

DARSTELLUNG, NMR- UND IR-SPEKTREN VON 2,3-DIBROM- UND 2-JOD-3-CHLOR- 1,3-DIPHENYLPROPANONEN-(1)

F. G. WEBER

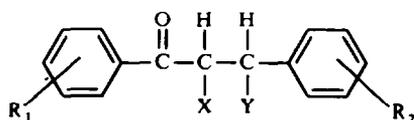
Forschungsabteilung Bioaktive Verbindungen der Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received in Germany 29 April 1969; Received in the UK for publication 8 May 1969)

Zusammenfassung—Durch Reaktion von JCl mit Chalkonen werden 2-Jod-3-chlor-1,3-diphenylpropanone-(1) (II) erhalten, die durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als *erythro*-Isomere ausgewiesen werden. Die IR-Spektren der II werden mit denen der 2,3-Dibromverbindungen (I) im Bereich $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ und im Bereich der CO-Frequenz verglichen.

Abstract—Reaction of JCl with chalcones yielded 2-iodo-3-chloro-1,3-diphenylpropanones-(1) (II), which were identified by their $^1\text{H-NMR}$ spectra as *erythro* isomers. The IR spectra of the II were compared with the IR spectra of the 2,3-dibromo compounds (I) in the range of $400\text{ to }700\text{ cm}^{-1}$ and in the carbonyl frequency region.

DIE bei der Reaktion von Chalkonen mit Brom entstehenden 2,3-Dibrom-1,3-diphenylpropanone-(1) (Chalkondibromide, I) sind seit langem in grosser Zahl bekannt. Über Umsetzungen von Chalkonen mit Cl_2 , BrCl , JCl und JBr und die dabei entstehenden Verbindungen ist bisher nur vereinzelt berichtet worden.¹⁻⁴ Wir haben deshalb in Fortführung früherer Arbeiten⁵ die Reaktion einer Reihe substituierter Chalkone mit JCl untersucht, bei der 2-Jod-3-chlor-1,3-diphenylpropanone-(1) II anfallen.



I: X = Y = Br II: X = J, Y = Cl

R_1 und R_2 siehe Tabellen 1 und 2

Bei den I ist bereits eine dem 2-Halogen gegenüber leichtere nucleophile Substituierbarkeit des 3-Halogens festgestellt worden,⁶ die durch geeignete Substitution im 3-Phenylkern verstärkt werden kann.⁷⁻⁹

Im Gegensatz zu den I sind die II lichtempfindlich und thermisch meist wenig stabil. Selbst in unpolaren, inerten Lösungsmitteln wie Benzol und CHCl_3 treten bei den II unter thermischer Belastung in der Regel Zersetzungen auf. Diese weitere Stabilitätsverminderung dürfte in dem nach Wiebenga *et al.*¹⁰ für vicinale gemischte Dihalogenide zu erwartenden leichten nucleofugen Austritt des kleineren Halogens, das bei den II sich zudem in 3-Stellung befindet, und dem nachfolgenden Austritt des zweiten Halogens ihre Ursache haben.

Eine weitere Verringerung der Stabilität der II tritt ein, wenn ein starker +M-Substituent am 3-Phenylkern die Abspaltungstendenz des 3-ständigen Chlors zusätzlich erhöht. Das führt so weit, dass kristallines Iii nur wenige Tage unzersetzt haltbar ist. Ersatz der *p*-OCH₃-Gruppe durch eine *p*-NO₂-Gruppe bewirkt dagegen, dass Iik sich als bemerkenswert stabil erweist.

Bei einigen in beiden Phenylkernen substituierten Chalkonen gelang es uns bis jetzt noch nicht, die entsprechenden II zu erhalten. Am augenfälligsten ist das Verhalten des 4,4'-Dimethoxychalkons, das mit JCl sowohl in Eisessig wie auch in CHCl₃ in rascher Reaktion ein braunes, kristallines Produkt IIm bildet. IIm ist in Benzol zwar löslich, kann daraus aber nicht wie die übrigen II wieder mit Petroläther gefällt werden. Dafür tritt in Benzol bzw. Benzol-Petroläther die rotviolette Farbe des freien JCl auf. Da 4,4'-Dimethoxychalkon auch mit HBr, HClO₄ etc. feste, intensiv gefärbte Komplexe bildet,^{11, 12} scheint es sich bei IIm offenbar um einen Charge-Transfer-Komplex zu handeln. Dafür sprechen auch die Bruttozusammensetzung C₁₇H₁₆O₃ · 0.73JCl eines 3 Tage alten trockenen Produktes sowie die Tatsache, dass durch Kochen von IIm mit 50%igem wässrigem Aceton wieder das 4,4'-Dimethoxychalkon in 54 %iger Ausbeute erhalten werden konnte. Im UV-Spektrum von IIm tritt neben der Hauptabsorption $\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$ ($1g \ \epsilon = 4.37$) ein zweites Absorptionsmaximum $\lambda_{\max} = 506 \text{ nm}$ ($1g \ \epsilon = 2.75$) auf. 4,4'-Dimethoxychalkon besitzt in diesem Bereich kein weiteres Maximum.

Das zum Vergleich aufgenommene Spektrum des aus 4,4'-Dimethoxychalkon ($\lambda_{\max} = 339.8 \text{ nm}$, $1g \ \epsilon = 4.45$) nach Pfeiffer und Segall¹² dargestellten 4,4'-Dimethoxychalkonperchlorates zeigt neben dem Maximum des Chalkons ($\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$, $1g \ \epsilon = 4.28$) eine weitere Absorption bei $\lambda_{\max} = 463 \text{ nm}$ ($1g \ \epsilon = 2.06$), dessen Lage mit den Absorptionsmaxima der Acetophenon-Jod-Komplexe von 470 nm nach Foster und Goldstein¹³ für Carbonyl-Sauerstoff als Donor übereinstimmt.

Die experimentellen Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst.

Spektroskopische Untersuchungen

Um die von uns angenommenen Strukturen der II zu beweisen, wurden die ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen sowie einiger I aufgenommen. Darüber hinaus erschien es uns interessant, die IR-Spektren der II mit denen der entsprechenden I zu vergleichen. Soweit trotz teilweise schlechter Löslichkeit die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren möglich war, sprechen die daraus entnommenen Daten für die angegebene Struktur.

Die beiden Protonen an den C-Atomen 2 und 3 lassen sich durch einen typischen AB-Teil nachweisen, dessen Schwerpunkt bei den I zwischen 4.2 und 4.3 ppm und zwischen 4.1 und 4.4 ppm (τ -Skala) bei den II liegt. Lediglich die sich von 2-Chlorchalkonen ableitenden I und II zeigen AB-Teile, deren Schwerpunkte zwischen 3.8 und 4.0 ppm bei etwas tieferem Feld liegen. Entsprechend *J*/ δ -Verhältnissen zwischen 0.71 (II) und 1.67 (Iik) liegen die intensiven Mittelbanden 2 und 3 der AB-Teile dicht beisammen, während die äusseren Signale 1 und 4 klein bleiben und im Falle von Iii im Rauschpegel nicht zu identifizieren sind. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die AB-Teile der NMR-Spektren von Iia und Iik.

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen $J_{2,3} = 11 \text{ Hz}$ weisen aus, dass alle untersuchten I und II in der *erythro*-Form vorliegen. Reichel und Weber⁵ hatten bereits früher durch Vergleich mit der $J_{2,3} = 12 \text{ Hz}$ des *erythro*-

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IN DEN $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ UND $\text{IR-CARBONYLFREQUENZEN VON 2,3-DIBROM-1,3-DIPHENYLPROPANONEN-(1)}$

				$\tau_{2\text{H}}$	$\tau_{3\text{H}}$	$J_{2,3}$	$\nu_{\text{C=O}}$
				[ppm]	[ppm]	[Hz]	$[\text{cm}^{-1}]$
Nr.	R_1	R_2	Lösungs- mittel				
Ia	H	H	CDCl_3	4.10	4.30	12	1680
Ib	4-Br	H	—	—	—	—	1689
Ic	4-Cl	H	CDCl_3	4.19	4.33	11	1690
Id*	4- CH_3	H	CHCl_3	4.12	4.30	11	1684
Ie	4- OCH_3	H	—	—	—	—	1672
If	4- NO_2	H	—	—	—	—	1695
Ig	H	2-Cl	CHCl_3	3.70	3.89	11	1682
Ih	H	4-Cl	CDCl_3	4.14	4.29	10	1682
Ii	H	4- OCH_3	—	—	—	—	1686
Ik	H	4- NO_2	—	—	—	—	1683
Il	4-Br	2-Cl	CHCl_3	3.75	4.01	11	1688
Im	4- OCH_3	4- OCH_3	—	—	—	—	1678
In	4- NO_2	4-Cl	CHCl_3	4.20	4.35	11	1696

* $\tau_{\text{CH}_3} = 7.54$ ppm.

 TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IN DEN $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ UND $\text{IR-CARBONYLFREQUENZEN VON 2-JOD-3-CHLOR-1,3-DIPHENYLPROPANONEN-(1)}$

				$\tau_{2\text{H}}$	$\tau_{3\text{H}}$	$J_{2,3}$	$\nu_{\text{C=O}}$
				[ppm]	[ppm]	[Hz]	$[\text{cm}^{-1}]$
Nr	R_1	R_2	Lösungs- mittel				
IIa	H	H	CDCl_3	4.05	4.27	11	1671
IIb	4-Br	H	CHCl_3	4.28	4.44	10.7	1682
IIc	4-Cl	H	CDCl_3	4.16	4.32	11	1683
IId ^a	4- CH_3	H	CHCl_3	4.07	4.27	11	1680
IIe ^a	4- OCH_3	H	CHCl_3	4.30	4.47	11.2	1663
IIf	4- NO_2	H	—	—	—	—	1688
IIg	H	2-Cl	CDCl_3	3.85	4.06	11	1672
IIh	H	4-Cl	CHCl_3	4.25	4.42	11	1678
IIi ^a	H	4- OCH_3	CHCl_3	4.06 ^b	4.18 ^b	—	1679
IIk	H	4- NO_2	CHCl_3	4.21	4.32	11	1676
III	4-Br	2-Cl	—	—	—	—	1678
IIIm	4- OCH_3	4- OCH_3	—	—	—	—	—
IIIn	4- NO_2	4-Cl	CHCl_3	4.16	4.32	11	1682

^a IId: $\tau_{\text{CH}_3} = 7.54$ ppm; IIe: $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.21$ ppm; IIi: $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.12$ ppm.

^b Banden 2 und 3 des AB-Teiles.

Chalkondibromids²¹ (Ia) gezeigt, dass eine Kopplungskonstante der Grössenordnung 10–12 Hz in den Verbindungsklassen I und II für die *erythro*-Konfiguration charakteristisch ist. Man kann also durchaus annehmen, dass auch die übrigen I und II, deren NMR-Spektren nicht vorliegen, *erythro*-Konfiguration besitzen. Im Falle des 2,3-Dibrom-1-[4-methylphenyl]-3-phenylpropanon-(1) und des 2,3-Dibrom-1-phenyl-3-[4-chlorphenyl]-propanon-(1) besitzen die von uns untersuchten höher schmelzenden Formen Id und Ih *erythro*-Konfiguration. Den von uns nicht isolierten niedriger schmelzenden Isomeren des Id vom F. 140–141° Z.²² und des Ih vom F. 125–126°¹⁶ muss demzufolge die *threo*-Konfiguration zugeordnet werden. Die NMR-Daten der I und II sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Die Zuordnung des bei niedrigerem Feld liegenden Dublett des AB-Systems zum C₍₂₎-Proton ergibt sich aus der Überlegung, dass das Signal dieses Protons durch die Nachbarschaft der stark anisotropen Carbonylgruppe und die dadurch bedingte negative Abschirmung gegenüber dem C₍₃₎-Proton nach niederem Feld verschoben sein sollte. Für diese Zuordnung spricht auch die Tatsache, dass die Spektren von Ig (Abb. 3) und IIg (Abb. 4) sowie von II ein asymmetrisches Signal 3 des AB-Teiles aufweisen, das durch die Nachbarschaft des 2-Chloratoms am 3-Phenylkern verursacht wird. In den Spektren aller Verbindungen ohne diese Orthosubstitution am 3-Phenyl fehlt auch die Asymmetrie der Bande C des AB-Teiles.

TABELLE 3. IR-ABSORPTIONSBANDEN VON 2,3-DIBROM-1,3-DIPHENYLPROPANONEN-(1)

Nr.	Absorptionsbandenlage [cm ⁻¹] bei ca.										
	515	540	555	570	585	620	640	650	675	685	695
Ia		533m		566s	582s				668w	685s	698s
Ib	525m			572m	585s						697s
Ic		536s		573m	587s						696s
Id	520m			565s	585ss	611w		648w			694s
Ie		537w		576m	582s	612m					696m
If	514m		557w		586s						698s
Ig		540w		575m	592s			650w		686m	
Ih		543m		573s		626w	643m			687s	
Ii	517m		556s	577s		632w		655m		682m	
Ik		541m		569s		623m			678m	688s	699m
Il	503m	542m		578s	593s				674w		
Im		538m	555s	577s	603s						
In		548m		573s			640w	652w		684w	

Bei der Auswertung der IR-Spektren fällt auf, dass die CO-Banden der I (Tabelle 1) um durchschnittlich 7 cm⁻¹ gegenüber denen der II (Tabelle 2) nach höheren Frequenzen verschoben sind.

Zwischen 400 und 500 cm⁻¹ liegen nur wenige, fast ausschliesslich sehr schwache Absorptionsbanden. In der Regel treten im Bereich 500–680 cm⁻¹ 2–4 mittelstarke Banden auf, die den C-Halogen-schwingungen entsprechen können. Einige von ihnen scheinen typisch für die I und die II zu sein. Die in diesem Bereich vorhandenen Unterschiede zwischen gleichartig substituierten I und II lassen den Schluss zu, dass die C₍₃₎-Cl-Schwingung bei 660–675 cm⁻¹, in einzelnen Fällen auch ausserhalb dieses Gebietes, absorbiert. Der C₍₂₎-J-Schwingung ist wahrscheinlich die Absorption bei 555–565 cm⁻¹ zuzuordnen. Beispielsweise tritt die im Spektrum von IIc bei 562 cm⁻¹

TABELLE 4. IR-ABSORPTIONSBANDEN VON 2-JOD-3-CHLOR-1,3-DIPHENYLPROPANONEN-(1)

Nr.	Absorptionsbandenlage [cm^{-1}] bei ca.										
	475	525	540	553	560	580	625	633	670	685	695
IIa	485w		535w ^a	554m	569s	582m			668m	687s	701s
IIb		529m		558m		583m			664m		694s
IIc			537s		562m	585m			666m		694s
IId	489m	525m			563s	575m			672m		696s
IIe					565m	574m	616m		674m		696m
IIf		517m		554s		584m			667m		699ss
IIg			548w	555m	584m	591m			656m	691s	694s ^a
IIh			540m	557s			627m	633m		681s ^a	
IIi			537s		564s			633m	650m		691s
IIk				548m	566m		623m	634w		686s	
III		509m	542m		558s	591m			665m		
IIIn				550m	562s		628w		675w		693w

^a Bande verbreitert.

liegende Bande weder im Spektrum eines weitgehend zersetzten Produktes noch im Ic-Spektrum auf (Tabellen 3 und 4). Im speziellen Fall wird der Vergleich des II-Spektrums mit dem des I jedoch nicht zu umgehen sein. Zudem ist auf Grund der geringen Stabilität der II nicht auszuschliessen, dass vor allem bei älteren Proben Reaktionen zwischen dem II und KBr auftreten.

TABELLE 5. ERYTHRO-2,3-DIBROM-1,3-DIPHENYLPROPANONE-(1)

Nr.	Reaktions-	Reaktions-	F. ^a	Ausb.	Summenformel	Analyse	
	medium	zeit				(%)	(Mol.-Gew.)
Ia	HOAc	1 min	162–163°(Bzl.)	73			
Ib	CS ₂	9 min	189–190°(Bzl.)	93·5			
Ic	CS ₂	6 min	191–193°(Bzl.)	85	C ₁₅ H ₁₁ Br ₂ ClO (402·6)	Ber. 44·75 Gef. 44·55	2·76 2·76
Id	CHCl ₃	2 min	176–178°(Bzl.-A.)	80·5			
Ie	CS ₂	15 min	160–162°(A.)	89·5			
If	CHCl ₃	10 min	200–201°(Bzl.)	77			
Ig	HOAc	2 min	124·5–125·5°(HOAc)	87·3	C ₁₅ H ₁₁ Br ₂ ClO (402·6)	Ber. 44·75 Gef. 44·69	2·76 2·70
Ih	HOAc	10 min	185–187°(HOAc)	84·5			
Ii	Ae.	3 min	141–142°(EE)	62·8			
Ik	CHCl ₃	2·5 h/50°	152–153°(A.)	82·5			
II	CHCl ₃	12 h	107–108°(Bzl.-PAe.)	98	C ₁₅ H ₁₀ Br ₃ ClO (481·5)	Ber. 37·42 Gef. 37·58	2·10 2·24
Im	CS ₂	10 min	147·5–148°Z.(Bzl.-PAe.)	51·5			
In	CHCl ₃	3 d	150–153°(Bzl.-PAe.)	87·8	C ₁₅ H ₁₀ Br ₂ ClNO ₃ (447·6)	Ber. 40·25 Gef. 41·01	2·26 2·42

^a Lit.-F.: Ia 161–162·5¹⁸; Ib 184¹⁴; Id 175–176²⁰; Ie 158–159¹⁵; If 193·5–194¹⁴; Ih 178–180¹⁶; Ii 139–140¹⁷; Ik 151¹⁸; Im 140° Z.¹⁹

Legende: A. = Äthanol, Bzl. = Benzol, Ae. = Äther, EE = Essigester, HOAc = Eisessig, PAe. = Petroläther, (Kp. 30–50°), Z. = Zersetzung.

TABELLE 6. *Erythro*-2-JOD-3-CHLOR-1,3-DIPHENYLPROPANONE-(1)

Nr.	Reaktionszeit	F.	Ausb. (%)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse C H	
IIa	1 min	119–120° Z. ^a	98				
IIb	1 min	151°	75.8	C ₁₅ H ₁₁ BrClJO	449.5	Ber. 40.08	2.46
						Gef. 40.30	2.47
IIc	2 min	147–148° Z.	82.5	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ JO	405.1	Ber. 44.47	2.74
						Gef. 44.69	2.87
IId	7 min	128–129° Z.	68.7	C ₁₆ H ₁₄ ClJO	384.7	Ber. 49.95	3.67
						Gef. 49.97	3.52
IIe	3 min	135–136° Z.	71	C ₁₆ H ₁₄ ClJO ₂	400.7	Ber. 47.96	3.52
						Gef. 48.30	3.37
IIf	4 min	145–147° Z.	76	C ₁₅ H ₁₁ ClJNO ₃	415.6	Ber. 43.35	2.67
						Gef. 43.49	2.76
IIg	6 min	119–121° Z.	73.5	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ JO	405.1	Ber. 44.47	2.74
						Gef. 44.77	2.58
IIh	2 min	140–141° Z.	73.5	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ JO	405.1	Ber. 44.47	2.74
						Gef. 44.80	2.86
IIi	2 min	99–100° Z.	84	C ₁₆ H ₁₄ ClJO ₂	400.7	Ber. 47.96	3.52
						Gef. 47.95	3.23
IIk	2 d	137–138°	50.5	C ₁₅ H ₁₁ ClJNO ₃	415.6	Ber. 43.35	2.67
						Gef. 43.07	2.35
III	4 h	124–126° Z.	58	C ₁₅ H ₁₀ BrCl ₂ JO	483.9	Ber. 37.23	2.09
						Gef. 37.03	2.18
II ⁿ	3 d	140–141° Z.	31	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ JNO ₃	450.1	Ber. 40.02	2.24
						Gef. 41.01	2.41

^a Lit.⁵ 119.5–120° Z. ^b in CHCl₃, Anfangstemperatur 35°.

In vielen Fällen stimmen Lage, Form und Intensität der Banden der I mit denen der entsprechenden II im Bereich 680–1650 cm⁻¹ weitgehend überein. Da die Dibromide I in der Regel stabiler und leichter erhältlich als die II sind, können auf Grund der Ähnlichkeit die Spektren der I oft zur Klärung der Konstitution der II herangezogen werden. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die einander sehr ähnlichen IR-Spektren von Ih und IIh. Aussagen über die Konfiguration der II können auf der Basis der IR-Spektren nur dann mit relativ grosser Sicherheit gemacht werden, wenn die Spektren beider Isomeren des I vorliegen und eine sehr gute Übereinstimmung mit einem der beiden gegeben ist.

Die durch die Nachbarschaft von CO- und CHCl-Gruppe nach recht hohen Wellenzahlen verschobene C-J-Absorption und die vergleichsweise tiefe Lage der C-Cl-Bande lassen die Vermutung zu, dass die in den Spektren fast aller I auftretende Bande um 570 cm⁻¹ der einen C-Br-Schwingung zuzuordnen ist. Für die Lage der zweiten C-Br Absorption gibt es zur Zeit noch keine Anhaltspunkte. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät JNM-3H-60 (Fa. Jeol, Tokio) bei 60 MHz, 23°C und Sättigungskonzentration aufgenommen. Als innerer Standard diente TMS (τ^{TMS} = 10 ppm). Die UV-Spektren wurden in CHCl₃-Lösung (2·10⁻⁵–6·10⁻³ m) mit einem Beckmann-UV-Spektrometer DK 2A im Bereich 250–700 nm gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena) in KBr aufgenommen und sind für den Carbonylbereich gegen Polystyrol als Eichsubstanz korrigiert. Die

relativen Intensitäten der Banden sind durch die Zeichen w = wenig, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark ausgedrückt (Tab. 3 und 4).

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Boetius bestimmt und sind korrigiert.

2,3-Dibrom-1,3-diphenylpropanone-(1) (Ia–In, Tabelle 5). Aus 0·01 Mol des entsprechenden Chalkons in einem Minimum an Lösungsmittel mit der äquimolaren Menge Brom bei Raumtemperatur. Nach Ausfällen des Produktes wurde bei Reaktionszeiten unter 15 min noch 10–15 min zur Vervollständigung der Fällung stehen gelassen. Die Reinigung erfolgte nach Trocknen auf Ton durch Umkristallisieren oder Umfällen. Reaktionsmedium, Zeitangaben und Kristallisationsmittel siehe Tabelle 5.

2-Jod-3-chlor-1,3-diphenylpropanone-(1) (IIa–IIn, Tabelle 6). Aus 0·01 Mpl des Chalkons in dergerade benötigten Menge Eisessig bei Raumtemperatur durch Zugabe von 0·012 Mol JCl. Nach Ausfällen des Produktes wurde bei Reaktionszeiten (Tab. 6) unter 15 min noch 10–15 min zur Vervollständigung der Fällung stehen gelassen. Die Reinigung erfolgte nach Trocknen auf Ton durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther (Kp. 30–50°). Alle Operationen wurden in diffusum Licht ausgeführt. Die Aufbewahrung erfolgte unter Lichtausschluss.

4,4'-Dimethoxychalkon-JCl-Komplex (IIIm). Zu 2·68 g 4,4'-Dimethoxychalkon in 20 ml Eisessig wurden bei Raumtemperatur 1·63 g JCl gegeben. Die Ausfällung des braunen Komplexes war kurz nach Zugabe des JCl beendet. Das Produkt wurde 3 Tage auf Ton getrocknet, Ausbeute: 2·3 g. (C₁₇H₁₆O₃·0·73 JCl, 386·8: Ber. C, 52·78; H, 4·17; J, 23·95; Cl, 6·69. Gef. C, 52·65; H, 4·53; J, 23·96; Cl, 6·60%).

4,4'-Dimethoxychalkon-Perchlorat¹². Aus 0·5 g 4,4'-Dimethoxychalkon in Eisessig durch Zugabe von 1·3 g 70%iger HClO₄ und 15 min langem Stehen. Trocknen im Vakuum über Natronkalk und P₄O₁₀. Rote Kristalle, Ausbeute: 0·45 g.

Danksagung—Der Autor dankt FrI. Dr. I. Wendel für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren, Herrn Dr. G. Engelhardt (DAW Berlin-Adlershof) für die Messung und Diskussion der NMR-Spektren und Frau K. Brosche für experimentelle Mitarbeit sehr herzlich.

LITERATUR

- ¹ R. D. Abell, *J. Chem. Soc.* 2807 (1953).
- ² R. D. Abell und W. Sidall, *Ibid.* 2804 (1953).
- ³ P. N. Wadodkar, *Indian J. Chem.* **1**, 123 (1963).
- ⁴ P. Y. Mahajan, M. S. Kamat und A. B. Kulkarni, *Ibid.* **6**, 55 (1968).
- ⁵ L. Reichel und F. G. Weber, *Z. Chem.* **7**, 347 (1967).
- ⁶ R. H. Jordan, R. E. Lutz und D. F. Hinkley, *J. Org. Chem.* **16**, 1442 (1951).
- ⁷ H. K. Pendse und S. D. Limaye, *Rasayanam (J. Progr. chem. Sci.)* **2**, 80 (1955).
- ⁸ A. Werner, P. Schorndorff und Ch. Chorower, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 27 (1906).
- ⁹ F. Fischer und W. Arlt, *Chem. Ber.* **97**, 1010 (1964).
- ¹⁰ E. H. Wiebenga, E. E. Havinga und K. H. Böswijk, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **3**, 133 (1961).
- ¹¹ F. Straus und W. Heyn, *Liebigs Ann.* **445**, 93 (1925).
- ¹² P. Pfeiffer und B. Segall, *Ibid.* **460**, 123 (1928).
- ¹³ J. Foster und M. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **24A**, 807 (1968).
- ¹⁴ C. Weygand, *Liebigs Ann.* **459**, 99 (1927).
- ¹⁵ F. Stockhausen und L. Gattermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 3535 (1892).
- ¹⁶ S. Bodforss, *Ibid.* **51**, 214 (1918).
- ¹⁷ Pond, Maxwell und Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **21**, 955 (1899).
- ¹⁸ H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 1148 (1904).
- ¹⁹ F. Straus, *Liebigs Ann.* **374**, 121 (1910).
- ²⁰ C. Weygand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 413 (1924).
- ²¹ R. E. Lutz, D. F. Hinkley, R. H. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4647 (1951).
- ²² C. Weygand und A. Matthes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 2247 (1926).