus 20 eV-Spektren gegen σ^0 -Konstanten.

In Abb. 4 sind die 'effektiven' $\bar{\sigma}_R$ -Werte von Substituenten in *para*- gegen die $\bar{\sigma}_R$ -Werte von Substituenten in *meta*-Stellungen aufgetragen, wobei folgende Definition gilt:

$$\bar{\sigma}_R = \frac{1}{\rho} \left(\log \frac{[A]}{[B]} - \rho \sigma_I \right)$$

Der Resonanzabfallfaktor α zwischen *meta*- und *para*-ständigen Substituenten beträgt 0,56 und ist damit nur wenig grösser als der auf σ^0 -Werten basierende ($\alpha = 0,50$).¹¹ Die gute Korrelation von $\log [A]/[B]$ mit σ^0 zeigt weiter, dass die Stabilität

der Radikale a' und b' durch die Substituenten Y viel weniger stark beeinflusst wird als die der Ionen a und b .

Der ρ -Wert von $-2,71$ (mit 20 eV-Elektronen) entspricht ungefähr demjenigen ($-3,3$), den McLafferty und Bursley bei substituierten Dibenzolen mit σ^+ -Werten gefunden haben.⁴ Auch im Falle der N,N'-Diaryl-äthylendiamine bestimmt demnach die Stabilität der ionischen Fragmente den Gang der endothermen Spaltung des Molekular-Ions.

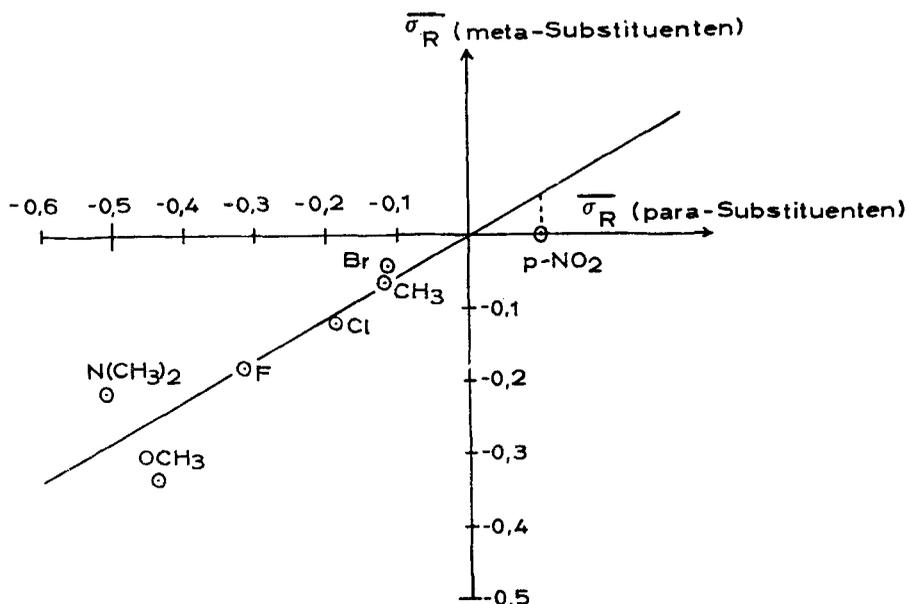


ABB. 4. Diagramm der 'effektiven' $\bar{\sigma}_R$ -Werte von *para*-Substituenten gegen die $\bar{\sigma}_R$ -Werte der entsprechenden Substituenten in *meta*-Stellung bei N,N'-Diaryl-äthylendiaminen.

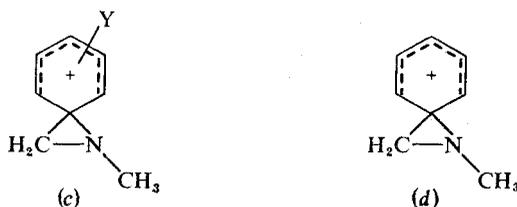
$|\rho|^{20\text{eV}}$ ist grösser als $|\rho|^{70\text{eV}}$. Dies mag vielleicht damit zusammenhängen, dass infolge stärkerer Weiterfragmentierung der Ionen a und b bei 70 eV das $[A]/[B]$ -Verhältnis im Vergleich zu demjenigen bei 20 eV verändert wird. Möglicherweise ist aber die polare Wirkung der Substituenten Y auf die Fragmentierung von $[M]$ nach Beschiessung der Moleküle mit 70 eV-Elektronen gedämpft, d.h. die Selektivität des Spaltprozesses etwas herabgesetzt.

Die Intensitäten der Molekular-Ionen $[M]$ wurden weniger genau bestimmt als die $[A]/[B]$ -Verhältnisse. Mit diesen Werten zumindest wurde nur eine sehr schlechte Korrelation von $\log Z_A/Z_0$ bzw. $\log Z_B/Z_0$ mit σ^+ , σ oder σ^0 erhalten, wobei $Z_A = [A]/[M]$ und $Z_B = [B]/[M]$ ist. Die Regressionsgeraden zeigen für die $\log Z_A/Z_0$ -Auftragungen eine negative und für die $\log Z_B/Z_0$ -Auftragungen eine positive Steigung.

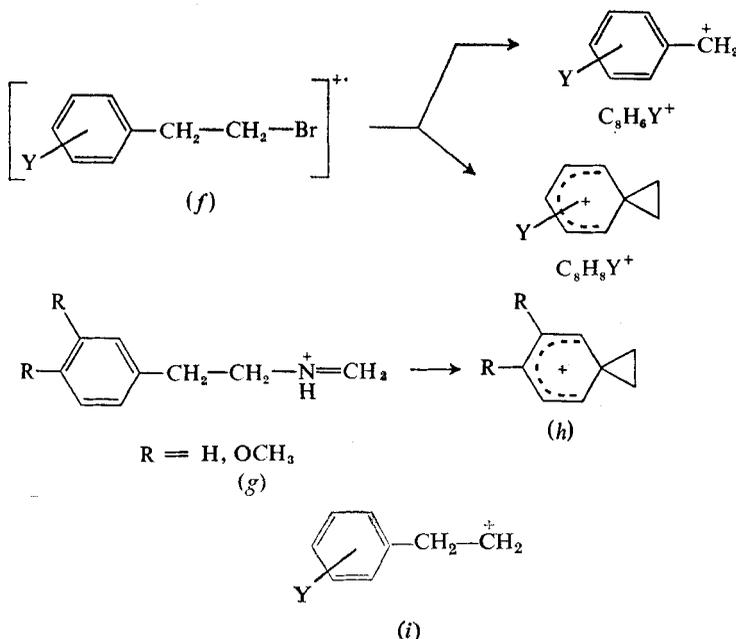
Wir haben uns noch die Frage gestellt, ob die Ionen a und b nicht die angegebene, sondern die Phenonium-Ionen-Strukturen c und d besitzen, d.h. dass eine starke Delokalisierung der Ladung in den Aromaten stattgefunden hat.

Die Bildung von Phenonium-Ionen bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von Verbindungen mit β -Phenyläthylgruppen ist kürzlich diskutiert worden: Shapiro und Jenkins¹⁴ haben auf Grund des Einflusses von Substituenten am Phenylkern auf die Intensität der $[M - Br]^+$ -Ionen

($[=C_8H_8Y]^+$) aus α -Brom- β -aryläthanen *f* angenommen, dass den $[C_8H_8Y]^+$ -Fragmenten Phenonium-Ionenstruktur zukommt. Eine mögliche Aryl-Nachbargruppenbeteiligung wurde auch von



Richter und Vetter¹⁵ für den Zerfall der Ionen *g* in *h* in Betracht gezogen. Die Arbeit von Shapiro und Jenkins wurde von Grützmaier¹⁶ kritisiert. Er fand, dass sich der Substituenteneffekt auf die Intensitäten und die Appearance-Potentiale der $[C_7H_8Y]^+$ - und $[C_8H_8Y]^+$ -Ionen besser mit der offenen Struktur *i* für die letzteren vereinbaren lässt. Auch ein Vergleich der Ionisations- und Appearance-Potentiale der $[M-Br]^+$ -Ionen von Benzyl-, β -Phenyläthyl- und γ -Propylphenylbromid scheint diese Annahme zu stützen.



Nach Heck und Winstein¹⁷ verläuft die Acetolyse von im Benzolkern substituierten Neophyl-*p*-bromtoluolsulfonaten ausschliesslich unter Arylnachbargruppenbeteiligung. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich mit Hilfe der Hammett-Brown'schen σ^+ -Beziehung korrelieren ($\rho^+ = -2,96$). Weniger gut ist eine Korrelation mit den σ -Werten. Besonders relevant für unseren Fall sind die kürzlich erhaltenen Resultate von Harris, Schadt und von R. Schleyer¹⁸ über die Acetolyse von β -Aryl-äthyltosylaten. Die Verbindungen mit *p*-Cl, H, *p*-CH₃ und *p*-OCH₃-Gruppen solvolysieren zu ca. 18, 42, 82 bzw. 98% unter Arylpartizipation. Die Logarithmen der 'anchimeren' Geschwindigkeitskonstanten korrelieren mit σ^+ -Werten ($\rho^+ = -2,4$). β -Aryl-äthyltosylate mit deaktivierenden Substituenten solvolysieren nur zu einem sehr geringen Ausmass via anchimere Arylbeteiligung. Ouellette und van Leuwen¹⁹ fanden ferner, dass eine Auftragung von $\log k_{rel.}$ der Acetolyse von Arylmethyl-quecksilberperchloraten ($Ar-CH_2-HgClO_4$, Ar = Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl) gegen $\log k_{rel.}$ der Acetolyse der entsprechenden Aryläthyl-quecksilberperchlorate ($ArCH_2CH_2HgClO_4$) Linearität ergibt, d.h. dass die Solvolyse der Aryläthylquecksilberperchlorate gegenüber polaren Effekten qualitativ gleich anspricht wie die Solvolyse der Arylmethylquecksilberperchlorate. Die lineare Beziehung der beiden solvolytischen Geschwindigkeiten beweist praktisch vollkommene Arylpartizipation bei der Solvolyse der β -Aryl-äthylverbindungen. Letztere ist erwartungsgemäss etwas weniger empfindlich auf die polare Wirkung der Arylsubstituenten.¹⁹

Aus den referierten Arbeiten ergibt sich, dass bei Solvolysen die relativen *anchimeren* Ionisierungsgeschwindigkeiten von β -Aryl-äthylverbindungen mit σ^+ (wie die Ionisierungsgeschwindigkeiten von Benzylverbindungen) korrelieren. Das Analoge ist für die massenspektrometrische Fragmentierung, die unter Arylpartizipation verläuft, zu erwarten. Der Effekt wird nur dann beobachtbar sein, wenn die zu fragmentierenden Verbindungen in *p*-Stellung aktivierende Substituenten mit positivem mesomeren Effekt tragen.

In Abb. 5 sind die $\log [A]/[B]$ -Verhältnisse aus den 20 eV-Spektren der N,N'-Diaryl-äthylendiamine, die aktivierende Substituenten besitzen (mit $-\sigma^+$ -Werten), aufgetragen. Die Korrelation ist mit einem Korrelationskoeffizient von 0,84 schlecht.* Bei Einschluss der Verbindungen mit para-ständigen Halogenen sind die Korrelationskoeffizienten für die σ^- , σ^+ , und σ^0 -Werte kaum verändert.

Die obige Darstellung gibt somit keinen Hinweis, dass beim massenspektrometrischen Zerfall von N,N'-Diaryl-äthylendiaminen Arylbeteiligung unter Bildung der Phenonium-Ionen *c* und *d* eine wichtige Rolle spielt. Dies war zu erwarten, wenn in den Ionen *a* und *b* das 'aliphatische' Stickstoffatom die positive Ladung zu einem Teil direkt übernehmen kann.

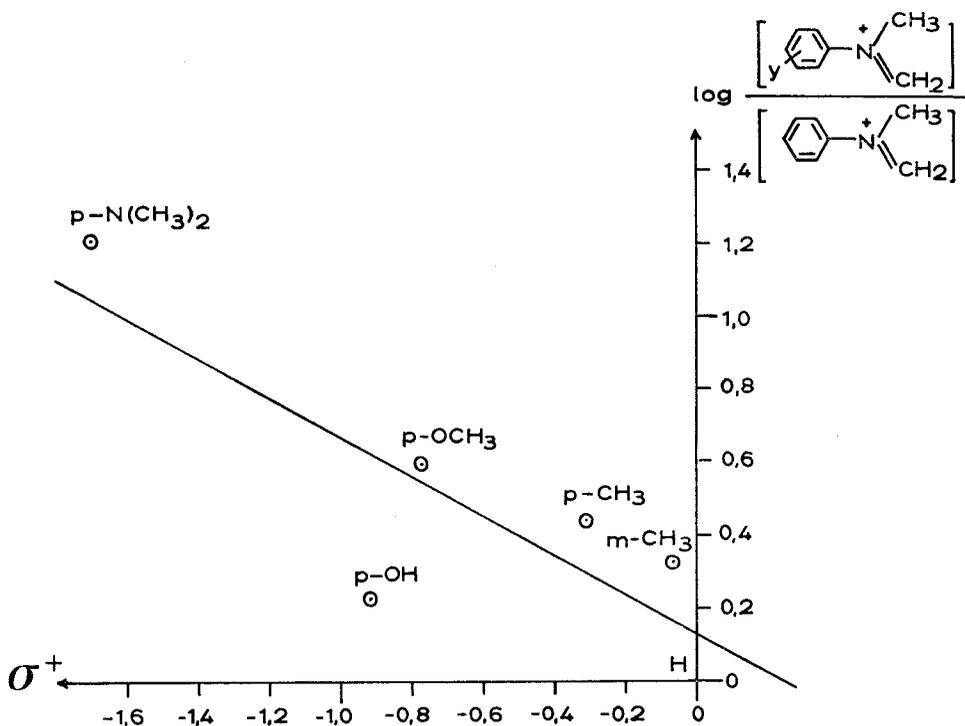


ABB. 5. Auftragung der $\log [A]/[B]$ Verhältnisse aus den 20 eV-Spektren von Verbindungen mit aktivierenden Substituenten gegen σ^+ -Konstanten.

* Mit σ^- -Werten wird ein Korrelationskoeffizient von 0,89, mit σ^0 -Werten hingegen ein solcher von 0,97 gefunden.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt. Für Dünnschichtchromatogramme verwendete man Kieselgel G (Merck), für die Säulenchromatographie Kieselgel Merck (0,05 bis 0,20 mm ϕ). Häufig wurden für die Dünnschichtchromatographie die Gemische Benzol/Hexan/Chloroform 4/3/1 sowie Aceton/Hexan-Gemische verschiedener Zusammensetzung verwendet. Sprühreagentien Cer(IV)-sulfat-Reagens (CR.)²⁰ und verdünnte alkalische KMnO_4 -Lösung. Farbreaktionen mit CR.: orange-braune Randzone, weisser Kern; Ausnahmen: *p*-Nitro-Verbindung XVI: gelb, und die *p*-Dimethylamino-Verbindung II: bläulicher Kern mit gelber Randzone.

Die Synthesen der Verbindungen wurden in N_2 -Atmosphäre ausgeführt und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Abdampfoperationen erfolgten am Rotationsverdampfer bei max. 40° Wasserbadtemperatur und 12 Torr. Trocknen von organischen Phasen mit MgSO_4 . Destillationen im Kugelrohr (Luftbad). Die zahlreichen Nebenprodukte, die bei den Reaktionen auftraten, hat man durch Säulenchromatographie abgetrennt. Dabei wurde primär auf Reinheit der Produkte Wert gelegt und nicht auf Erzielung hoher Ausbeuten.

Die Prüfung auf Einheitlichkeit erfolgte mittels: Dünnschichtchromatographie; Gaschromatographie an C. Erba Gerät (Modell Fractovap C, FID) mit 6% XE-60 auf silanierem Chromosorb G (80-100 mesh), 1,0 m \times 2 mm Kolonne; die Verbindungen VIII und XVI liessen sich unter diesen Bedingungen nicht chromatographieren; n.m.r.-Spektren in CCl_4 bei 100 MHz, (Chem. Verschiebung in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan = O; S = Singulett; D = Dublett; M = Multipllett).

2. Massenspektren

Aufnahme der Spektren an CEC-Massenspektrometer Typ 21-110 B. Einführung der Proben mittels Gaseinlasssystem (Temperatur Gaseinlasssystem: 230°; Temperatur der Ionenquelle: 200°). Die schwerflüchtige Nitroverbindung XVI wurde mittels Direkteinlass (Ionenquellentemperatur 200°) gemessen. Aufnahme bei 70 und 20 eV; Beschleunigungsspannung 6 kV.

Die Massenspektrometrie der untersuchten Verbindungen ist langwierig, da starke Memory-Effekte beobachtet wurden.

2.1. Qualitative Spektren (vgl. Tabelle 4)

Angaben in *m/e* (rel. %). Diese Werte wurden aus qualitativen Übersichtsspektren erhalten. Infolge verschiedener Magnetablaufgeschwindigkeiten brauchen sie mit den aus quantitativen Messungen erhaltenen Werten nicht übereinzustimmen. Prozentwerte Σ_{40} siehe Tabelle 2.

2.2. Quantitative Spektren

Quantitativ bestimmt wurde stets das Verhältnis der Fragmentionen *a* und *b*. Die in Tabelle 1 aufgeführten Zahlen stellen die Mittelwerte von 10 Einzelmessungen dar; die mittlere quadratische Abweichung beträgt höchstens 4,5%.

3. *N*- β -Bromäthyl-*N*-methyl-anilin. Das nach einer Vorschrift von Stach und König²¹ dargestellte *N*- β -Bromäthyl-*N*-methyl-anilin enthielt gemäss dünnschichtchromatographischer Kontrolle (Hexan/Aceton = 100/7) ein Nebenprodukt mit gelber CR. Durch fraktionierte Destillation bei 0,2 Torr konnte keine Reinigung erzielt werden, hingegen durch zwei aufeinanderfolgende Säulenchromatographien an Kieselgel (1 g Substanz auf 35 g Kieselgel) mit Hexan/Aceton = 100/7.

4. *N,N'*-Dimethyl-*N*-4-chlorophenyl-*N'*-phenyl-äthylendiamin XI. 1,39 g *N*- β -Bromäthyl-*N*-methyl-anilin und 0,92 g *p*-Chlor-*N*-methyl-anilin²² wurden mit 0,57 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat im Ölbad während 5½ Std. auf 115 bis 120° erhitzt. Das Reaktionsgemisch versetzte man mit wässriger K_2CO_3 -Lösung, extrahierte erschöpfend mit Äther, trocknete die Ätherlösung und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Zur Abtrennung sekundärer Amine (unreagiertes Ausgangsmaterial sowie Nebenprodukte) erfolgte eine Wasserdampfdestillation aus schwach alkalischer Lösung. Den Destillationsrückstand nahm man mit Äther auf; nach Trocknen und Eindampfen erhielt man 1,42 g Rohprodukt. Wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser sowie aus Hexan ergab schliesslich 0,27 g (15,2%) dünnschichtchromatographisch einheitliche Substanz, die bei 140 bis 145°/0,03 Torr destillierte, Smp. 69 bis 70°. N.M.R.: 6,9 bis 7,2 (M;

TABELLE 4. MESSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN II BIS XVI (DIE ANGABEN VERSTEHEN SICH IN rel. %, ENTNOMMEN AUS 70 eV-ÜBERSICHTSSPEKTREN, ABRUNDETE WERTE)

Verbindung m/e	II $p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	III $p\text{-OCH}_3$	IV $p\text{-CH}_3$	V $m\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	VI $m\text{-CH}_3$	VII $m\text{-OCH}_3$	VIII $p\text{-OH}$	IX H	X $p\text{-F}$	XI $p\text{-Cl}$	XII $m\text{-F}$	XIII $p\text{-Br}$	XIV $m\text{-Cl}$	XV $m\text{-Br}$	XVI $p\text{-NO}_2$
40	1			2	2	1					1			1	1
41	6		4	11	9	5	5	8		1	1				2
42		5	1	2	1	3	2	1	7	5	4		7	5	
43		2	1	3	2	2	1	3	1	1	1				
44	3	2	1	2	2	1	1	2	1	1	1	1	2	1	
50	1	1	1	1	1	1	4	4	1	1	1	1	1	1	
51	3	3	2	6	5	2	9	4	4	4	2	3	4	3	1
52	1	1	1	2	1	1	5	1	1	1		1		1	1
53	1		1		1		3	3							1
54						1	1								
55					1	1									
56					1	4									
57		1			1	1		1							
58								1							
62															
63	1	1	1	2	2	1	3	3	1	1		2	1	3	
64	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1		1			
65	3	2	3	3	7	2	8	3	1	1		1	1	1	
66	1	1	1	1	1	1	2				1				
67							2								
68							1								
69				9			1								
70							1								
71							3								
74	1					3	1	1							
75	1					1	1	1	2	2			2	1	
76	1			1		1	1	1	1	1	1	2	1	2	1
77	8	8	6	25	14	9	16	26	10	10	6	9	12	8	7
78	3	3	2	6	3	3	15	5	2	2	1	2	3	2	2
79	2	1	1	5	2	2	4	3	1	1	1	2	1	1	1
80				1											
81	1			2			1								
83							1		1						
85							2								
89															
90	1		1		2					1					
91	3	3	8	7	17	2	10	7	3	3	3	2	4	1	3
92	1	3	2	3	3	2	3	3	1	1	1	3	1	1	1

4H an C-3,5,3',5'), 6,35 bis 6,7 (M; 5 arom. H), 3,47 (S; 2CH₂), 2,86 (S; 2CH₃ an N und N'). (Gefunden C, 69,7; H, 6,9. C₁₆H₁₉ClN₂ entspricht C, 69,9; H, 7,0%).

5. *N,N'*-Dimethyl-*N*-3-chlorphenyl-*N'*-phenyl-äthylendiamin XIV. 1,39 g *N*-β-Bromäthyl-*N*-methyl-anilin und 0,92 g *m*-Chlor-*N*-methyl-anilin²³ wurden mit 0,55 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 6½ Std. im Ölbad auf 120 bis 125° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Versuch 4 beschrieben. Eine Chromatographie des Rohproduktes (1,25 g) an 45 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 40/30/7,5 ergab eine Anreicherung von XIV. Eine weitere Chromatographie an 29 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 17/3 lieferte die dünn-schichtchromatographisch einheitliche Substanz als farbloses Öl, das bei 140°/0,03 Torr destilliert wurde. Ausbeute 0,27 g (15,2%). n.m.r.: 7,3 bis 6,75 (M; 3H an C-5,3',5'), 6,75 bis 6,25 (M; 6 arom. H), 3,48 (S; 2CH₂), 2,88 (zwei knapp getrennte S; 2CH₃ an N und N'). (Gefunden C, 69,9; H, 7,1; N, 10,4. C₁₆H₁₉ClN₂ entspricht C, 69,9; H, 7,0; N, 10,2%).

6.1 *p*-Brom-*N*-methyl-anilin.²⁴ Die reine Verbindung haben wir wie folgt gewonnen: 5,0 g aus Äthanol/Wasser umkristallisiertes *p*-Brom-anilin in 30 ml absolutem Pyridin wurden mit 5,5 g *p*-Toluolsulfonchlorid 1 Std. auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen erhielt man durch zweimalige Kristallisation aus Äthanol/Wasser 8,23 g *p*-Toluolsulfonsäure-4-bromanilid vom Smp. 147 bis 148°. Die Verbindung methylierte man in alkalischer, wässrig-alkoholischer Lösung mit 9,32 g Dimethylsulfat. Der entstandene Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert und gab 7,53 g *p*-Toluolsulfonsäure-4-brommethylanilid in Form farbloser Kristalle vom Smp. 87 bis 88°. Dieses hydrolysierte man durch 2,5-stdg. Kochen in 30 ml 75-proz. Schwefelsäure. Aufgearbeitet wurde durch Zugabe von Natronlauge unter Eiskühlung und erschöpfender Ätherextraktion. Nach Trocknen der Ätherphase und Eindampfen erhielt man 2,73 g öliges Rohprodukt, welches nach Chromatographie an Kieselgel (90 g; Hexan/Aceton = 10/1) und anschließender Destillation (130°/11 Torr) 2,21 g dünn-schichtchromatographisch einheitliches 4-Brom-*N*-methyl-anilin (farbloses Öl) ergab.

6.2. *N,N'*-Dimethyl-*N*-4-bromphenyl-*N'*-phenyl-äthylendiamin XIII. 1,22 g *p*-Brom-*N*-methyl-anilin und 1,41 g *N*-β-Bromäthyl-*N*-methyl-anilin wurden mit 0,54 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat im Ölbad während 7 Std. auf 115° erhitzt. Analog Versuch 4 wurde aufgearbeitet. Das Rohprodukt (1,35 g) chromatographierte man an 45 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 4/3/2. Eine weitere Chromatographie an 27 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 20/3 ergab eine dünn-schichtchromatographisch einheitliche Substanz, die bei 140° und 0,015 Torr destilliert wurde (0,31 g, 12,8%). Smp. 60 bis 61° (aus Äthanol). n.m.r.: 6,95 bis 7,3 (M; 4H an C-3,5,3',5'), 6,3 bis 6,7 (M; 5 arom. H), 3,46 (S; 2CH₂), 2,87 und 2,86 (je 1S; CH₃ an N und N'). (Gefunden: C, 60,2; H, 6,2. C₁₆H₁₉BrN₂ entspricht C, 60,2; H, 6,0%).

Wurden die beiden Komponenten 5 Std. auf 140 bis 150° und anschließend nochmals 2 Std. auf 150 bis 155° erhitzt, so entstand ein Gemisch aus XIII und *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di(*p*-bromphenyl)-äthylendiamin; letzteres wurde durch wiederholtes Umkristallisieren stark angereichert (Smp. ca. 106 bis 112°); [M]⁺ 386, 388, 390.

7. *N,N'*-Dimethyl-*N*-3-bromophenyl-*N'*-phenyl-äthylendiamin XV. 1,34 g *N*-β-Bromäthyl-*N*-methyl-anilin und 1,17 g *m*-Brom-*N*-methyl-anilin²⁵ wurden mit 0,51 g Natriumacetat während 12½ Std. im Ölbad auf 115 bis 120° erwärmt. Das nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. Versuch 4) erhaltene Rohprodukt (1,49 g) chromatographierte man an 55 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 10/1, wodurch eine Anreicherung von XV erhalten werden konnte. Eine weitere Chromatographie an 25 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 4/3/1 ergab nach Destillation (150°/0,02 Torr) ein farbloses Öl, das sich dünn-schichtchromatographisch als einheitlich erwies. Ausbeute: 0,36 g (18,0%). n.m.r.: 6,9 bis 7,3 (M; 3H an C-5,3',5'), 6,25 bis 6,85 (M; 6 arom. H), 3,38 (S; 2CH₂), 2,80 und 2,77 (je 1S; CH₃ an N und N'). (Gefunden: C, 60,0; H, 5,8. C₁₆H₁₉BrN₂ entspricht C, 60,2; H, 6,0%).

8.1. *N*-Methyl-4-fluoranilin. 5,0 g frisch destilliertes 4-Fluoranilin und 6,38 g Methyljodid erwärmte man während 30 Min. auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst mit 50 ml Wasser, dann mit einer 10-proz. NaOH-Lösung bis zur basischen Reaktion versetzt, mit Äther extrahiert und die Ätherlösung getrocknet. Nach Abdampfen chromatographierte man an 120 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 20/3. Die Fraktionen mit dem sekundären Amin wurden ein weiteres Mal mit demselben Elutionsmittel an 100 g Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 2,03 g (36%) dünn-schichtchromatographisch einheitliches *N*-Methyl-4-fluoranilin, das bei 79 bis 80°/11 Torr destilliert wurde.

8.2. *N,N'*-Dimethyl-N-4-fluorphenyl-N'-phenyl-äthylendiamin X. 1,92 g N- β -Bromäthyl-N-methylanilin und 1,12 g N-Methyl-p-fluor-anilin wurden mit 0,74 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 4 Std. im Ölbad auf 115° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (Versuch 4) chromatographierte man das Rohprodukt (1,85 g) an 60 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 4/3/2. Durch eine weitere Chromatographie an 40 g Kieselgel mit demselben Elutionsmittel, Destillation bei 140°/0,015 Torr und Umkristallisation aus Petroläther konnte die einheitliche Substanz von Smp. 62 bis 63° erhalten werden. Ausbeute: 0,45 g (19,5%). n.m.r.: 7,25 bis 6,95 (M; 2H an C-3',5'), 6,65 bis 6,95 (M; 2H an C-3,5), 6,35 bis 6,65 (M; 5 arom. H), 3,44 (S; 2CH₂), 2,87 und 2,84 (je 1S; CH₃ an N und N').

9.1. *N*-Methyl-3-fluoranilin. 5,0 g frisch destilliertes m-Fluoranilin und 6,38 g Methyljodid wurden, wie unter Versuch 8.1 beschrieben, umgesetzt. Man erhielt schliesslich nach Destillation bei 80°/11 Torr 1,95 g (34%) reines N-Methyl-3-fluoranilin.

9.2. *N,N'*-Dimethyl-N-3-fluorphenyl-N'-phenyl-äthylendiamin XII. 1,40 g N-Methyl-3-fluoranilin und 2,40 g N- β -Bromäthyl-N-methylanilin wurden mit 0,92 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 9 Std. im Ölbad auf 105° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (Versuch 4) chromatographierte man an 70 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 20/15/7 und dann an 50 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 20/3. Durch erneute Chromatographie an 19 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 25/2 und Destillation bei 130°/0,02 Torr erhielt man reines XII als farbloses Öl. Ausbeute: 0,43 g (14,9%). n.m.r.: 7,3 bis 6,8 (M; 3H an C-5,3',5'), 6,4 bis 6,8 (M; 3H an C-2',4',6'), 6,05 bis 6,4 (M; 3H an C-2,4,6), 3,44 (S; 2CH₂), 2,84 und 2,81 (je 1S; CH₃ an N und N').

10. *N,N'*-Dimethyl-N-4-tolyl-N'-phenyl-äthylendiamin IV. 1,50 g N- β -Bromäthyl-N-methylanilin und 0,85 g N-Methyl-p-toluidin wurden mit 0,58 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 7 Std. im Ölbad auf 120 bis 125° erhitzt. Nach der üblichen, in Versuch 4 angegebenen Aufarbeitung, chromatographierte man das Rohprodukt (1,20 g) an 42 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 10/1 und an 17 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 4/3/1. Nach nochmaliger Chromatographie an 14 g Kieselgel mit demselben Elutionsmittel und Destillation bei 120 bis 125°/0,01 Torr erhielt man 0,20 g dünn-schichtchromatographisch einheitliche Substanz als farbloses Öl. Ausbeute: 0,20 g (11,2%). n.m.r.: 6,8 bis 7,2 (M; 4H an C-3,5,3',5'), 6,35 bis 6,7 (M; 5 arom. H), 3,45 (S; 2CH₂), 2,87 und 2,85 (je 1S; CH₃ an N und N'), 2,21 (S; arom. CH₃). (Gefunden C, 80,2; H, 8,7; N, 11,0. C₁₇H₂₂N₂ entspricht C, 80,3; H, 8,7; N, 11,0%).

11. *N,N'*-Dimethyl-N-3-tolyl-N'-phenyl-äthylendiamin VI. 1,65 g N- β -Bromäthyl-N-methylanilin und 0,94 g N-Methyl-m-toluidin wurden mit 0,63 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 6½ Std. im Ölbad auf 130° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. Versuch 4) chromatographierte man das Rohprodukt (1,20 g) an 40 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 25/2 und nochmals an 25 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 4/3/1. Nach Destillation bei 120 bis 125°/0,02 Torr erhielt man 0,30 g (15%) eines dünn-schichtchromatographisch einheitlichen farblosen Öles. n.m.r.: 6,85 bis 7,25 (M; 3H an C-5,3',5'), 6,25 bis 6,7 (M; 6 arom. H), 3,48 (S; 2CH₂), 2,88 (S; 2CH₃ an N und N'), 2,24 (S; arom. CH₃). (Gefunden C, 80,1; H, 8,9; N, 11,1. C₁₇H₂₂N₂ entspricht C, 80,3; H, 8,7; N, 11,0%).

12. *N,N'*-Dimethyl-N-4-methoxyphenyl-N'-phenyl-äthylendiamin III. 1,50 g N- β -Bromäthyl-N-methylanilin und 0,92 g N-Methyl-p-anisidin²⁶ wurden mit 0,57 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 2½ Std. im Ölbad auf 125° erhitzt. Das Reaktionsgemisch extrahierte man erschöpfend mit Äther. Chromatographie des Rohproduktes (1,67 g) an 55 g Kieselgel mit Benzol/Hexan/Chloroform = 4/3/1 ergab ein kristallines Produkt, welches man wiederholt aus Methanol umkristallisierte und nochmals an 30 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 10/3 chromatographierte. Man erhielt 0,39 g (21,6%) farblose Kristalle vom Smp. 89 bis 90° (Äthanol). n.m.r.: 6,95 bis 7,2 (M; 2H an C-3',5'), 6,4 bis 6,8 (M; 7 arom. H), 3,69 (S; OCH₃), 3,38 bis 3,50 (M; 2CH₂), 2,90 und 2,85 (je ein S; CH₃ an N und N'). (Gefunden C, 75,2; H, 8,1. C₁₇H₂₂N₂O entspricht C, 75,5; H, 8,2%).

13. *N,N'*-Dimethyl-N-3-methoxyphenyl-N'-phenyl-äthylendiamin VII. 1,25 g N- β -Bromäthyl-N-methylanilin und 0,80 g N-Methyl-m-anisidin²⁷ wurden mit 0,48 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 5 Std. auf 110° erhitzt. Nach der in Versuch 12 angegebenen Aufarbeitung chromatographierte man das Rohprodukt an 50 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 50/3 und an 17 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 25/3. Destillation bei 145°/0,015 Torr gab 0,19 g (12,5%) farbloses Öl, das sich dünn-schichtchromatographisch als einheitlich erwies. n.m.r.: 6,8 bis 7,2 (M; 3H an

C-5,3',5'), 6,45 bis 6,65 (M; 3H an C-2',4',6'), 6,0 bis 6,2 (M; 3H an C-2,4,6), 3,64 (S; OCH₃), 3,48 (S; 2CH₃), 2,88 und 2,87 (je 1S; CH₃ an N und N'). (Gefunden C, 75,4; H, 8,0; N, 10,4. C₁₇H₂₃N₂O entspricht C, 75,5; H, 8,2; N, 10,4%).

14. *N,N'*-Dimethyl-N-4-hydroxyphenyl-N'-phenyl-äthylendiamin VIII. 1,40 g N-β-Bromäthyl-N-methyl-anilin und 0,69 g N-Methyl-p-aminophenol²⁸ wurden mit 0,46 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 3 Std. auf 80° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in der in Versuch 12 angegebenen Weise. Nachdem zur Abtrennung von noch vorhandenem Ausgangsmaterial eine Chromatographie an 40 g Kieselgel mit Chloroform/Methanol = 9/1 durchgeführt worden war, löste man das auf diese Art vorgereinigte Produkt in Methanol und führte es durch Einleiten von HCl in das entsprechende Hydrochlorid über. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Äther erhielt man 0,41 g fast reines Kupplungsprodukt. Nachdem das Hydrochlorid durch Ätherextraktion aus wässriger NaHCO₃-Lösung wieder in die freie Base (0,34 g) überführt worden war, lieferte eine weitere Chromatographie an 12 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 30/7 und Destillation bei 150 bis 155°/0,02 Torr schliesslich reines VIII als farbloses, empfindliches Öl. Ausbeute: 0,21 g (14,6%). n.m.r.: 6,92 bis 7,2 (M; ca. 2H an C-3',5'), ca. 6,2 bis 6,9 (M; ca. 7 arom. H), 5,50 (breites S; OH), 3,39 (breites S; 2CH₂), 2,84 (S; 2CH₃ an N und N'). (Gefunden C, 74,7; H, 7,7; N, 11,1. C₁₆H₂₀N₂O entspricht C, 75,0; H, 7,7; N, 10,9%).

15. *N,N'*-Dimethyl-N-(4-N'',N''-dimethylamino-phenyl)-N'-phenyl-äthylendiamin II. 1,40 g N-β-Bromäthyl-N-methylanilin und 0,98 g N-Methyl-N',N'-dimethyl-p-phenylendiamin²⁹ wurden mit 0,53 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 2 Std. auf 90° erhitzt. Nach der Aufarbeitung (vgl. Versuch 12) chromatographierte man das Rohprodukt (1,2 g) an 40 g Kieselgel mit Chloroform und an 20 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 5/1. Destillation bei 155°/0,02 Torr gab ein farbloses, empfindliches Öl, das sich dünnschichtchromatographisch als einheitlich erwies. Ausbeute: 0,21 g (11,4%). n.m.r.: 6,95 bis 7,2 (M; 2H an C-3',5'), 6,4 bis 6,75 (M; 7 arom. H), 3,37 (M; 2CH₂), 2,65 bis 3,0 (sich überlagernde S der vier (N)CH₃). (Gefunden C, 76,3; H, 9,1. C₁₈H₂₅N₃ entspricht C, 76,3; H, 8,9%).

16. *N,N'*-Dimethyl-N-(3-N'',N''-dimethylamino-phenyl)-N'-phenyl-äthylendiamin V. 1,15 g N-β-Bromäthyl-N-methylanilin und 0,8 g N-Methyl-N',N'-dimethyl-m-phenylendiamin³⁰ wurden mit 0,44 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 5½ Std. im Ölbad auf 90 bis 95° erhitzt. Nach der in Versuch 12 beschriebenen Aufarbeitung chromatographierte man das Rohprodukt (1,01 g) an 35 g Kieselgel mit Hexan/Aceton = 5/1 und an 27 g Kieselgel mit Chloroform. Destillation bei 145 bis 150°/0,02 Torr gab schliesslich 0,17 g (10,8%) V als farbloses, einheitliches Öl. n.m.r.: 6,65 bis 7,15 (M; 3H an C-5,3',5'), 6,35 bis 6,6 (M; 3H an C-2',4',6'), 5,75 bis 6,05 (M; 3H an C-2,4,6), 3,42 (S; 2CH₂), 2,82 und 2,75 (2S; 2CH₃ an N und N' sowie N(CH₃)₂). (Gefunden C, 76,1; H, 8,8; N, 15,0. C₁₈H₂₅N₃ entspricht C, 76,3; H, 8,9; N, 14,8%).

17. *N,N'*-Dimethyl-4-nitrophenyl-N'-phenyl-äthylendiamin XVI. Die schwere Zugänglichkeit der Nitroverbindung XVI machte die Absicht, daraus via die Aminoverbindung weitere 3-substituierte N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-äthylendiaminderivate herzustellen, zunichte.

13,5 g N-β-Bromäthyl-N-methyl-anilin und 9,6 g N-Methyl-p-nitroanilin³¹ wurden mit 3 g wasserfreiem, fein zerriebenen Natriumacetat während 7 Std. auf 125° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Versuch 12 angegeben. Da die Säulenchromatographie versagte, verteilte man 1 g des Reaktionsproduktes auf sechs präparative Dünnschichtplatten von 20 × 20 cm, beschichtete mit je 25 g Kieselgel P (Merck) und entwickelte mit Benzol/Essigester = 5/2. Nochmaliges Chromatographieren auf vier Platten mit demselben Elutionsmittel gab 0,297 g einheitliche Substanz in Form gelber Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 112 bis 113° schmolzen. n.m.r.: 7,85 bis 8,15 (D mit Feinstruktur; 2H an C-3,5), 7,0 bis 7,2 (M; 2H an C-3',5'), 6,35 bis 6,8 (M; 5 arom. H), 3,60 (schmales M; 2CH₂), 3,01 (S; CH₃ an N), 2,89 (S; CH₃ an N'). (Gefunden C, 67,5; H, 6,7. C₁₆H₁₉N₃O₂ entspricht C, 67,3; H, 6,7%).

18. *N,N'*-Dimethyl-N,N'-diphenyl-äthylendiamin IX. Das nach Boon³² dargestellte N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-äthylendiamin zeigte nach dem Umlösen aus Äthanol einen Smp. von 49°. n.m.r.: 6,85 bis 7,25 (M; 4H an C-3,5,3',5'), 6,3 bis 6,75 (M; 6 arom. H), 3,39 (S; 2CH₂), 2,77 (S; 2CH₃ an N und N').

Danksagungen—Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner gilt unser Dank dem Schweizerischen 'Fonds zur Unterstützung von Doktoranden

auf dem Gebiete der Chemie' für die Ausrichtung eines Stipendiums an H.G., Herrn Dipl. Chem. T. Winkler, für die Hilfe beim Schreiben des Computerprogramms, Herrn H. Frohofer für Analysen und gaschromatographische Untersuchungen, Herrn Dr. A. Dieffenbacher für n.m.r.—Spektren und Herrn N. Bild für Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Giezendanner, geplante Dissertation Universität Zürich, 1970.
2. H. J. Veith, A. Guggisberg und M. Hesse, *Tetrahedron Letters* 3639 (1970).
3. M. M. Bursey und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 529 (1966).
4. F. W. McLafferty und M. M. Bursey, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5299 (1968).
5. T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone und D. W. Payling, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3978 (1969).
6. R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 137 (1969).
7. J. v. Braun, K. Heider und E. Müller, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **50**, 1637 (1917).
8. H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
9. J. Hine, 'Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie', 2. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1966, S.88.
10. H. v. Bekkum, P. E. Verkade und B. M. Webster, *Rec. Trav. Chim. (Pays-Bas)* **78**, 815 (1959).
11. R. W. Taft, *J. Phys. Chem.* **64**, 1805 (1960) und darin zitierte Arbeiten.
12. A. Lindner, 'Statistische Methoden', 3. Aufl., Birkhäuser-Verlag, Basel, 1960.
13. P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, Academic Press Inc, London, 1968, S.19.
14. R. H. Shapiro und T. F. Jenkins, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 771 (1969).
15. W. J. Richter und W. Vetter, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 781 (1969).
16. H.-F. Grützmaker, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 131 (1970).
17. R. Heck und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3432 (1957).
18. J. M. Harris, F. L. Schadt und P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7508 (1969) und darin zitierte Arbeiten.
19. R. J. Ouellette und B. G. van Leuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7061 (1968).
20. P. Karrer und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1853 (1946); **33**, 512 (1950).
21. H. Stach und W. König, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **63**, 88 (1930).
22. F. H. S. Curd und F. L. Rose, *J. Chem. Soc.* 729 (1946).
23. J. H. Gorvin, *J. Chem. Soc.* 83 (1955).
24. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* **12**, 637; I 317; II 345.
25. J. H. Gorvin, *J. Chem. Soc.* 83 (1955).
26. H. Plieninger und Ch. E. Castro, *Chem. Ber.* **87**, 1760 (1954).
27. M. F. Millson und R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 3362 (1955).
28. J. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2286 (1948).
29. J. F. LuValle, D. B. Glass und A. Weissberger; *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2223 (1948).
30. F. E. King, R. M. Acheson und A. B. Yorke-Long, *J. Chem. Soc.* 1926 (1948).
31. J. Halberkann, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **54**, 1833 (1921).
32. W. R. Boon, *J. Chem. Soc.* 307 (1947).