

Der Einfluß der Kettenlänge auf die massenspektrometrische Fragmentierung höherer 1,ω-Diphenylalkane

The Influence of the Chain Length on the Mass Spectrometric Fragmentation of Higher 1, ω-Diphenylalkanes

Dietmar Kuck* und Hans-Friedrich Grützmacher

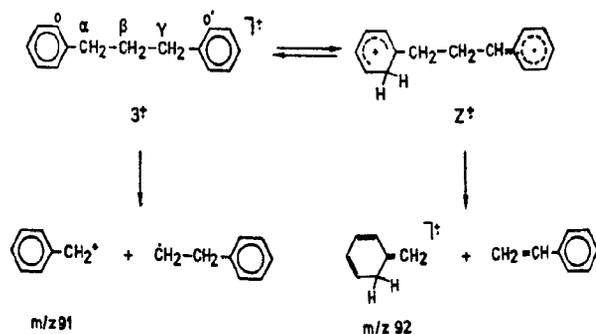
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Z. Naturforsch. **34b**, 1750–1764 (1979); eingegangen am 12. Juli 1979

Mass Spectrometry, 1,ω-Diphenylalkanes

The mass spectrometric fragmentation of 1,ω-diphenylalkanes ($2 \leq \omega \leq 22$) has been studied in order to elucidate the effect of the chain length on the reactions of unstable and metastable molecular ions with respect to the occurrence of internally solvated ions in the gas phase. The unstable molecular ions of all 1,ω-diphenylalkanes react predominantly by formation of $C_7H_7^+$ and $C_7H_8^+$ ions, the latter ones are also formed by metastable molecular ions. Neither the variation of the relative abundances of these fragment ions with the chain length nor the fragmentation of specifically deuterated molecular ions indicate any internal solvation in the reacting ions. In spite of the localized activated C–H bonds at the benzylic positions, these “activated” H atoms are not involved in intramolecular hydrogen exchange reactions or the formation of $C_7H_8^+$ ions (with the exception of $\omega = 3$). Especially the higher homologues ($\omega \geq 12$) react very similarly to the molecular ions of 1-phenylalkanes, while the fragmentation of the lower homologues ($\omega \leq 6$) is determined by specific (“vinculoselective”) competitive reactions, e.g. loss of $C_7H_7^+$ and $C_8H_8^+$.

Die Elektronenstoß-Massenspektren höherer 1-Phenylalkane zeichnen sich durch das gemeinsame Auftreten intensiver $C_7H_7^+$ - und $C_7H_8^+$ -Ionen bei m/z 91 und m/z 92 aus [1]. Beiden Fragmentierungen gehen schon innerhalb von $\sim 10^{-6}$ s in gewissem Umfang Austauschreaktionen zwischen den H-Atomen des aliphatischen und des aromatischen Teils der Molekülionen voraus, bei denen überwiegend solche der γ -Position der Kette und der *ortho*-Positionen am Ring beteiligt sind (H^γ/H^o -Austausch) [2, 3]. Beim 1.3-Diphenylpropan (**3**) gewinnt der H^γ/H^o -Austausch durch die Anwesenheit des zweiten Phenylkerns stark an Bedeutung [4] und die anschließende Fragmentierung verlagert sich weit zugunsten der Umlagerungsreaktion zu $C_7H_8^+$ [5]. Das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen dem ursprünglichen Molekülion 3^+ und der Zwischenstufe Z^+ (Schema 1) wird dabei annähernd thermoneutral [5], und es kann angenommen werden, daß die $C_7H_7^+$ -Ionen durch Benzylspaltung von 3^+ entstehen, während die $C_7H_8^+$ -Ionen durch $C^\alpha-C^\beta$ -Spaltung aus den Isomeren Z^+ gebildet werden [4].



Schema 1.

Auch in den Molekülionen höherer 1,ω-Diphenylalkane ($\omega > 3$) sollte die Übertragung eines H-Atoms der benzylicischen $C^\omega H_2$ -Gruppe auf den α -ständigen, ionisierten Phenylkern annähernd thermoneutral sein, so daß die energetischen Voraussetzungen für einen Austausch der H-Atome der ω - und der *ortho*-Positionen (H^γ/H^o -Austausch) *a priori* – aufgrund der lokalisierten Aktivierung [6] der C^ω -H-Bindungen – weitaus günstiger als die für den H^γ/H^o -Austausch sind. Andererseits sollten entropische Faktoren die Konkurrenz zwischen beiden Prozessen stark beeinflussen. Liegen die Molekülionen vorwiegend in flexiblen, offenkettigen Konformationen vor, so sollte die Übertragung der H^o -Atome mit wachsender Kettenlänge zunehmend

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Dietmar Kuck. 0340-5087/79/1200-1750/\$ 01.00/0

unterdrückt werden; bilden die Molekülonen dagegen vorwiegend geknäuelte Konformationen aufgrund einer internen Solvatisierung [6, 7] des ionisierten Phenylkerns durch die aliphatische Kette, so sollte sich dies auch bei langkettigen Homologen durch die Übertragung von H^ω-Atomen auf den α-Phenylkern zeigen.

Darüber hinaus ist zu erwarten, daß eine interne Solvatisierung der Molekülonen langkettiger 1.ω-Diphenylalkane einen signifikanten Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse der Fragmentionen (z. B. [C₇H₈⁺]/[C₇H₇⁺]) ausübt. In der Reihe der 1-Phenylalkane nimmt das Intensitätsverhältnis [C₇H₈⁺]/[C₇H₇⁺] mit steigender Kettenlänge monoton zu [1] – eine Beobachtung, die intuitiv als Effekt einer internen Solvatisierung gedeutet werden könnte [8]. Daher erscheint es von Interesse zu prüfen, ob diese monotone Abhängigkeit auch in der Reihe der 1.ω-Diphenylalkane erhalten bleibt oder ob die lokalisierte Aktivierung der C^ω-H-Bindungen bei bestimmten Homologen zu signifikanten Abweichungen von dem monotonen Intensitätsverlauf führt.

Wir haben hierzu eine Anzahl höherer 1.ω-Diphenylalkane (Schema 2) sowie einige deuteriummarkierte Analoga synthetisiert und ihre massen-

ω =	2, 3, 4 16, 18, 20, 22
	2, 3, 4 16, 18, 20, 22

Schema 2.

spektrometrische Fragmentierung unter dem Aspekt einer möglichen internen Solvatisierung untersucht.

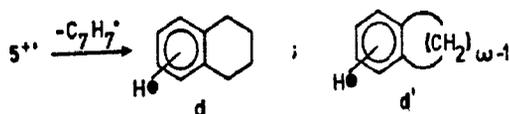
A) 70 eV-Massenspektren der 1.ω-Diphenylalkane

Die 70 eV-Massenspektren einiger 1.ω-Diphenylalkane sind in den Abbn. 1a–1f dargestellt. Bei allen Homologen sind C₇H₇⁺ (*m/z* 91) und C₇H₈⁺ (*m/z* 92) die bei weitem intensivsten Fragmentionen. Im Vergleich zum 1.3-Diphenylpropan (3) geht das Intensitätsverhältnis [92]/[91] beim 1.4-Diphenylbutan (4) und beim 1.5-Diphenylpentan (5) stark zurück, steigt aber dann wieder an und erreicht beim 1.22-Diphenyldocosan (22) wieder den für 3 beobachteten Wert (~2) [9].

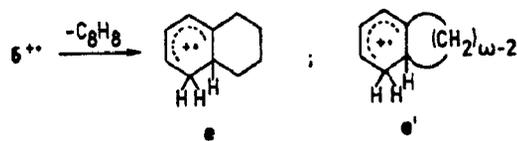
Daneben treten mit mittleren Intensitäten zwei bei 5 bzw. beim 1.6-Diphenylhexan (6) beginnende Serien homologer Fragmentionen C_{10+x}H_{13+2x}⁺ und

C_{10+x}H_{14+2x}⁺ (*x* = 0, 1, 2 . . .) auf. Sie entsprechen formal der Abspaltung eines ω'-Phenylalkyl-Radikals bzw. der Eliminierung eines ω'-Phenyl-1-alkens und sind damit Homologe zu C₇H₇⁺ bzw. C₇H₈⁺.

Ein charakteristischer Vertreter der ersten Serie ist C₁₀H₁₃⁺ (*m/z* 133), das bei 5 mit 20% B wegen der gleichzeitigen Bildung eines stabilen Benzylradikals besonders deutlich hervortritt. In den 70 eV-Massenspektren der höheren Homologen von 5 nimmt jedoch die Intensität der (M-C₇H₇)⁺-Ionen mit steigendem ω rasch ab, trotz des energetisch günstigen Neutralfragments, während ein deutlicher Peak bei *m/z* 133 erhalten bleibt. Beide Prozesse, Bildung der (M-C₇H₇)⁺-Ionen und Bildung der Ionen C₁₀H₁₃⁺, gehören jedoch mit zu den Hauptabbaureaktionen aller metastabilen Molekülonen mit ω ≥ 5 (s. z. B. Abb. 2). Dieser Befund zeigt, daß diese Ionen zwar durch energetisch günstige, aber relativ langsame Fragmentierungsreaktionen entstehen und nicht durch direkte Bindungsbrüche, so daß bicyclische Strukturen d bzw. d' wahrscheinlich sind [10].



Die gleichen Argumente sprechen für die bicyclischen Strukturen e bzw. e' der Ionen C₁₀H₁₄⁺ und (M-C₈H₈)⁺ der bei 6 beginnenden Ionenserie C_{10+x}H_{14+2x}⁺ [10].



Charakteristisch für die Massenspektren der 1.ω-Diphenylalkane (mit ω > 5) ist ferner die Bildung von C₁₁H₁₂⁺-Ionen (*m/z* 144), die ebenfalls zu den bevorzugten Reaktionswegen metastabiler Molekülonen gehört und der komplexe Umlagerungsprozesse in den Molekülonen vorangehen müssen. Aus diesen Beobachtungen wird deutlich, daß die Molekülonen von 1.ω-Diphenylalkanen neben der erwarteten Bildung der Ionen C₇H₇⁺ und C₇H₈⁺ eine bemerkenswerte Fülle von unerwarteten Fragmentierungs-

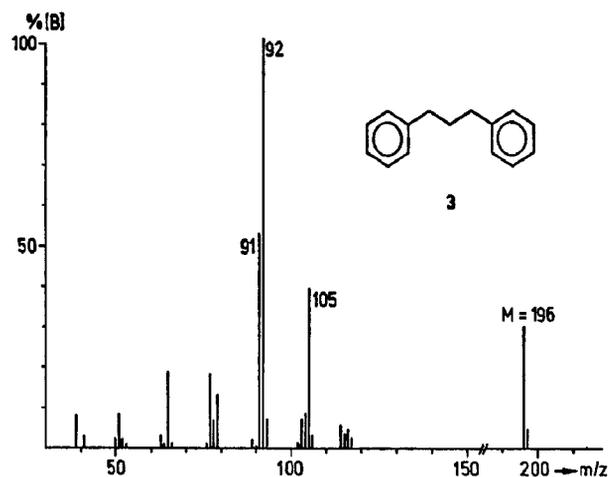


Abb. 1a. 70 eV-Massenspektrum von 1,3-Diphenylpropan.

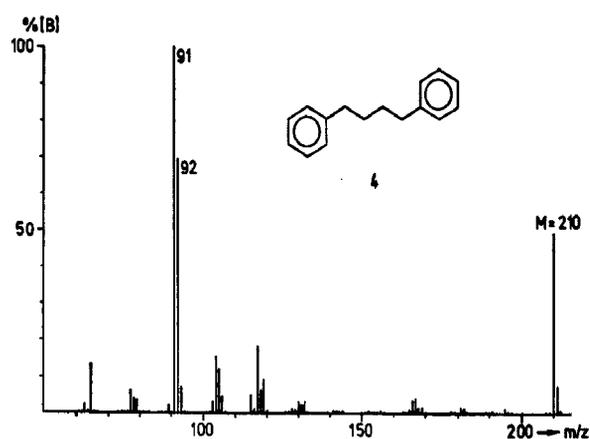


Abb. 1b. 70 eV-Massenspektrum von 1,4-Diphenylbutan.

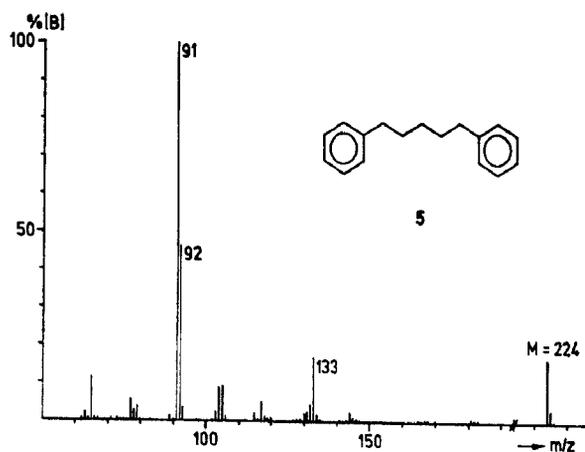


Abb. 1c. 70 eV-Massenspektrum von 1,5-Diphenylpentan.

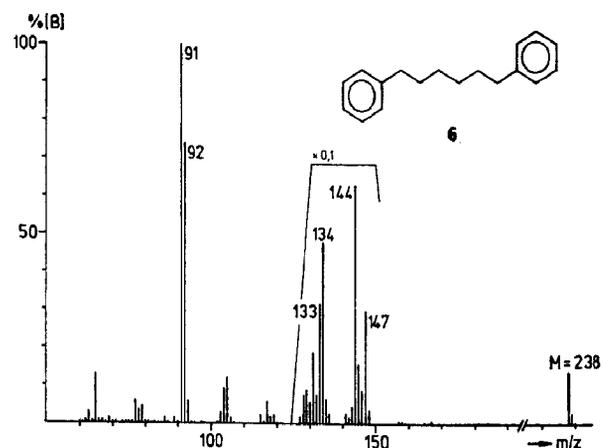


Abb. 1d. 70 eV-Massenspektrum von 1,6-Diphenylhexan.

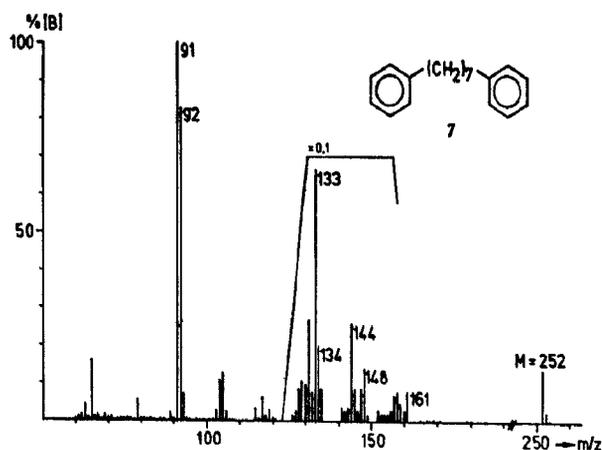


Abb. 1e. 70 eV-Massenspektrum von 1,7-Diphenylheptan.

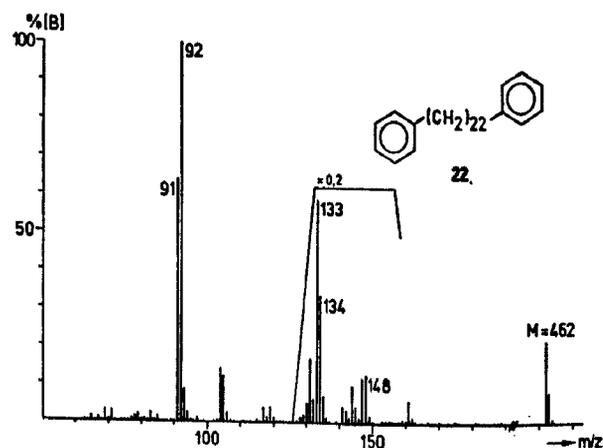


Abb. 1f. 70 eV-Massenspektrum von 1,22-Diphenyl-docosan.

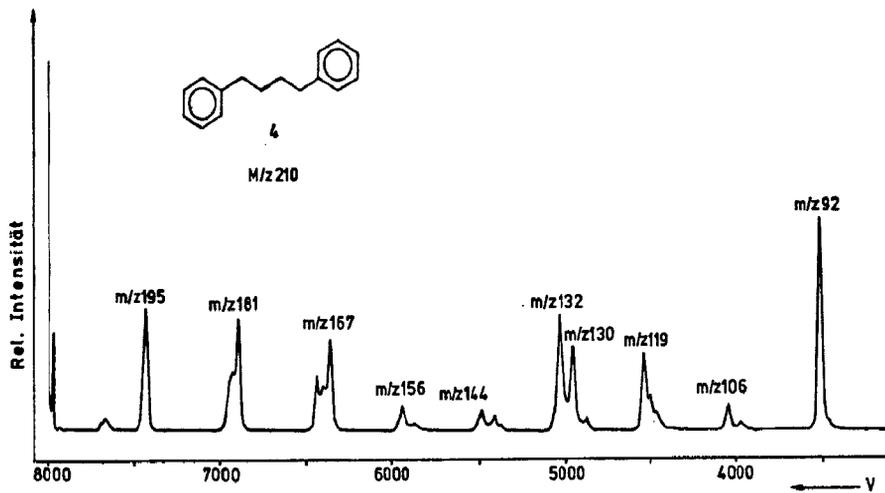


Abb. 2a. DADI-Spektrum von 1,4-Diphenylbutan.

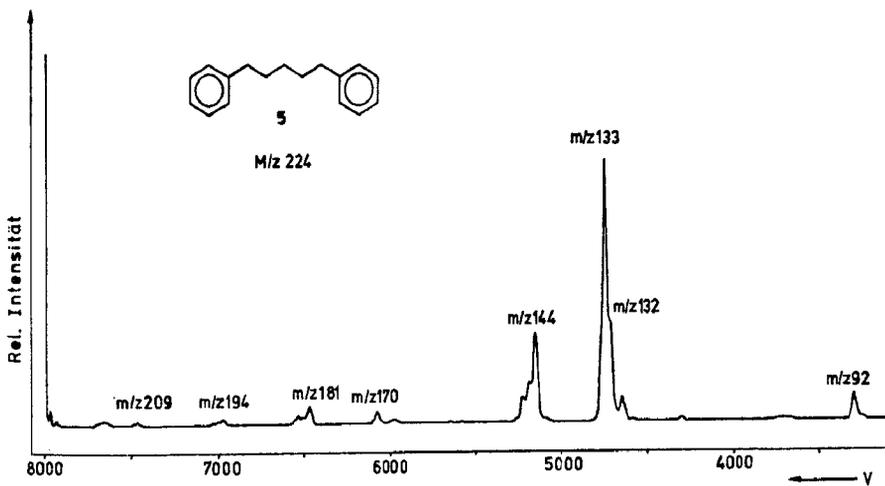


Abb. 2b. DADI-Spektrum von 1,5-Diphenylpentan.

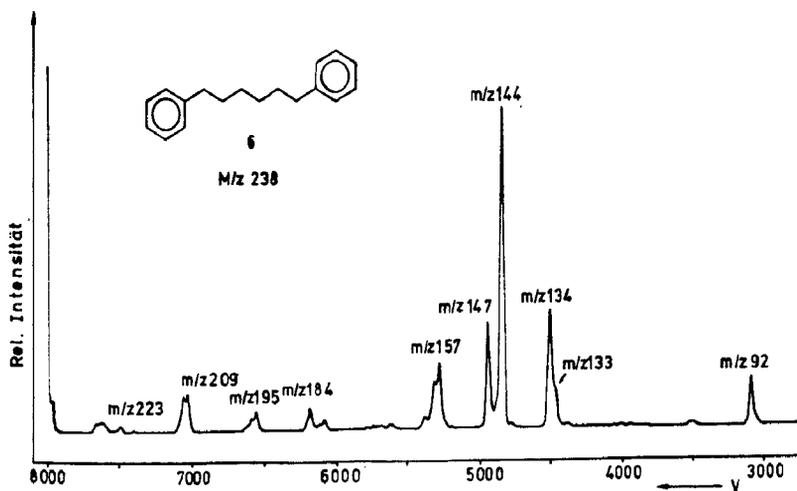


Abb. 2c. DADI-Spektrum von 1,6-Diphenylhexan.

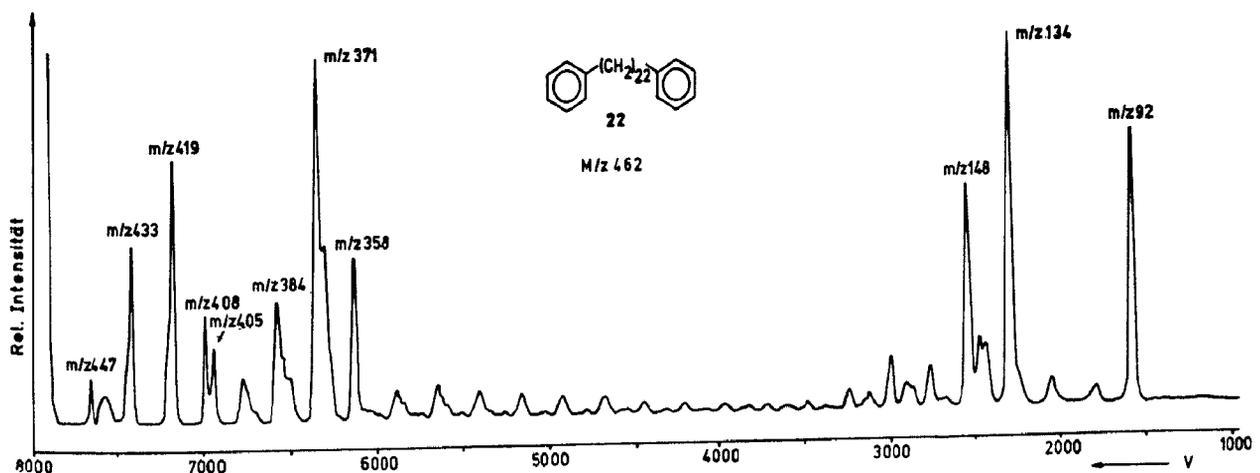


Abb. 2d. DADI-Spektrum von 1,22-Diphenyldocosan.

reaktionen eingehen, die jedoch gesondert untersucht werden müssen.

B) Die Bildung von $C_7H_7^+$ und $C_7H_8^+$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge

In Abb. 3 sind die Intensitätsverhältnisse $[C_7H_8^+]/[C_7H_7^+]$ aus den 70 eV-Massenspektren der 1. ω -Diphenylalkane denen der 1-Phenylalkane gegenübergestellt. Für diese findet man die bereits von Grubb und Meyerson [1a] beschriebene monoton ansteigende Kurve, die bei linearer Auftragung leicht zu höheren Alkylgruppen abflacht [11]. Die 1. ω -Diphenylalkane oberhalb $\omega = 5$ zeigen die gleiche Charakteristik mit einer um ca. 50% kleineren Steigung. Der einzige charakteristische Unterschied besteht in dem Maximum für $\omega = 3$.

1.3-Diphenylpropan (3) ist danach das einzige Homologe, bei dem die lokalisierte Aktivierung der C^{ω} -H-Bindungen zu einer signifikanten (dann allerdings drastischen) Zunahme des Intensitätsverhältnisses $[C_7H_8^+]/[C_7H_7^+]$ gegenüber dem Wert des entsprechenden 1-Phenylalkans führt. Ungewiß ist, ob die Aktivierung beim nächsthöheren Homologen 4 noch geringfügig wirksam ist und ob das Minimum bei 5 auf die Konkurrenz zwischen den Umlagerungsreaktionen $5^+ \rightarrow C_7H_8^+$ (m/z 92) + $C_{10}H_{12}$ und $5^+ \rightarrow C_{10}H_{13^+}$ (m/z 133) + C_7H_7 zurückzuführen ist. Eine Interpolation unter Verwendung des Wertes für Diphenylethan 2 ($[C_7H_8^+]/[C_7H_7^+] = 0$) läßt beide Möglichkeiten zu.

Bezieht man die Intensitäten der $C_7H_7^+$ - und $C_7H_8^+$ -Ionen auf die Gesamtintensität aller Fragmentationen oberhalb m/z 60 (ΣF_{60}), so zeigen sich für $\omega > 5$ ebenfalls nur wenig strukturierte Kurven (Abb. 4). Mit Ausnahme von 3 und 4 bilden die Anteile der $C_7H_7^+$ -Ionen eine im wesentlichen monoton abfallende Kurve, in die sich der Wert für 2 zwanglos einfügt. Ebenso weist die Kurve für $C_7H_8^+$ oberhalb $\omega = 5$ keine signifikanten Extrema auf. Bemerkenswert ist, daß der konstante Anstieg des Intensitätsverhältnisses $[C_7H_8^+]/[C_7H_7^+]$ (Abb. 3) oberhalb etwa $\omega = 13$ nicht auf eine Zunahme des Anteils der $C_7H_8^+$ -Ionen an der Gesamtfragmentierung ($\sim 36\%$ ΣF_{60}) beruht, sondern auf der kontinuierlichen Abnahme des $C_7H_7^+$ -Anteils. Festzuhalten ist ferner, daß neben den Werten für 3 auch die $C_7H_8^+$ - und vor allem die $C_7H_7^+$ -Anteile für 4 von der allgemeinen Tendenz abweichen. Dabei scheint die relative Abnahme der $C_7H_7^+$ -Bildung

mit $\sim 15\%$ gegenüber dem interpolierten Wert besonders hoch. Sowohl der Anteil für $C_7H_7^+$ als auch der für $C_7H_8^+$ kommen den Mittelwerten aus den entsprechenden Anteilen für 3 und 5 viel näher als den interpolierten Werten.

In Abb. 5 sind die relativen Intensitäten der aus metastabilen stabilen Molekülonen entstehenden $C_7H_8^+$ -Ionen sowie die Summe der Ionen $C_{10}H_{13^+}$ und $C_{10}H_{14^+}$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt. Das Maximum der $C_7H_8^+$ -Bildung bei 3 und das Minimum bei 5 treten noch deutlicher hervor. Der $C_7H_8^+$ -Anteil für 4 übersteigt weit den aus einer Interpolation zwischen $\omega = 2$ und $\omega = 12$ zu erwartenden Wert. Im Gegensatz zu der für die instabilen Molekülonen beobachteten Kurve (Abb. 4) durchläuft die Kurve der metastabilen Molekülonen ein zweites, jedoch sehr flaches Maximum bei $\omega = 12$, um bei den höheren Homologen wieder abzusinken.

Auffallend ist, daß die Intensitätssumme der Ionen $C_{10}H_{13^+}$ und $C_{10}H_{14^+}$ ([133] + [134]) die der Ionen $C_7H_8^+$ bei allen Homologen außer 3 und 4 übertrifft. Der extrem große Anteil der $C_{10}H_{13^+}$ -Ionen an der Gesamtfragmentierung der metastabilen Molekülonen 5^+ sowie der im Bereich mittlerer Kettenlängen ($6 \leq \omega \leq 11$) alternierende Verlauf der Kurve läßt sich auf die Bildung der bereits erwähnten, energetisch günstigeren bicyclischen Ionen (wie *d* und *e*) schließen, deren relative Intensitäten empfindlich von der Stabilität der gebildeten Ringe (und/oder der cyclischen Übergangszustände) abhängen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich sowohl für die stark angeregten „instabilen“

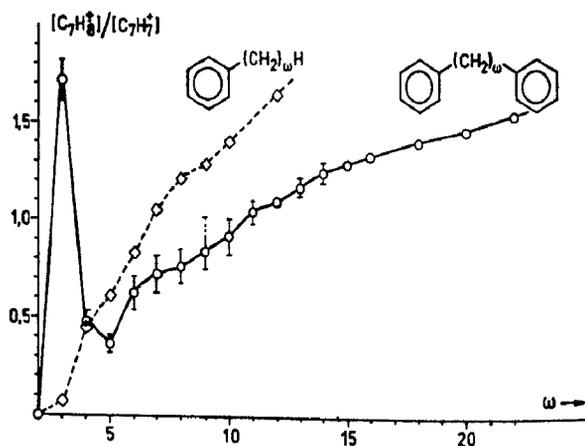


Abb. 3. Intensitätsverhältnisse $[C_7H_8^+]/[C_7H_7^+]$ in den 70 eV-Massenspektren der 1-Phenylalkane und der 1. ω -Diphenylalkane [9, 11].

als auch die nur schwach angeregten metastabilen Molekülonen von 5 bis 22 aus dem Gang der Intensitätsverhältnisse $[C_7H_8^+]/[C_7H_7^+]$ und $[C_7H_8^+]/\Sigma F_{60}$ keine Hinweise auf eine bevorzugte Übertragung der ω-ständigen H-Atome der Molekülonen vor dem Zerfall zu $C_7H_8^+$ ergeben. Die ausgeprägten Extrema der Intensitätsverhältnisse im Bereich kleiner und mittlerer Kettenlängen lassen sich zwanglos auf den kompetitiven Einfluß konkurrierender

Fragmentierungsreaktionen zurückführen, die bei der Verlängerung der aliphatischen Kette um eine Methylen-Einheit neu hinzutreten.

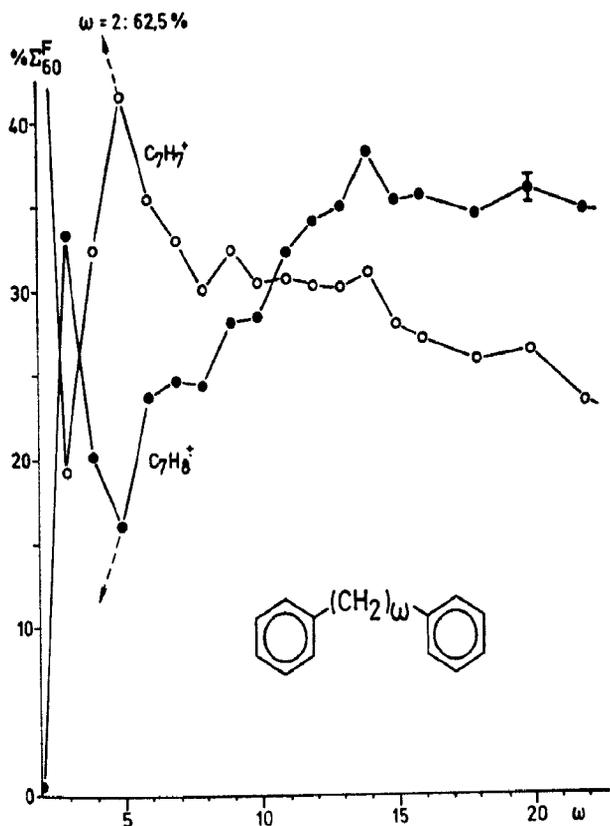


Abb. 4. Anteil der $C_7H_7^+$ - und $C_7H_8^+$ -Ionen an der Gesamtfragmentierung der instabilen Molekülonen der 1.ω-Diphenylalkane (70 eV) [9].

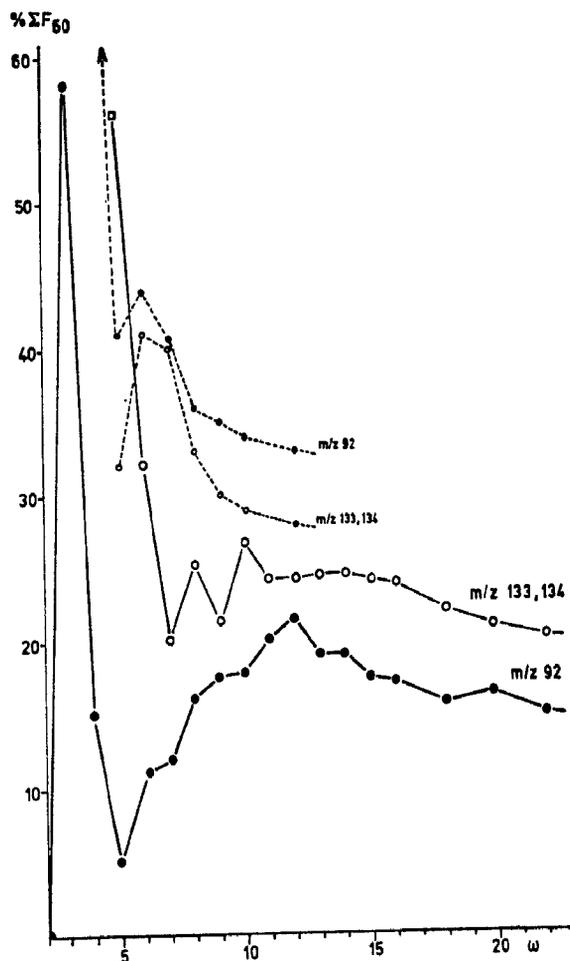


Abb. 5. Anteil der $C_7H_8^+$ -Ionen und der Summe der $C_{10}H_{13}^+$ - und $C_{10}H_{14}^+$ -Ionen an der Gesamtfragmentierung der metastabilen Molekülonen der 1.ω-Diphenylalkane (—●— und —○—) und der 1-Phenylalkane (···●··· und ···○···). Aus 5^+ ($\omega=5$) entstehen keine $C_{10}H_{14}^+$ -Ionen (□); aus 6^+ ($\omega=6$) entstehen diese zu 20% ΣF_{60} und $C_{10}H_{13}^+$ zu 12% ΣF_{60} .

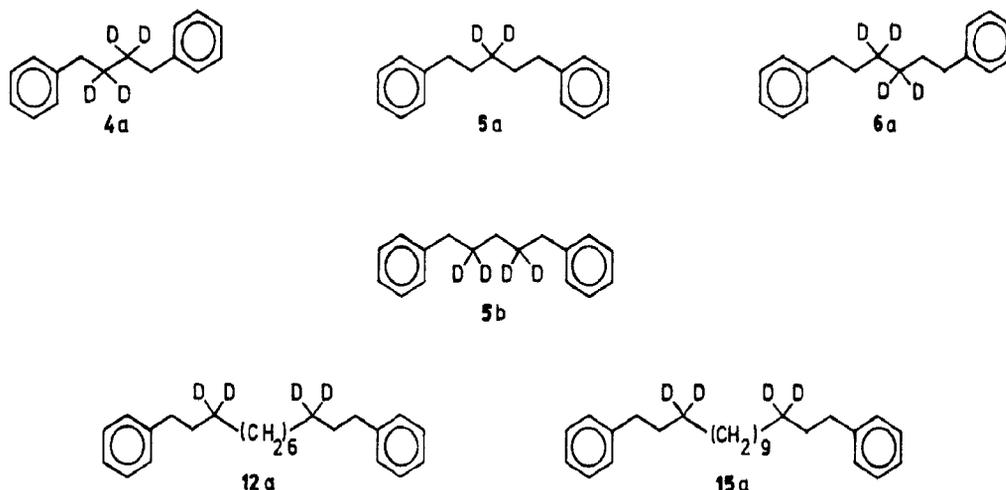
C) $C_7(H,D)_7^+$ und $C_7(H,D)_8^+$ aus deuteriummarkierten 1.ω-Diphenylalkanen

Um die Herkunft des übertragenen Wasserstoffs beim Zerfall zu $C_7H_8^+$ und das Ausmaß von Wasserstoff-Austauschprozessen vor der Bildung von $C_7H_7^+$ und $C_7H_8^+$ zu prüfen, wurden einige deuteriummarkierte 1.ω-Diphenylalkane synthetisiert und ihre Fragmentierung bei 70 eV, niederen Elektronenenergien und als metastabile Molekülonen (DADI-Methode [12]) untersucht.

1. 70 eV-Spektren: Bei allen γ (und $(\omega-3) = \gamma'$ -deuterierten Verbindungen 4 a, 5 a, 6 a, 12 a und 15 a

entsprechen die beiden intensivsten Peaks der einfachen Benzylspaltung zu $C_7H_7^+$ (m/z 91) und der Umlagerungsreaktion zu $C_7H_7D^+$ (m/z 93; s. Tab. I). Die β,δ-markierte Verbindung 5 b bildet dagegen neben $C_7H_7^+$ überwiegend $C_7H_8^+$ (m/z 92) als Umlagerungsprodukt. Die Molekülonen der höheren 1.ω-Diphenylalkane fragmentieren also – ähnlich wie die des 1.3-Diphenylpropan 3 [4] und der einfachen Alkylbenzole [1–3] – vorwiegend unter Umlagerung eines H^γ-Atoms.

Daneben entstehen aus allen in γ- und γ'-Stellung markierten Homologen $C_7H_8D_2^+$ -Ionen (m/z 94).



Ihr Anteil an der Summe aller $C_7(H,D)_8^+$ -Ionen nimmt mit zunehmender Kettenlänge deutlich ab (4a: 16%, 6a: 14%, 12a: 8,8%, 15a: 8,5%). Wie bei 3 [4] und den Alkylbenzolen [2, 3] tritt also vor der Fragmentierung zu $C_7H_7^+$ und $C_7H_8^+$ ein Austausch zwischen den γ -Positionen der aliphatischen Kette und den (vermutlich *ortho*-)Positionen der aromatischen Ringe ein.

Die H^w -Atome können – zumindest bei den niederen Homologen 4, 5 und 6 – bei der H-Umlagerung nur untergeordnet beteiligt sein, da die Ionen bei m/z 92 hauptsächlich Benzylspaltungsprodukte ($C_7H_6D^+$) aus solchen Molekülionen sein müssen, in denen zuvor mindestens ein D^y/H^o -Austausch stattgefunden hat. Bei den höheren Homologen 12a und 15a entstehen daneben in beträchtlichem Umfang auch die isobaren Umlagerungsprodukte $C_7H_8^+$, wobei die umgelagerten H-Atome vermutlich zu einem großen Teil aus aliphatischen (nicht-benzylischen) Methylen-Gruppen stammen.

Daß neben den H(D)-Atomen der γ -Positionen auch andere an der Bildung von $C_7(H,D)_7^+$ und $C_7(H,D)_8^+$ beteiligt sind, zeigen besonders deutlich

die Daten der 1,5-Diphenylpentane 5, 5a und 5b (Tab. I). Da die Summe aller Fragmentionen bei m/z 93 und m/z 94 aus 5a und 5b die Intensität der $C_7H_8^+$ -Ionen (m/z 92) aus 5 deutlich (um 8% $\Sigma[C_7H_x^+]$) übersteigt, müssen die H(D)-Atome der β - und δ -Stellungen an dem vorgelagerten H/D-Austausch in bedeutendem Umfang teilnehmen.

2. *Nieder-eV- und Metastabilen-Spektren:* Um zu prüfen, ob die bei den hochangeregten Molekülionen beobachtete Regioselektivität der H-Umlagerung bei den längerlebigen, nur schwach angeregten Molekülionen erhalten bleibt, wurden die $C_7(H,D)_x^+$ -Teilspektren bei verminderten Elektronenenergien (Zerfall der Molekülionen noch in der Ionenquelle, mittlere Lebensdauer $\bar{\tau} < 10^{-6}$ s) sowie als MIKE-Spektren der metastabilen Molekülionen (Zerfall im sog. 2. feldfreien Raum, Lebensdauer $\bar{\tau} \sim 10^{-5}$ s) gemessen.

Der Einfluß der Elektronenenergie auf die Bildung der $C_7(H,D)_7^+$ - und $C_7(H,D)_8^+$ -Ionen aus den in γ -Stellung markierten Analoga ist in Abb. 6 dargestellt. Wegen ihrer höheren Auftrittenergien [13] nimmt der Anteil der $C_7H_7^+$ -Ionen (m/z 91) mit abnehmender Elektronenenergie schnell ab, wäh-

Tab. I.* Intensitäten der $C_7(H,D)_x^+$ -Ionen aus einigen 1.ω-Diphenylalkanen und ihren deuterierten Analoga.

m/z	4	4a	5	5a	5b	6**	6a	12**	12a	15**	15a
89	1.5	0.9	1.0	0.9	1.2	1.1	0.8	0.4	0.3	0.3	0.3
90	0.4	0.5	0.3	0.4	0.9	0.3	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2
91	60.	46.	71.	57.	52.	60.	43.	46.	39.	43.	39.
92	37.	14.6	27.	17.9	35.	38.	15.7	52.	12.1	55.	12.6
93	1.5	31.	0.3	23.	10.0	0.5	34.	0.7	43.	0.8	42.
94	–	5.8	–	1.2	1.1	0.2	5.4	0.7	4.6	0.9	4.7
95	–	0.8	–	0.1	–	0.1	0.8	0.2	0.7	0.3	0.8

* Alle Werte sind als % $\Sigma C_7H_x^+$ angegeben und $^{13}C_2$ -korrigiert. D-Gehalt: 4a 99,3%, 5a 99,0%, 5b 97,3%, 6a 98,3%, 12a 99,0%, 15a 99,0% (s. Experimenteller Teil).

** Bei 6 und allen höheren Homologen treten sehr intensitätsschwache „ C_7 -Ionen“ auch oberhalb m/z 95 auf.

rend der Anteil der durch D^{γ} -Umlagerung entstehenden $C_7H_7D^{+}$ -Ionen (m/z 93) auf bis zu 83% $\Sigma[C_7(H,D)_x^{+}]$ ansteigt. Dies zeigt eindeutig, daß auch in langlebigen Molekülionen ganz überwiegend die H(D)-Atome der γ -Stellungen umgelagert werden. Auch der Anteil der $C_7H_6D_2^{+}$ -Ionen (m/z 94) nimmt zu, wobei die Intensitätsverhältnisse $[94]/[93]$ über den gesamten Energiebereich jeweils annähernd konstant bleiben (z. B. **4a**: 0,17 bei 30 eV, 0,19 bei 11,5 eV; **15a**: 0,093 bei 30 eV, 0,086 bei 11,5 eV).

Da die Intensitäten der Ionen bei m/z 92 ebenfalls konstant bleiben, entstehen mit abnehmender Anregungsenergie neben $C_7H_7D^{+}$ und $C_7H_6D_2^{+}$ in zunehmendem Maße auch deuteriumfreie $C_7H_8^{+}$ -Ionen. Sie können einerseits durch eine direkte Übertragung eines H-Atoms aus einer unmarkierten Methylengruppe entstehen (u. a. auch der $C^{\omega}H_2$ -Gruppe). Dies steht im Gegensatz zu früheren Vorstellungen über die Entstehung der $C_7H_8^{+}$ -Ionen aus einfachen Alkylbenzolen [2] und unterstützt die Auffassung [3 b], daß bei der letzten, zur eigentlichen Fragmentierung führenden H-Umlagerung neben der γ -Methylengruppe auch andere Positionen der aliphatischen Kette als H-Donator fungieren. Andererseits kann die Fragmentierung aber auch *ausschließlich* durch die Übertragung eines H-Atoms aus der γ -Position eingeleitet werden, wenn – im Falle γ -perdeuterierter Analoga – der D^{γ}/H^{ortho} -Austausch mit anderen Isomerisierungsreaktionen gekoppelt ist. In diesem Fall würden die ursprünglichen D^{γ} -Atome auch mit den H-Atomen anderer aliphatischer und/oder aromatischer Positionen austauschen, so daß bei der Fragmentierung ein H-Atom aus der γ -Position übertragen wird. Dies sollte insbesondere für die niederen Homologen in der Reihe der 1.ω-Diphenylalkane (aber auch für die Alkylbenzole [2, 3; 14]) gelten, da hier der zweite Phenylkern über einen D^{γ}/H^{ortho} -Austausch D^{γ} -Atome aus der $C^{\gamma}D_2$ -Gruppe entfernen kann.

In der Tat findet man für **4a** und **6a** – sowie **5a**, siehe unten – bei 11,5 eV einen deutlich höheren Anteil an $C_7H_8^{+}$ -Ionen (m/z 92) als bei den langkettigen Homologen **12a** und **15a** (Abb. 6). Folgerichtig ist auch der Anteil der $C_7H_6D_2^{+}$ -Ionen (m/z 94) bei **4a** und **6a** höher als bei **12a** und **15a**. Das bedeutet, daß die Umlagerungsreaktion zu $C_7(H,D)_8^{+}$ (und zu $C_7(H,D)_7^{+}$) mit zunehmender Kettenlänge *spezifischer* wird, da die mittlere Ent-

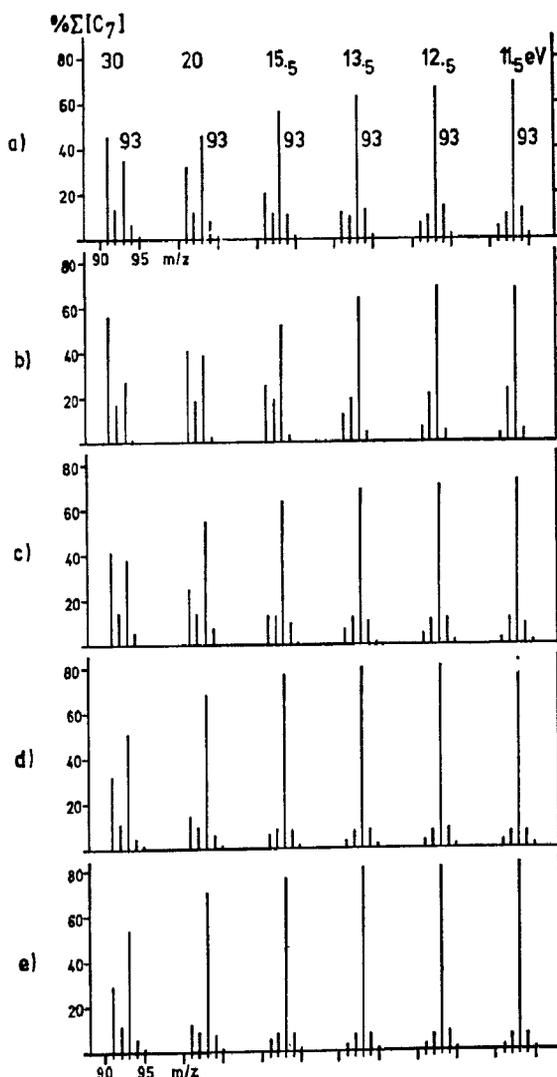
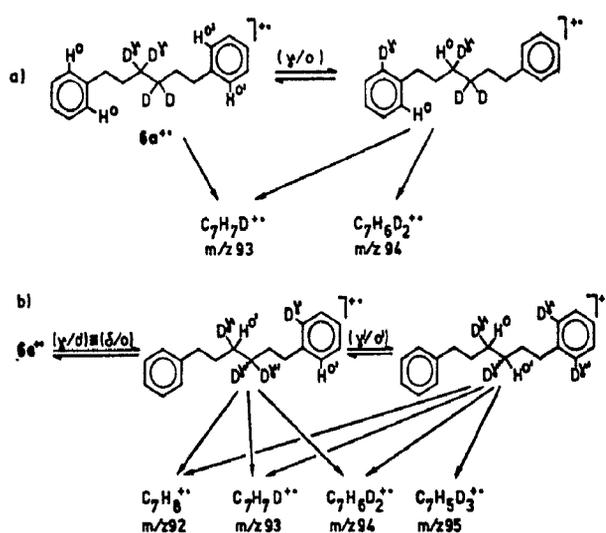


Abb. 6. Einfluß der Elektronenenergie auf die Intensitäten der $C_7(H,D)_x^{+}$ -Ionen aus den in γ - und γ' -Stellung deuterierten 1.ω-Diphenylalkanen ($^{13}C_2$ -korrigiert, jedoch D-unkorrigiert (s. Exp. Teil)).

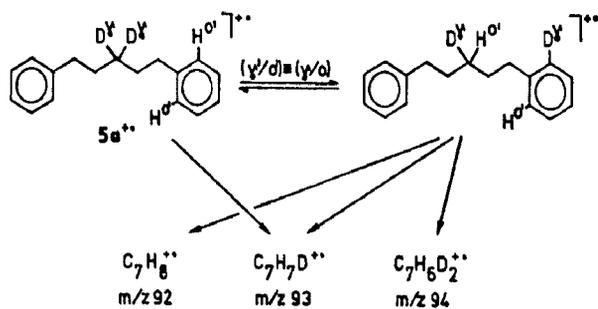
- a) 1.4-Diphenyl-[2.2.3.3-D₄]butan **4a**,
- b) 1.5-Diphenyl-[3.3-D₂]pentan **5a**,
- c) 1.6-Diphenyl-[3.3.4.4-D₄]hexan **6a**,
- d) 1.12-Diphenyl-[3.3.10.10-D₄]dodecan **12a**,
- e) 1.15-Diphenyl-[3.3.13.13-D₄]pentadecan **15a**.

fernung zwischen den beiden aromatischen Kernen wächst.

In Schema 3 ist dies am Beispiel von **6a**⁺ illustriert. Während durch einen D^{γ}/H^{ortho} -Austausch neben $C_7H_7D^{+}$ - (m/z 93) auch $C_7H_6D_2^{+}$ -Ionen (m/z 94) entstehen (Schema 3a), weist die Bildung der $C_7H_8^{+}$ -Ionen (m/z 92) auf das Auftreten des in Schema 3 b formulierten D^{γ}/H^{ortho} -Austausches hin. Ein daran anschließender, untergeordneter D^{γ}/H^{ortho} -Austausch ermöglicht schließlich die Bildung geringer Mengen $C_7H_5D_3^{+}$ -Ionen (m/z 95, Schema 3 b).



Scheme 3. Bildung der Ionen $C_7(H,D)_8^+$ aus $6a^+$ bei H(D)-Übertragung ausschließlich aus der (den) γ -Position(en), a) nach $D^{\gamma}/H^{\text{ortho}}$ -Austausch und b) nach zusätzlichem $D^{\gamma}/H^{\text{ortho}}$ -Austausch.



Scheme 4. Bildung der Ionen $C_7(H,D)_8^+$ aus $5a^+$. (gekoppelter $H^{\text{ortho}}/D^{\gamma}/H^{\text{ortho}}$ -Austausch).

Dieser Mechanismus erklärt qualitativ, warum bei den langkettigen Homologen $12a^+$ und $15a^+$ die Intensitätsanteile bei m/z 92, m/z 94 und m/z 95 kleiner sind als bei den niederen Homologen $4a^+$ und $6a^+$. Umgekehrt tritt die Abwanderung der

D^{γ} -Atome zum zweiten, ω -ständigen Phenylkern bei $5a^+$ besonders deutlich hervor, weil bei diesem Homologen die γ - mit der γ' -Position identisch ist (Schema 4). Im Vergleich zu den anderen in den γ -Stellungen markierten Homologen gewinnt bei $5a^+$ daher die Bildung von $C_7H_8^+$ (m/z 92) an Bedeutung auf Kosten der Bildung von $C_7H_6D_2^+$ (m/z 94). Übereinstimmend hiermit ist aus Abb. 6 ferner ersichtlich, daß nur bei $5a^+$ der Anteil der $C_7H_8^+$ -Ionen mit abnehmender Anregungsenergie (und damit längeren Lebensdauern der Moleküli-onen) zunimmt.

Dieser nur beim 1.5-Diphenylpentan **5** beobachtete, gekoppelte $H^{\text{ortho}}/H^{\gamma}/H^{\text{ortho}}$ -Austausch bestätigt die bei den anderen Homologen gefundene hohe γ -Spezifität der H-Übertragung zwischen Alkylkette und den aromatischen Kernen. Aus den Intensitätsverteilungen der markierten Analoga (Abb. 6) läßt sich abschätzen, daß bei geringen Elektronenenergien (11,5 eV) bei allen Homologen $\geq 80\%$ (4, 5, 6) bzw. $\geq 90\%$ (12, 15) der $C_7H_8^+$ -Ionen durch Umlagerung eines H-Atoms aus der (den) γ -Positionen der aliphatischen Kette entstehen.

Auch die metastabilen Moleküli-onen der in γ -Stellung markierten Homologen fragmentieren überwiegend unter Bildung von $C_7H_7D^+$ (m/z 93). In Tab. II sind die Intensitäten der $C_7(H,D)_8^+$ -Ionen (neben geringen Anteilen $C_7(H,D)_7^+$, s. Fußnote ***) aus den im zweiten feldfreien Raum nach $\bar{\tau} \sim 10^{-5}$ s zerfallenden Moleküli-onen **4a**, **5a** und **6a** wiedergegeben. Der Vergleich mit den Werten der schneller (noch in der Ionenquelle) zerfallenden Moleküli-onen ($\bar{\tau} \ll 10^{-6}$ s) zeigt zwar, daß die H/D-Austauschprozesse vor der Fragmentierung mit steigender Lebensdauer an Bedeutung gewinnen, daß aber

Tab. II.*** Intensitäten der $C_7(H,D)_X^+$ -Ionen aus den metastabilen Moleküli-onen der γ -markierten 1. ω -Diphenylalkane.

m/z	4	4a	5	5a	6	6a
91***	5.8	5.2 (5.4)	19.	10.1 (3.5)	9.6	6.1 (2.0)
92	94.2	9.4(10.7)	81.	18.2(23.)	90.4	10.0(12.0)
93	—	55.0(69.)	—	64.1(68.)	—	61.6(73.)
94	—	25.6(12.9)	—	7.7 (5.5)	—	20.0(11.0)
95	—	4.8 (1.8)	—	— (—)	—	2.3 (1.2)
96	—	0.2(—)	—	— (—)	—	— (—)

* Siehe Fußnote * zu Tab. I.

** Die Werte in Klammern geben die Intensitäten der in der Ionenquelle bei 11,5 eV entstehenden Ionen wieder (vgl. Abb. 6).

*** Bei dem Beitrag bei m/z 91 aus **4**, **5** und **6** handelt es sich vermutlich um stoßinduziert gebildete Ionen, deren Anteile bei **4a**, **5a** und **6a** teilweise nach m/z 92 verschoben werden. Diese Beiträge wachsen bei Messungen unter Bedingungen der Stoßaktivierungs-(CA)-Massenspektrometrie [15] stark an.

auch hier die H-Atome der ω -ständigen Methylengruppen nicht in größerem Umfang beteiligt sein können. Es sei bemerkt, daß auch bei den metastabilen Molekülonen **4a**, **5a** und **6a** keine statistischen Verteilungen zwischen den H- und D-Atomen eintritt. Dies ergibt die Gegenüberstellung der gemessenen $C_7(H,D)_8^{+\cdot}$ -Intensitäten mit „statistischen“ Intensitätsverteilungen, die für zahlreiche Austauschmodelle unter (stufenweiser) Einbeziehung der H(D)-Atome in den β -, δ - und ω -Positionen sowie allen aromatischen gebundenen H-Atomen berechnet wurden [16].

Diskussion

Die Massenspektren langkettiger 1. ω -Diphenylalkane liefern keine Hinweise auf die Existenz intern solvatisierter Molekülonen vor der Fragmentierung zu $C_7H_8^{+\cdot}$ und $C_7H_7^+$. Dies gilt nicht nur für die hochangeregten, kurzlebigen Species (70 eV-Massenspektren, $\bar{\tau} \ll 10^{-6}$ s), sondern auch für weniger stark angeregte (11,5 eV-Massenspektren, $\bar{\tau} \ll 10^{-6}$ s) sowie für die nur schwach angeregten, metastabilen Molekülonen ($\bar{\tau} \sim 10^{-5}$ s). Zwar gewinnen beim 1,4-Diphenylbutan (**4**) und allen höheren Homologen mit größeren Lebensdauern solche Fragmentierungsreaktionen stark an Bedeutung, in deren Verlauf eine Vielzahl cyclischer Übergangszustände gebildet werden müssen; jedoch bedeutet dies lediglich, daß diese Fragmentierungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt relativ niedrige Aktivierungsenergien, aber sehr hohe (positive) Aktivierungsentropien erfordern [17]. Letztere sollten aber bei intern solvatisierten Molekülonen mit vorwiegend geknäuelten Konformationen weitaus kleiner sein als bei offenkettigen, flexiblen Konformeren und nur bei diesen in starkem Maße von der Länge der aliphatischen Kette abhängen. In der Tat weist bereits der Gang der Intensitäten der $(M-C_7H_7)^+$ - und der $(M-C_8H_8)^{+\cdot}$ -Ionen eher auf offenkettige als auf intern solvatisierte Vorläuferionen hin.

Die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse $[C_7H_8^{+\cdot}]/[C_7H_7^+]$ und $[C_7H_8^{+\cdot}]/\Sigma F_{60}$ in der Reihe höherer 1. ω -Diphenylalkane läßt ebenfalls keine Schlüsse auf die Existenz intern solvatisierter Molekülonen zu, da oberhalb $\omega = 3$ keine signifikanten Extremwerte auftreten. Analoge Verhältnisse haben Szwarz *et al.* [18] in der Reihe der 1. ω -Di-(α -naphthyl)-alkane beobachtet. Insgesamt ähnelt der Gang der Intensitätsverhältnisse mit ω den von Winnik *et al.* bei langkettigen Hydroxybenzoesäure-alkyl-

ethern [19] beobachteten Abhängigkeiten, deren Verlauf aufgrund statistischer Modellrechnungen auf das Vorliegen offenkettiger, flexibler Konformere zurückgeführt wurde [20].

Dennoch läßt sich – wie bei bereits in der Literatur diskutierten Systemen [19, 20] – auch in der Reihe der 1. ω -Diphenylalkane die Existenz intern solvatisierter Molekülonen anhand der Zusammenhänge zwischen Intensitätsverhältnissen und Kettenlänge nicht ohne weiteres ausschließen [21]. So könnte der in der vorliegenden Arbeit beobachtete deutliche Anstieg der Werte für $[C_7H_8^{+\cdot}]/\Sigma F_{60}$ im Bereich $5 \leq \omega \leq 12$ (Abb. 4 und 5) und die Konstanz bzw. der flache Abfall dieser Werte oberhalb $\omega \simeq 12$ als Folge einer Absättigung der intern solvatisierbaren Bereiche der Molekülonen interpretiert werden. Derartige Betrachtungen führen jedoch nach Winnik *et al.* [19] beim Vergleich verschiedener Systeme zu Widersprüchen hinsichtlich der relativen Größe von solvatisiertem Zentrum und solvatisierender Kette.

Keinesfalls dürfte der Anstieg des $C_7H_8^{+\cdot}$ -Anteils am Fragmentationsstrom oberhalb $\omega = 5$ auf das statistisch mit ω wachsende Angebot an verfügbaren H-Atomen zurückgeführt werden (bei anderen Systemen erscheint dies gerechtfertigt [22]), da der größte Teil der umgelagerten H-Atome von den γ -ständigen Methylengruppen stammt und diese Umlagerung zudem mit zunehmendem ω spezifischer wird. Darüber hinaus widerspricht dieser Deutung klar der allmähliche Rückgang des $C_7H_8^{+\cdot}$ -Anteils oberhalb $\omega \simeq 12$.

Gerade das langsame Absinken von $[C_7H_8^{+\cdot}]/\Sigma F_{60}$ sowie auch von $([C_{10}H_{13}^+] + [C_{10}H_{14}^{+\cdot}])/\Sigma F_{60}$ mit ω ist aber auch ein charakteristisches Merkmal der Fragmentierung der metastabilen Molekülonen der einfachen 1-Phenylalkane (Abb. 5). Daraus ist zu schließen, daß das Fragmentierungsverhalten der Molekülonen etwa des 1,12-Diphenyldodecans ($12^{+\cdot}$) und aller höherer Homologen dem der 1-Phenylalkane (beginnend etwa beim 1-Phenylhexan, s. Abb. 5) ähnelt, während sich bei allen niederen Homologen von $12^{+\cdot}$ Wechselwirkungen mit dem zweiten Phenylkern bemerkbar machen. Der Einfluß des Phenylkerns in ω -Stellung kann also durch Verlängerung der aliphatischen Kette um etwa sechs CH_2 -Glieder ausgeglichen werden. Seine Anwesenheit wirkt im Sinne von Morton und Beauchamp [23] vincoloselektiv – nicht nur bei den niederen Homologen (z. B. $3^{+\cdot}$ [4], $5^{+\cdot}$ und $6^{+\cdot}$), son-

dern auch bei den Homologen mit mittleren Kettenlängen (7⁺ bis 11⁺).

Diese Deutung der Abhängigkeit zwischen den Intensitätsverhältnissen und der Kettenlänge stimmt gut mit der Beobachtung überein, daß die H^γ-Übertragung vor der Fragmentierung zu C₇H₈⁺ bei den langkettigen Homologen 12⁺ und 15⁺ spezifischer ist als bei den niederen Homologen, z. B. 4⁺ und 6⁺ (s. Abb. 6). Tatsächlich reagieren also die Molekülonen der langkettigen 1. ω -Diphenylalkane auch hinsichtlich der unimolekularen Wasserstoffaustauschprozesse wie die Molekülonen einfacher 1-Phenylalkane [2, 3], d. h. ohne Teilnahme des ω -Phenylkerns an den Reaktionen der α -seitigen Phenylalkyl-Gruppierung. Dies spricht eindeutig gegen eine interne Solvatisierung der Molekülonen der langkettigen 1. ω -Diphenylalkane ($\omega \geq 12$).

Nach neueren Ergebnissen von Meot-Ner *et al.* [24] ist der Assoziationskomplex aus C₆H₆⁺ und C₆H₆ um 17 kcal mol⁻¹ (71 kJ mol⁻¹) stabiler als die beiden Edukte. Auch bei den Molekülonen der 1. ω -Diphenylalkane sollte daher eine (*quasi*-intermolekulare) Assoziation der beiden Phenylkerne aus energetischen Gründen stark begünstigt sein, und die lokalisierte Aktivierung der C ^{ω} -H-Bindungen um mindestens 10 kcal mol⁻¹ (42 kJ mol⁻¹) [6] sollte aufgrund der räumlichen Nähe der Molekülenenden voll zur Geltung kommen können. Da aber die H ^{ω} -Atome bei 4⁺ und allen höheren Homologen viel weniger am intramolekularen Wasserstoffaustausch beteiligt sind als die fester gebundenen H-Atome der γ -Positionen, folgt zwingend, daß auch die Molekülonen der niederen 1. ω -Diphenylalkane ($\omega < 12$) nicht intern solvatisiert, sondern als offenkettige, flexible Species vorliegen.

Für das Ausbleiben einer internen Solvatisierung könnte eine Tendenz der Molekülonen verantwortlich gemacht werden, eine konformativ günstige Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem C ^{γ} - und einem der C^{*ortho*}-Atome auszubilden. Nach Meyerson [25] würde eine derartige π -Bindung einerseits die Umlagerung eines H ^{γ} -Atoms stark erleichtern und gleichzeitig die Stabilisierung des ionisierten Phenylkerns durch weiter entfernte Teile der Molekülonen überflüssig werden lassen. Eine C^{*ortho*}...H ^{γ} ...C ^{γ} -Bindung sollte aber – auch in einem Radikalkation – nur eine relativ geringe Stabilisierung bewirken [26], die hinter dem Effekt einer lokalisierten Aktivierung der C ^{ω} -H-Bindungen und/oder einer Assoziation der beiden Phenylkerne deutlich zurückbleiben muß.

Es muß daher angenommen werden, daß die massenspektrometrische Fragmentierung der höheren 1. ω -Diphenylalkane weniger durch energetische als vielmehr durch *entropische* Faktoren bestimmt werden. Sie bewirken, daß die Molekülonen im zeitlichen Mittel in offenkettigen, flexiblen Konformationen vorliegen. Eine interne Solvatisierung tritt nicht ein.

Dies gilt jedoch – streng genommen – nur für die innerhalb der massenspektrometrischen Zeitskala ($< 10^{-5}$ s) fragmentierenden Molekülonen. Nicht auszuschließen ist, daß z. B. thermisch angeregte Molekülonen intern solvatisierte Species ausbilden. Ferner bleibt offen, ob die Anwesenheit von ladungslokalisierenden Heteroatomen an den aromatischen Ringen [19, 20, 27] die Tendenz zur internen Solvatisierung steigern könnte.

Experimenteller Teil

1. Massenspektrometrische Messungen

Die 70 eV- und Nieder-eV-Massenspektren wurden mit einem doppeltfokussierenden Gerät des Typs MAT 311 A, Varian MAT, Bremen, aufgenommen (Emission 300 μ A, Beschleunigungsspannung 3 kV, Ionenquellen-Temperatur ~ 250 °C). Die 1-Phenylalkane mit Ausnahme des 1-Phenyl-dodecans sowie die 1. ω -Diphenylalkane 3, 5, 6, 7 und 8 wurden durch den Hochtemperatureinlaß (HTE) eingegeben, dessen Temperatur (150–220 °C) so gewählt wurde, daß sich in der Ionenquelle ein konstanter Probedruck von nominell 1,2 bis 1,5 $\cdot 10^{-6}$ Torr einstellen konnte. Alle schwerer flüchtigen Verbindungen wurden an Kieselgel adsorbiert und durch den Direkteinlaß eingeführt. Die höherschmelzenden Homologen 4 und 14 bis 22 konnten ohne vorherige Adsorption eingelassen werden. Mit der Aufnahme der Spektren wurde frühestens etwa 15 min nach dem Einlaß der jeweiligen Probe begonnen. Insbesondere bei den festen 1. ω -Diphenylalkanen mußten durch sehr langsame Erhöhung der Proben-temperaturen Spuren flüchtiger Verunreinigungen entfernt werden.

Die Massenspektren aller Verbindungen wurden unter weitgehend konstanten Ionenquellen-Bedingungen (in mehreren, ununterbrochenen Meßserien) aufgenommen. Dabei zeigte sich eine schon früher beim 1,3-Diphenylpropan [3, 28] sowie beim 2-Benzylindan [28] beobachtete starke Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse [C₇H₈⁺]/[C₇H₇⁺], [C₇H₇⁺]/[M⁺] und [C₇H₈⁺]/[M⁺] von den Fokussierungsbedingungen der Ionenquelle. Den weitaus größten Einfluß übt die Potentialdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Pusher (Repeller) aus [28], die deshalb für alle Messungen auf ± 0 V eingestellt wurde.

Trotz weitgehend konstanter Quellenbedingungen konnten in der Reihe der 1.ω-Diphenylalkane die Verhältnisse $[C_7H_7^{+}]/[M^{+}]$ und $[C_7H_8^{+}]/[M^{+}]$ nicht befriedigend reproduziert werden (maximal Schwankungen bis $\pm 35\%$ bei Benutzung des HTE). Die Verhältnisse $[C_7H_8^{+}]/[C_7H_7^{+}]$ (Abb. 3) sowie $[C_7H_8^{+}]/\Sigma F_{60}$ und $[C_7H_7^{+}]/\Sigma F_{60}$ (Abb. 4) sind dagegen gut reproduzierbar ($\pm 10\%$). Sie sind Mittelwerte aus mindestens drei aufeinander folgenden Aufnahmen, wobei größere Teile der Intensitätskurven einmal oder mehrfach reproduziert wurden (s. o.).

Die Spektren der metastabilen Molekülionen (Werte der Abb. 5) wurden mit dem MAT 311 A durch magnetische Selektion der langlebigen Molekülionen und Analyse der im anschließenden 2. feldfreien Raum unimolekular entstehenden Tochterionen (Scan des elektrostatischen Sektorfeldes, „DADI“-Methode oder „MIKE“-Spektrometrie [12]) gemessen. Die in Abb. 2 wiedergegebenen DADI-Spektren sowie die $C_7(H,D)_x^{+}$ -Teilspektren der metastabilen Molekülionen von 4a, 5a und 6a und 4, 5 und 6 (Tab. II) wurden in ähnlicher Weise, aber mit höherer Auflösung, mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer ZAB-2 F, Vacuum Generators, Manchester, aufgenommen (Elektronenenergie 70 eV, Trap Current 200 μ A, Beschleunigungsspannung 8 kV, Ionenquellentemperatur $\sim 220^\circ C$, Septum-Einlaß $220^\circ C$).

Die Elektronenenergie-Skala (Abb. 6) wurde gegen CH_3I (Ionisierungsenergie 9,50 eV [29]) geeicht.

2. Präparative Darstellungen

Der größte Teil der 1.ω-Diphenylalkane wurde durch Cu^I -katalysierte Kopplung von ω'-Phenyl-

alkylmagnesiumbromiden mit 1.ω''-Alkandiol-bis-p-toluolsulfonaten in Anlehnung an die von Fouquet und Schlosser beschriebene Arbeitsweise dargestellt [30]. In ähnlicher Weise (aber mit bei weitem nicht so guten Ausbeuten) wurden die Homologen 7, 14, 16 und 18 unter Verwendung der entsprechenden 1.ω''-Dibromalkane erhalten (s. auch l.c. [31]). Zur Synthese der niederen 1.ω-Diphenylalkane (4, 5 und 6) wurden in gleicher Weise monofunktionelle Komponenten eingesetzt, und in speziellen Fällen wurden auch andere Methoden benutzt. – Zur Darstellung der in γ- und (ω-2)-Stellung deuterierten Analoga 4a bis 15a wurden in üblicher Weise die entsprechenden in 1-Stellung dideuterierten ω'-Phenyl-1-bromalkane (ω' = 2, 3) hergestellt. 4a und 6a entstanden durch oxidative Kopplung der entsprechenden Grignard-Verbindungen mit AgBr [32]. 5a, 12a und 15a wurden wie die undeuterierten Analoga durch Kopplung mit den entsprechenden p-Toluolsulfonaten erhalten. 5b wurde durch sauren H/D-Austausch an 1.5-Diphenyl-3-pentanon und nachfolgende stufenweise Reduktion mit $LiAlH_4$ dargestellt.

In Tab. III sind einige Daten der 1.ω-Diphenylalkane 4 bis 22 zusammengefaßt.

1.4-Diphenylbutan (4) und 1.4-Diphenyl-[2.2.3.3-D₄]butan (4a)

4 wurde durch Hydrierung von 1.4-Diphenyl-1.3-butadien über Adams-Katalysator in Eisessig [33] und nach der folgenden, auch für 4a benutzten Vorschrift (in Anlehnung an l.c. [32]) dargestellt: Eine etwa 2,0 M, unter N_2 filtrierte Grignard-Lösung aus 9,85 g (53 mmol) 1-Brom-2-phenylethan und 1,29 g (53 mmol) Mg in Diethylether wird unter lebhaftem Rühren zu einer mit Eis/Kochsalz-

Tab. III. Analysendaten der Verbindungen 4–22.

Darstellungsweg*	Ausbeute [%]	Schmp./Sdp. [°C]/[°C/Torr]	Lit.**	gefunden:		berechnet:	
				C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
4 Kat. Hydr.; AgBr	80; 57	51,5– 52	52 – 53	91,45	8,55	91,37	8,63
5 C_3 -Br + C_2 -OTs; Red.	71; (s. u.)	144 –146 _{0,1}	196 –200 ₂₅	91,16	8,84	91,01	8,99
6 C_3 -Br + C_3 -OTs; AgBr	86; 77	144 –145 _{0,1}	154 –155 ₁	90,65	9,35	90,70	9,30
7 2 C_2 -Br + C_3 -Br ₂	~ 15	~ 130 0,03	133 –135 _{0,01} ***	90,46	9,54	90,42	9,58
8 Kat. Hydr.	quant.	8 – 9	—	90,23	9,77	90,16	9,84
9 2 C_2 -Br + C_5 -(OTs) ₂	64	-3 – -2	—	90,13	9,87	89,94	10,06
		157 –158 _{0,05}	—				
10 2 C_2 -Br + C_6 -(OTs) ₂	> 95	18	17,5	89,95	10,05	89,73	10,27
11 2 C_3 -Br + C_5 -(OTs) ₂	68	11	—	89,74	10,26	89,54	10,46
		176 –178 _{0,01}	—				
12 2 C_3 -Br + C_6 -(OTs) ₂	> 90	29 – 30	—	89,73	10,27	89,37	10,63
13 2 C_2 -Br + C_9 -(OTs) ₂	> 80	22,5– 23	—	89,28	10,72	89,22	10,78
14 2 C_2 -Br + C_{10} -Br ₂	~ 40	37,5– 38	39,5	89,06	10,94	89,07	10,93
15 2 C_3 -Br + C_9 -(OTs) ₂	> 80	32 – 32,5	—	88,70	11,30	88,94	11,06
16 2 C_2 -Br + C_{12} -Br ₂	~ 40	45 – 45,5	—	88,71	11,29	88,82	11,18
18 2 C_3 -Br + C_{12} -Br ₂	~ 40	51,5– 52	61****	88,77	11,23	88,60	11,40
20 2 C_2 -Br + C_{16} -(OTs) ₂	> 80	59 – 59,5	~ 57	88,06	11,94	88,41	11,59
22 2 C_3 -Br + C_{16} -(OTs) ₂	> 80	63,5– 64	—	88,08	11,92	88,24	11,76

* Siehe Text; C_x symbolisiert die Länge der aliphatischen Kette; ** l.c. [37a]; *** l.c. [37b]; **** Aus Essigsäure.

Mischung gekühlten Suspension von 9,4 g (50 mmol) frisch hergestellten, trockenen AgBr in 15 ml wasserfreiem Ether getropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird unter -5°C gehalten. Nach Ende der stark exothermen Reaktion wird noch 30 min bei 0°C gerührt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird mit verd. HCl versetzt, die etherische Schicht abgetrennt und mit NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen. Nach Trocknung (MgSO_4) und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal aus Ethanol/Ether umkristallisiert. – Zur Darstellung von **4a** wurde Phenyllessigsäuremethylester mit LiAlD_4 in der üblichen Weise reduziert (91%) und der entstandene Alkohol mit PBr_3 analog zu einer Vorschrift von Rupe *et al.* [34] zum 1-Brom-2-phenyl-[1.1- D_2]ethan umgesetzt (86%). D-Gehalt von **4a** (MS): 96,9% D_4 , 2,9% D_3 , 0,2% D_2 ($\cong 99,3\%$).

*1.5-Diphenylpentan (5),
1.5-Diphenyl-[3.3- D_2]pentan (5a) und
1.5-Diphenyl-[2.2.4.4- D_4]pentan (5b)*

2-Phenylethanol wurde in der üblichen Weise [35] in das *p*-Toluolsulfonat überführt (79%, Schmp. $39\text{--}40^{\circ}\text{C}$) und dies im Molverhältnis 1:1,4 entsprechend der unten angegebenen allgemeinen Vorschrift mit 3-Phenylpropylmagnesiumbromid bzw. 3-Phenyl-[1.1- D_2]propylmagnesiumbromid (aus 3-Phenylpropionsäure, vgl. Darstellung von **4a**) und 0,5% Li_2CuCl_4 in Ether/THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt zweimal über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert. Die Endprodukte **5** und **5a** enthielten laut MS noch $\sim 2\%$ **4** und $\sim 1\%$ **6** (bzw. **6a**). – D-Gehalt von **5a** (MS): 97,8% D_2 , 1,9% D_1 , 0,3% D_3 ($\cong 99,0\%$).

Zur Darstellung von **5b** wurde 1.5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on in üblicher Weise [36] zum 1.5-Diphenyl-3-pentanon hydriert (Absorption 1,05 Äquiv. H_2). 8,0 g (34 mmol) rohes Keton wurden mit 9 g 7-proz. DCl in D_2O in einem gut verschlossenen Kolben bei 90°C Innentemperatur ~ 48 h lebhaft gerührt. Nach Extraktion mit Ether, Trocknung (MgSO_4) und Abziehen des Lösungsmittels wurde die Prozedur einmal wiederholt und das erhaltene Öl ohne Reinigung mit 0,4 g (10 mmol) LiAlH_4 in Ether reduziert. Man erhielt nach Umkristallisieren aus Petrolether (50/70) 6,1 g (73% bezogen auf D_0 -Keton) 1.5-Diphenyl-[2.2.4.4]-pentan-3-ol, Schmp. $46\text{--}47^{\circ}\text{C}$. 5,5 g (23 mmol) Alkohol wurden in üblicher Weise (s. z. B. l. c. [4]) zum entsprechenden *p*-Toluolsulfonat umgesetzt (60%, Schmp. $37\text{--}38^{\circ}\text{C}$ /Ethanol) und dies (5,0 g, 13 mmol) mit 1,5 g (35 mmol) LiAlH_4 zu **5b** reduziert (1,8 g, 63%). D-Gehalt (MS): 0,9% D_5 ; 88,8% D_4 ; 8,8% D_3 ; 1,6% D_2 ($\cong 97,3\%$).

*1.6-Diphenylhexan (6) und
1.6-Diphenyl-[3.3.4.4- D_4]hexan (6a)*

6 und **6a** wurden in der für **4** und **4a** beschriebenen Weise aus 1-Brom-3-phenylpropan bzw.

1-Brom-3-phenyl-[1.1- D_2]propan (s. o.) dargestellt. **6** wurde auch nach der unten angegebenen allgemeinen Vorschrift durch Umsetzung von 3-Phenylprop-1-yl-*p*-toluolsulfonat (dargestellt nach [35], 75%, Schmp. 25°C /Ethanol) und 3-Phenylmagnesiumbromid erhalten. – D-Gehalt von **6a** (MS): 94,9% D_4 ; 3,6% D_3 ; 1,4% D_2 ($\cong 98,3\%$).

1.7-Diphenylheptan (7)

Die Darstellung dieses Homologen bereitet Schwierigkeiten, wenn man von Phenyl- oder Benzylmagnesiumhalogeniden ausgeht und sie unter Cu^1 -Katalyse mit den entsprechenden Bis-*p*-toluolsulfonaten umgesetzt. – 1,3-Dibrompropan wurde mit 2-Phenylethylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1:2,5 unter Zugabe von 2% Li_2CuCl_4 umgesetzt (s. Vorschrift für **14**, **16** und **18**, unten). Auch nach zweifacher Fraktionierung enthielt die höchst-siedende Fraktion (Sdp. $127\text{--}130^{\circ}\text{C}/0,03$ Torr) noch $\sim 10\%$ **4** (MS). Nach Übergehen eines großen Teils dieses Gemisches in einer dritten Fraktionierung konnte als Sumpf fast reines **7** (mit $< 2\%$ **4**) erhalten werden.

1.8-Diphenyloctan (8)

8 wurde durch Hydrierung von 1,8 g (6,6 mmol) 1.8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen bei RT in 90 ml Eisessig an 1,0 g Pd/C (10%) [33] in quantitativer Ausbeute erhalten (Absorption 1,15 Äquiv. H_2 in 75 min). Das Produkt enthielt laut MS keinerlei Spuren unter- oder überhydrierter Kohlenwasserstoffe.

*1.9-Diphenylnonan (9),
1.10-Diphenyldecan (10),
1.11-Diphenylundecan (11),
1.12-Diphenyldodecan (12),
1.13-Diphenyltridecan (13),
1.15-Diphenylpentadecan (15),
1.20-Diphenyleicosan (20) und
1.22-Diphenyldocosan (22) sowie
1.12-Diphenyl-[3.3.10.10- D_4]dodecan (12a) und
1.15-Diphenyl-[3.3.13.13- D_4]pentadecan (15a)*

*Allgemeine Vorschrift bei Verwendung von 1. ω' -Alkandiol-bis-*p*-toluolsulfonaten:* In einem Zweihalskolben wurden im N_2 -Gegenstrom 52 ml einer $\sim 1,6$ (nominell 2) M etherischen Vorratslösung des betreffenden ω' -Phenylalkylmagnesiumbromids ($\omega' = 2,3$; ~ 83 mmol) vorgelegt und mit 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran verdünnt. Unter Rühren wurde auf -15°C gekühlt und 3 ml einer 0,1 M Vorratslösung Li_2CuCl_4 in wasserfreiem THF (aus entwässertem CuCl_2 und trockenem LiCl) hinzugegeben. In vielen Fällen kristallisierte ein Teil des metallorganischen Komplexes aus. Unter fortwährendem N_2 -Strom wurden dann innerhalb ~ 10 min in kleinen Portionen 30 mmol des entsprechenden 1. ω' -Alkandiol-bis-*p*-toluolsulfonats eingetragen. (Nach [35] wurden in 70–90-proz. Ausbeute und

Umkristallisieren aus Methanol oder Ethanol erhalten:

1.5-Pentandiol-bis-*p*-toluolsulfonat,
Schmp. 77–82 °C,

1.6-Hexandiol-bis-*p*-toluolsulfonat,
Schmp. 72–75 °C,

1.9-Nonandiol-bis-*p*-toluolsulfonat,
Schmp. 83–86 °C und

1.16-Hexadecandiol-bis-*p*-toluolsulfonat,
Schmp. 84–85 °C.)

Der verschlossene Ansatz wurde insgesamt ~15 h im auftauenden Kühlbad und dann bei RT gerührt und mit 2 N H₂SO₄ hydrolysiert. Es wurde von der u. U. ausgefallenen *p*-Toluolsulfonsäure abgetrennt und mehrmals mit H₂SO₄ gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die höheren 1.ω-Diphenylalkane wurden zweimal aus Ethanol/Ether (~10/1) umkristallisiert; 9, 10 und 11

wurden zuvor destillativ gereinigt. – D-Gehalt von 12a und 15a (MS): 96,5% D₄, 3,2% D₃, 0,3% D₂ (≅ 99,0%), bzw. 96,5% D₄, 3,1% D₃, 0,4% D₂ (≅ 99,0%).

1.14-Diphenyltetradecan (14), 1.16-Diphenylhexadecan (16) und 1.18-Diphenyloctadecan (18) sowie 7 (in Anlehnung an l. c. [31]): Es wurde ähnlich zu der vorstehenden allgemeinen Vorschrift verfahren; das Li₂CuCl₄ wurde jedoch in doppelter Konzentration eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde lediglich auf 0–5 °C gekühlt.

Die vorliegende Arbeit wurde aus dem Forschungsprojekt 2163 der Universität Bielefeld gefördert. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Untersuchungen und Fr. I. Budde für die Aufnahme der Massenspektren der 1-Phenylalkane.

- [1] a) H. M. Grubb und S. Meyerson, in F. W. McLafferty (Herausg.): *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Kap. 10, Academic Press, New York 1963, und dort zitierte Originalliteratur. – Weitere Zusammenfassungen:
b) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco 1967;
c) J. T. Bursey, M. M. Bursey und D. G. I. Kingston, *Chem. Rev.* **73**, 191 (1973).
- [2] D. A. Lightner, G. B. Quistad und E. Irwin, *Appl. Spectrosc.* **25**, 253 (1971).
- [3] a) F. Borchers, K. Levsen, C. Wesdemiotis und H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **28**, 203 (1978);
b) C. Wesdemiotis, H. Schwarz, F. Borchers, H. Heimbach und K. Levsen, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1150 (1978). – Wir danken den Autoren für die Zusendung der Manuskripte vor ihrer Veröffentlichung.
- [4] D. Kuck und H.-F. Grützmaker, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 90 (1978).
- [5] D. Kuck und H.-F. Grützmaker, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 81 (1978).
- [6] S. Meyerson und L. C. Leitch, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2244 (1971).
- [7] a) P. Bommer und K. Biemann, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 481 (1965);
b) Siehe auch l. c. [1c], S. 179, und dort zitierte Originalliteratur.
- [8] W. Vetter, E. Logemann und G. Schill, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 351 (1977).
- [9] Die Intensitätsverhältnisse [C₇H₈⁺]/[C₇H₇⁺] und [C₇H₈⁺]/[M⁺] in den 70 eV-Massenspektren der 1-Phenylalkane und der 1.ω-Diphenylalkane hängen in großem Maße von den Bedingungen in der Ionenquelle ab (s. Experimenteller Teil).
- [10] Der Bildung der Ionen C₁₀H₁₃⁺ (d) aus 5⁺ sowie C₁₁H₁₅⁺ (d', ω = 6) und C₁₀H₁₄⁺ (e) aus 6⁺ ist bereits in der Ionenquelle (τ ≪ 10⁻⁶ s) ein deutlicher Wasserstoffaustausch zwischen den γ-Positionen der aliphatischen Kette und den aromatischen Ringen vorgelagert (s. l. c. [28]). Die Ionen der Reihen C_{10+x}H_{13+2x}⁺ und C_{11+x}H_{14+2x}⁺ bilden sich auch, wenn auch in geringerem Umfang, aus den metastabilen Molekülonen höherer 1-Phenylalkane (s. l. c. [28]).
- [11] In der von Grubb und Meyerson [1a] gewählten Auftragung gegen 1/(ω-1) erhält man in der Reihe der 1.ω-Diphenylalkane für 9 ≤ ω ≤ 22 einen linearen Anstieg von [C₇H₈⁺]/[C₇H₇⁺], der zu der für die 1-Phenylalkane gefundenen Geraden (5 ≤ ω ≤ 12) nahezu parallel verläuft [28].
- [12] Für eine Übersicht zur DADI-Methode s. U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975).
- [13] a) Ionisierungsenergien I(M) und Auftrettsenergien A[F⁺]_M bei 4 und 8, gemessen gegen I(Benzol) = 9,50 eV [29]: I(4) = 8,85 eV, A[C₇H₇⁺]₄ = 12,3 eV, A[C₇H₈⁺]₄ = 10,4 eV; I(8) = 8,75 eV, A[C₇H₇⁺]₈ = 12,4 eV, A[C₇H₈⁺]₈ = 10,5 eV; (Reproduzierbarkeit ± 0,1 eV).
b) Aus 3 bildet sich C₇H₈⁺ signifikant leichter: I(3) = 8,79 eV, A[C₇H₇⁺]₃ = 11,6 eV, A[C₇H₈⁺]₃ = 10,0 eV [13c, 5]. Die Differenz A[C₇H₈⁺]₄ - A[C₇H₈⁺]₃ entspricht damit in etwa dem Effekt der lokalisierten Aktivierung der C^ω-H- im Vergleich zu den C^γ-H-Bindungen der höheren 1.ω-Diphenylalkane (~10 kcal mol⁻¹ [6]);
c) D. Kuck und H.-F. Grützmaker, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 86 (1979).
- [14] Auch bei den in der γ-Stellung dideutierten 1-Phenylalkanen [2, 3b] kann ein Teil der ¹²C₇H₈⁺-Ionen (m/z 92,0624) durch Übertragung eines H-Atoms aus der γ-Position erfolgen, wenn zuvor ein D^γ/H^{ortho} mit anschließendem D^{ortho}/H^δ-Austausch abläuft (vgl. Hochoflösungsexperiment in l. c. [3b]). Dies gilt jedoch mit Sicherheit nur für den langlebigen Teil der instabilen Molekülonen.
- [15] Für Übersichten zur CA-Massenspektrometrie s. z. B.
a) K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976);

- b) K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [16] Als Beispiel seien die „statistischen“ Intensitätsverteilungen für $4a^+$ wiedergegeben:
 a) H^{ν}/H^{ω} -Austausch [93] = [94] = 50,0%;
 b) $H^{\nu}/H^{\omega}/H^{\alpha}$ -Austausch
 [92]:[93]:[94]:[95]:[96] =
 8,0:34,7:41,3:14,7:1,3%;
 c) $H^{\nu}/H^{\omega}/H^{\beta}$ -Austausch \rightarrow
 4,9:32,4:44,0:17,6:1,2%;
 d) Scrambling aller H(D)-Atome \rightarrow
 6,9:31,4:41,2:18,3:2,3%.
- [17] Nach der Quasi-Gleichgewichts-Theorie der Massenspektren (s. z.B. l.c. [15b]) drückt sich eine hohe Aktivierungsentropie in einem niedrigen Frequenzfaktor ν aus, der der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ direkt proportional ist.
- [18] P. Caluwe, K. Shimada und M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1433 (1973).
- [19] M. A. Winnik, C. K. Lee und P. T. Y. Kwong, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2901 (1974).
- [20] M. A. Winnik, D. Saunders, G. Jackowski und R. E. Trueman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7510 (1974).
- [21] Zur Frage der Knäuelung neutraler Spezies in der Gasphase s. E. F. Meyer und K. S. Stec, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5451 (1971) und l.c. [6].
- [22] A. Raal, G. Stallberg und E. Stenhagen, *Chem. Scr.* **3**, 125 (1973).
- [23] T. M. Morton und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2355 (1975).
- [24] M. Meot-Ner, P. Hamlet, E. P. Hunter und F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5466 (1978).
- [25] a) S. Meyerson, Privatmitteilung;
 b) Die Existenz einer π - oder σ -artigen Wasserstoffbrückenbindung wurde bei der Eliminierung von C_6H_6 aus den Radikalkationen des Phenyl-(2-tolyl)-methans postuliert: S. Meyerson, H. Drews und E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4964 (1964).
- [26] Die hypothetischen Zwischenprodukte des Typs Z^{+} (vgl. Schema 1), die aus den Molekülionen höherer 1. ω -Diphenylalkane nicht durch H^{ω} , sondern durch H^{ν} -Wanderung entstehen könnten (sekundäre Radikale), sollten um etwa 16 kcal mol⁻¹ (67 kJ mol⁻¹) instabiler sein als die Molekülionen selbst (s. l.c. [5]). Es ist daher schwer vorstellbar, daß eine C...H...Cortho-Wasserstoffbrückenbindung die Molekülionen stabilisieren könnte.
- a) S. Meyerson, I. Puskas und E. K. Fields, *Chem. Ind. (London)* **1968**, 1845;
 b) J. Cable und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3905 (1971);
- [27] c) S. Meyerson, I. Puskas und E. K. Fields, in A. R. West (Herausg.): *Advances in Mass Spectrometry*, Bd. 6, S. 17, Applied Science Publishers, Barking 1974;
 d) S. Meyerson, I. Puskas und E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6056 (1973).
- [28] D. Kuck, Dissertation, Bielefeld 1976.
- [29] H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner und J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, Suppl. No. 1 (1977).
- [30] a) G. Fouquet und M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 50 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 82 (1974);
 b) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 751 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 701 (1974).
- [31] a) T. Tamura und J. Kochi, *Synthesis* 303 (1971);
 b) L. Friedman und A. Shani, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7101 (1974).
- [32] F. Asinger und H. H. Vogel, in E. Müller (Herausgeber) *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. V/1a, Thieme, Stuttgart 1970, S. 370ff.
- [33] R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* **11**, 123 (1928).
- [34] H. Rupe und F. van Walsaven, *Helv. Chim. Acta* **13**, 361 (1930).
- [35] F. Muth, in E. Müller (Herausg.): *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. IX, Thieme, Stuttgart 1955, S. 667.
- [36] R. Adams, J. W. Kern und R. L. Shriner, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, 101 (1941).
- [37] a) Beilstein, Syst.-Nr. 479;
 b) D. D. Newkirk, G. L. Gleicher und V. R. Koch, *Tetrahedron* **28**, 449 (1972).