

$^1\text{H-NMR- UND IR-SPEKTREN VON 2,3-DIBROM-1-ARYL-3-[THIENYL-(2)]- UND 2,3-DIBROM-1-[THIENYL-(2)]-3-ARYLPROPANONEN-(1)\dagger$

F. G. WEBER

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

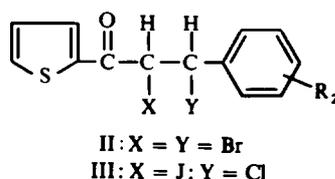
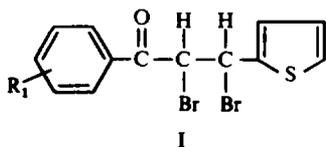
(Received in Germany 12 December 1969; Received in the UK for publication 29 December 1969)

Zusammenfassung—An Hand der $^1\text{H-NMR- und IR-Spektren}$ werden Substituenteneinflüsse und Fragen der Konfiguration und der IR-Bandenanzordnung im Bereich $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ diskutiert. Es werden Hammett-Beziehungen für die CO- und C-Br-Frequenzen aufgestellt und Substituentenkonstanten für die Thienyl-(2)-gruppe bestimmt.

Abstract—The effect of substituents and problems connected with configuration and determination of IR bands has been discussed on the basis of $^1\text{H-NMR and IR Spectra}$ in the $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ region. Hammett relations for CO and C-Br frequencies were found and substituent constants of the thienyl-(2) group were determined.

Mit der spektroskopischen Untersuchung von Thiophenanaloga des Chalkons haben sich in jüngster Zeit besonders Cukerman, Lavrušin *et al.*¹⁻³ beschäftigt. Die von ihnen ermittelte Hammett'sche Substituentenkonstante für die Thienyl-(2)-gruppe von -0.30 beweist den starken, der 4-Methoxygruppe an Phenylkernen sehr ähnlichen +M-Effekt. Östman⁴, Gronowitz,⁵ Thije⁶ und Jaffe⁷ zeigten jedoch, dass nicht nur die Elektronendonatoreigenschaften des Thiophenkernes bis zu σ^+ -Werten von -0.80 reichen, sondern dass die Thienyl-(2)-gruppe auch sehr gut und in viel höherem Masse als der Thienyl-(3)- oder der Phenylrest als Elektronenakzeptor fungieren kann und in ihrem -I wie -M-Effekt die beiden anderen Gruppen übertrifft.

Mit den aus den Thiophenanaloga substituierter Chalkone erhältlichen Dibromiden I und II, über deren Darstellung an anderer Stelle berichtet werden wird,⁸ standen nun Verbindungen zur Verfügung, die ein Studium der unterschiedlichen elektronischen Effekte des Thienyl-(2)-kernes an einem Grundsystem gestatteten.

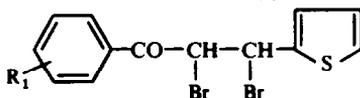


Wir gingen dabei von der Annahme aus, dass der Thienyl-(2)-rest der 2,3-Dibrom-1-aryl-3-[thienyl-(2)]-propanone-(1) (I) vorwiegend induktiv, der der 2,3-Dibrom-1-[thienyl-(2)]-3-arylpropanone-(1) (II) mesomer wirksam wird. In beiden Fällen waren interessante Veränderungen in den $^1\text{H-NMR- und IR-Spektren}$ im Vergleich zu den von uns untersuchten Chalkondihalogeniden⁹ zu erwarten.

† Herrn Professor Dr. Ludwig Reichel zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹H-NMR-Spektren. Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der I (Tabelle 1) mit denen der Chalkondibromide⁹ ist eine Reihe von Unterschieden festzustellen. Durch die geringe Löslichkeit der I in CDCl₃ bedingt werden nur die Banden 2 und 3 des

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN UND IR-CARBONYLFREQUENZEN VON 2,3-DIBROM-1-ARYL-3-[THIENYL-(2)]-PROPANONEN-(1)



Nr.	R ₁	$\tau_{(2H, 3H)}$ [ppm]	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	
Ia	H	4.06 ^a	4.16 ^a	1683
Ib	4-Cl	4.08 ^a	4.21 ^a	1689
Ic	4-Br	4.03 ^a	4.16 ^a	1690
Id	4-CH ₃ ^b	4.02 ^a	4.11 ^a	1677
Ie	4-OCH ₃ ^c	3.97 ^d	4.17 ^d	1679
If	4-NO ₂	—	—	1695

^a Signale 2 und 3 des AB-Teiles; ^b τ_{CH_3} = 7.55 ppm; ^c τ_{OCH_3} = 6.16 ppm;

^d τ -Werte der Protonen 2 und 3, $J_{2,3}$ = 10.6 Hz.

AB-Spektrums der Protonen der Propanonkette in den Spektren sichtbar, so dass eine Bestimmung der Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{2,3}$ nur im Falle von Ie möglich war (Abb. 1). Die Grösse der $J_{2,2}$ = 10.6 Hz entspricht der von Fahey und Schneider an ähnlichen Systemen bestimmten Kopplungskonstante der *erythro*-Form.¹⁰ In Analogie zu den Chalkondibromiden kann auch für die übrigen I die *erythro*-Form angenommen werden.

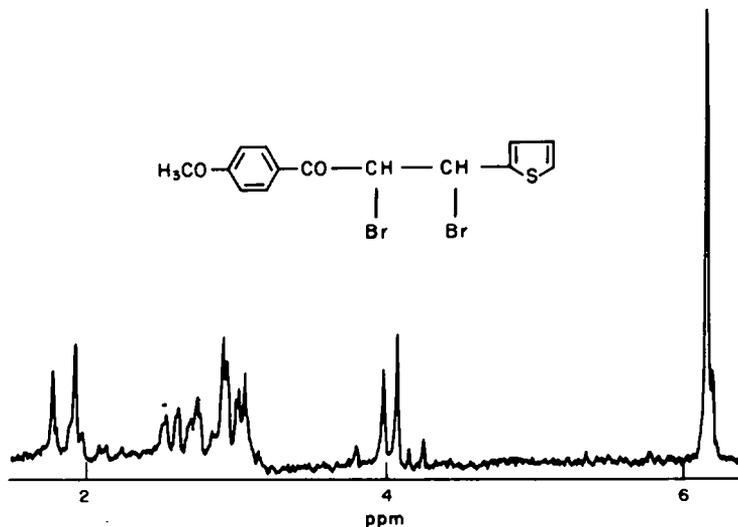
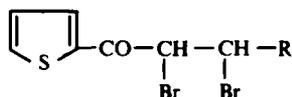


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von 2,3-Dibrom-1-[4-methoxyphenyl]-3-[thienyl-(2)]-propanon-(1) (Ie).

Interessant ist, dass die Schwerpunkte der AB-Teile in den Spektren der I (4.07–4.15 ppm) gegenüber denen der Chalkondibromide (4.20–4.27 ppm) deutlich nach niederem Feld verschoben sind. Zurückzuführen ist diese Verschiebung auf den Einfluss der 3-ständigen Thienyl(2)-gruppe, die demnach als -I-Substituent anzusehen ist.

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN UND IR-CARBONYLFREQUENZEN VON 2,3-DIBROM-1-[THIENYL(2)]-3-ARYLPROPANONEN-(1)



Nr	R	$\tau_{(2H, 3H)}$ [ppm]	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]
IIa	C ₆ H ₅	4.32	1670
IIb	4-Cl-C ₆ H ₄	4.42	1657
IIc	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ ^a	4.36 ^b 4.37 ^b	1660
IId	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ ^c	4.34	1668
IIe	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃ ^d	4.34	1660
IIf	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃ ^e	4.38	1668
IIg	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4.34 4.37 ^f 4.54 ^f	1660
IIh	C ₄ H ₃ S ^g	—	1667

^a τ_{CH_3} = 7.61 ppm; ^b Signale 2 und 3 des AB-Teiles; ^c τ_{OCH_3} = 6.15 ppm; ^d τ_{OCH_3} = 6.04 und 6.07 ppm; ^e τ_{OCH_2O} = 3.94 ppm; ^f in C₆D₆, τ -Werte der Protonen 2 und 3, $J_{2,3}$ = 11.1 Hz; ^g C₄H₃S = Thienyl(2).

In den Spektren der II (Tabelle 2) fallen dagegen die beiden Dubletts des AB-Teiles zusammen (Abb. 2). Das dafür auftretende Singulett besitzt die relative Intensität 2. Im Falle von IIg konnte gezeigt werden, dass dieses Singulett bei der Aufnahme des Spektrums in Benzol-D₆ in ein normales AB-Spektrum aufgelöst wird. (Abb. 3). Die jetzt dem Spektrum zu entnehmende Kopplungskonstante $J_{2,3}$ = 11.1 Hz spricht für das Vorliegen der *erythro*-Form, die auch für die übrigen II anzunehmen ist.

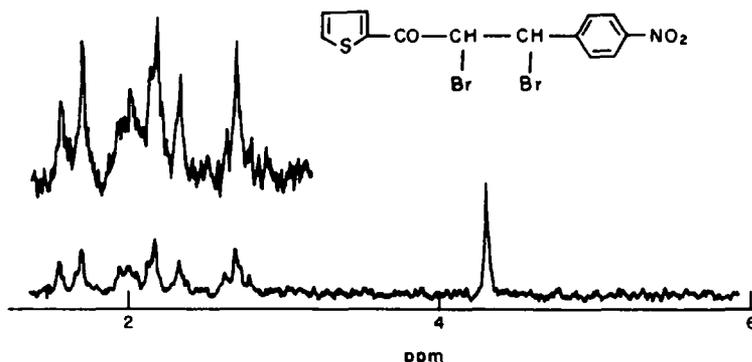


Abb 2. ¹H-NMR-Spektrum von 2,3-Dibrom-1-[thienyl(2)]-3-[4-nitrophenyl]-propanon-(1) (IIg) in CHCl₃.

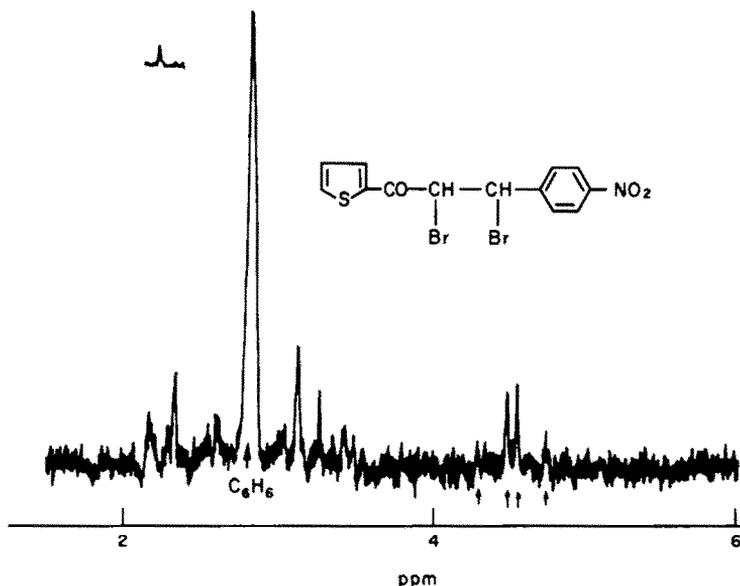


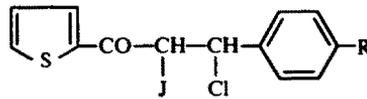
Abb 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,3-Dibrom-1-[thienyl-(2)]-3-[4-nitrophenyl]-propanon-(1) (IIg) in C_6D_6 .

Die Singulettts der AB-Teile der II mit τ -Werten zwischen 4.32 und 4.42 ppm liegen im Vergleich zu den Schwerpunkten der AB-Teile der I wie der Chalkondibromide bei höherem Feld. Diese Verschiebung ist auf den starken +M-Effekt der 1-ständigen Thienyl-(2)-gruppe zurückzuführen, durch den die Anisotropie der CO-Gruppe und damit deren negative Abschirmung auf das $\text{C}_{(2)}$ -Proton vermindert wird. Da man annehmen muss, dass entsprechend der Erhöhung der Elektronendichte am Carbonyl-C-Atom auch in geringerem Mass die Elektronendichten an den C-Atomen 2 und 3 erhöht werden, sollte das Resonanzsignal des $\text{C}_{(3)}$ -Protons ebenfalls nach höherem Feld verschoben werden. Da diese Verschiebung des $\text{C}_{(3)}$ -H-Signals kleiner ist als die des $\text{C}_{(2)}$ -H-Signals, finden sowohl die Entartung der beiden Resonanzsignale zu einem Singulett als auch dessen Verschiebung über den τ -Wert des $\text{C}_{(2)}$ -H-Signals der Chalkondibromide hinaus nach höherem Feld ihre Erklärung.

Die AB-Teile in den NMR-Spektren der Verbindungen I und II zeigen also sehr deutlich, dass der Thienyl-(2)-rest in den II durch die Konjugation mit der CO-Gruppe als Elektronendonator, in den I dagegen als Elektronenakzeptor wirkt.

Die Spektren der drei untersuchten 2-Jod-3-chlor-1-[thienyl-(2)]-3-arylpropanone-(1) (III, Tabelle 3) liegen dem äusseren Bild nach zwischen denen der I und der II. Die Schwerpunkte ihrer AB-Teile (4.31–4.42 ppm) stimmen mit den Schwerpunkten der entsprechenden II überein. Dabei sind im Spektrum von IIIa nur die dicht beisammen liegenden Banden 2 und 3 des AB-Spektrums und im Spektrum von IIIb statt dessen ein Singulett zu finden. IIIc zeigt ein vollständiges AB-System mit einer Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Propanonprotonen von 0.14 ppm. Die Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{2,3} = 10.8$ Hz weist auch in diesem Falle das Vorliegen der *erythro*-Form aus.

Auf eine Zuordnung der Signale unterhalb $\tau = 3.2$ ppm haben wir wegen der

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN UND IR-CARBONYLFREQUENZEN VON 2-JOD-3-CHLOR-1-[THIENYL-(2)]-3-ARYLPROPANONEN-(1)

Nr.	R	$\tau_{(2H, 3H)}$ [ppm]	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]
IIIa	H	4.30 ^a 4.32 ^a	1658
IIIb	Cl	4.42	1654
IIIc	CH ₃ ^b	4.29 ^c 4.43 ^c	1653

^a Signale 2 und 3 des AB-Teiles; ^b $\tau_{CH_3} = 7.65$ ppm; ^c τ -Werte der Protonen 2 und 3, $J_{2,3} = 10.8$ Hz.

Überlagerung der Signale von Phenyl- und Thienylprotonen zu Multipletts verzichtet.

IR-Spektren. Die Infrarot-Festkörperspektren der I und II (Tabellen 4 und 5) weisen im Bereich der C-Br-Schwingungen zwischen 500 und 700 cm⁻¹ zahlreiche Banden auf, von denen sich einige durch ihre Intensität deutlich von der Mehrzahl

TABELLE 4. IR-ABSORPTIONSBANDEN VON 2,3-DIBROM-1-ARYL-3-[THIENYL-(2)]-PROPANONEN-(1)

Nr.	Absorptionsbandenlage [cm ⁻¹] bei ca.								
	500	530	555	575	590	620	645	665	680
Ia	506 m		554 m		590 ss		644 m	658 m	682 m
Ib		534 m	560 m		597 m		650 sw	668 sw	
Ic	517 m		558 m		595 s			666 w	
Id	505 w		554 s	580 s	587 s	619 w	650 w		677 m
Ie			556 m	576 s	586 s	616 m	651 w		680 w
If	512 m		557 m		596 m		648 w	665 w	688 w

TABELLE 5. IR-ABSORPTIONSBANDEN VON 2,3-DIBROM-1-[THIENYL-(2)]-3-ARYLPROPANONEN-(1)

Nr.	Absorptionsbandenlage [cm ⁻¹] bei ca.								
	500	530	556	575	590	620	640	660	680
IIa	500 m			572 s	582 s		640 w	665 w	695 s
IIb		527 m	556 w	579 s		627 sw	642 m	665 w	
IIc	506 m	531 w	556 w	582 s		633 sw		659 m	
IId	490 m		558 s	579 s				658 w	
IIe		545 m	558 s		605 w	619 w		665 m	
IIf	491 m	522 m	554 m	568 w	608 m			668 m	
IIg		536 w	556 w	577 s		625 w			702
IIh	491 m		553 m	561 w	590 s		644 sw	661 m	673 w

unterscheiden. Auffallend ist, dass die Lage einiger mittlerer bis starker Absorptionsbanden gut mit ähnlichen Banden in den Spektren der Chalkondibromide⁹ übereinstimmt.

Daraus darf geschlossen werden, dass die Absorptionen um 590 cm^{-1} und um 555 cm^{-1} in den Spektren der I und um 575 cm^{-1} und um 555 cm^{-1} in denen der II den C-Br-Schwingungen zuzuordnen sind. Dabei sollte sich die der $C_{(2)}$ -Br-Schwingung zuzuschreibende Bande bei den I gleichsinnig mit der Verschiebung der CO-Frequenz in Abhängigkeit von den Substituenten am Phenylkern verlagern und beim Übergang zu den II wegen des ausgeprägten +M-Effektes der 1-ständigen Thienylgruppe nach niederen Wellenzahlen verschoben werden.

Das trifft bei der Absorptionsbande der I um 590 cm^{-1} zu, die bei den II um 575 cm^{-1} liegt, so dass diese Absorption der $C_{(2)}$ -Br-Schwingung zuzuordnen ist. Die bei 555 cm^{-1} liegende Bande kann wahrscheinlich der $C_{(3)}$ -Br-Schwingung zugeschrieben werden.

Ob und in welchem Umfange Rotationsisomere in den festen I und II vorliegen, kann z.Z. nicht bestimmt werden. Interessant und in diesem Zusammenhang erwähnenswert ist, dass die $C_{(2)}$ -Br-Frequenz um 590 cm^{-1} bzw. 580 cm^{-1} in der Nähe des Frequenzbereiches liegt, der von Heublein *et al.*^{11,12} für die $\nu_{as}(\text{C}-\text{Br})$ -Schwingung der *trans*-Form von meso-1,2-Diphenyl-1,2-dibromäthan und *erythro*-1-Phenyl-2-cyclohexyl-1,2-dibromäthan mit $595\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ festgestellt wurde. Die wahrscheinliche $C_{(3)}$ -Br-Frequenz ist mit der von l.c.¹¹ bestimmten $\nu(\text{C}-\text{Br})$ der *gauche*-Formen der genannten Verbindungen identisch. Da Ramanspektren bislang nicht vorliegen, möchten wir aus der Übereinstimmung der Bandenlagen jedoch nicht den naheliegenden Schluss ziehen, dass die Verbindungen I und II Gemische rotationsisomerer Formen sind, zumal gleichartige Hinweise weder in den NMR-Spektren noch im Bereich der IR-Carbonylbande zu finden sind.

Trotz der zweifellos vorhandenen starken Ähnlichkeit zwischen den Spektren der II und der III (Tabelle 6) im Bereich über 700 cm^{-1} ist auf Grund der zu geringen Zahl

TABELLE 6. IR-ABSORPTIONSBANDEN VON 2-JOD-3-CHLOR-1-[THIENYL-(2)]-3-ARYLPROPANONEN-(1)

Nr.	Absorptionsbandenlage [cm^{-1}] bei ca.								
	505	520	530	548	568	575	642	665	695
IIIa	508 sw			547 w	568 s	577 m		665 s	695 ss
IIIb			530 m	549 m	569 s		642 m	673 w	696 w
IIIc	502 m	517 m	530 w	555 w		573 m		659 w	

untersuchter Verbindungen nur die Aussage zulässig, dass in Analogie zu den Chalkon-JCl-Additionsverbindungen⁹ mit grosser Wahrscheinlichkeit die $C_{(2)}$ -J-Schwingung bei 568 cm^{-1} und die $C_{(3)}$ -Cl-Schwingung im Gebiet $640\text{--}665\text{ cm}^{-1}$ absorbieren.

Die Carbonylfrequenzen der I (Tabelle 1) liegen zwischen 1677 und 1695 cm^{-1} und sind damit den CO-Absorptionen der Chalkondibromide vergleichbar. Gegenüber den $\nu_{\text{C=O}}$ -Werten der entsprechenden thiophenanalogen Chalkone ($1653\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$)^{2,13} sind sie um durchschnittlich $+27\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Wie Tabelle 1 zeigt, ist eine Abhängigkeit der CO-Frequenz von der Art des Phenylsubstituenten vorhanden.

Im Gegensatz zu den I liegen die Carbonylabsorptionen der II (Tabelle 2) bei niedrigeren Wellenzahlen zwischen 1657 und 1670 cm^{-1} und sind im Vergleich zu

den entsprechenden Thiophenanaloga des Chalkons ($1640\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$)^{2, 13} nur um durchschnittlich $+11\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Die gegenüber den I bedeutend niedrigeren $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenzen der II sprechen für den ausgeprägten +M-Effekt der 1-ständigen Thienyl-(2)-gruppe. Dass hier die Substituenten am 3-Phenylkern zusätzlich die Lage der CO-Bande beeinflussen, war in Analogie zu den Chalkondihalogeniden¹⁴ zu erwarten. Der Einfluss dieser Substituenten ist im Falle der II jedoch sehr unregelmässig.

Der Ersatz der CHBr-CHBr-Gruppe der II durch die CHJ-CHCl-Gruppierung in den III bewirkt ein weiteres Absinken der CO-Frequenz, wie wir es auch bei den Chalkondihalogeniden beobachtet hatten. Ansonsten trifft für die III das bereits bei den II Gesagte zu.

IR-Frequenzen und Substituentenkonstanten. Kürzlich berichteten wir über die lineare Abhängigkeit der $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenzen der Chalkondihalogenide von den Substituentenkonstanten der am 1-Phenylkern befindlichen Gruppen. Der Einfluss der Substituenten am 3-ständigen Phenylkern liess sich in die erhaltene Korrelation einbeziehen, wenn für die —CHBr-CHBr-Gruppierung ein Abschwächungsfaktor von 0.25 angenommen wurde.¹⁴ Da die $\nu_{\text{C=O}}$ -Lagen der I auf eine analoge Abhängigkeit hinwiesen, haben wir versucht, die Carbonylfrequenzen mit den Substituentenkonstanten der Phenylsubstituenten unter Verwendung der σ_1 -Werte^{15, 16} zu korrelieren (Tabelle 7).

TABELLE 7. IR-CARBONYLFREQUENZEN UND SUBSTITUENTENKONSTANTEN R_1 —CO—CHBr—CHBr— R_2

Nr.	R_1	R_2	$R_1\sigma$	$R_2\sigma$	$\Sigma\sigma$	$\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}]
Ia	C_6H_5	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^a$	0	0.14	0.14	1683
Ib	4-Cl— C_6H_4	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	0.47	0.14	0.33	1689
Ic	4-Br— C_6H_4	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	0.45	0.14	0.31	1690
Id	4- CH_3 — C_6H_4	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	-0.31	0.14	-0.17	1677
Ie	4- CH_3O — C_6H_4	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	-0.27	0.14	-0.13	1679
If	4- NO_2 — C_6H_4	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	0.63	0.14	0.49	1695
IIa	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	C_6H_5	-0.44	0	-0.44	1670
IIc	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	4- CH_3O — C_6H_4	-0.44	0.06	-0.50	1668
IIe	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	3,4- OCH_2O — C_6H_3	-0.44	0.04	-0.48	1668
IIh	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	-0.44	0.14	-0.58	1667

^a $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ = Thienyl-(2).

Wir errechneten nach Jaffe¹⁷ für die Verbindungen Ia–If unter Ausserachtlassen des Einflusses der Thienylgruppe die Beziehung

$$\nu_{\text{C=O}} [\text{cm}^{-1}] = 16.87 R_{1\sigma_1} + 1682.8 \quad (1)$$

$$r^a = 0.986 \quad s^b = 1.28 \quad n = 6$$

Um auch den Einfluss der Thienyl-(2)-gruppe berücksichtigen zu können, wurde unter Verwendung der Hammett-Beziehung für die Chalkondibromide¹⁴

$$\nu_{\text{C=O}} [\text{cm}^{-1}] = 26.1 \Sigma\sigma_1 + 1679.1 \quad (2)$$

^a Korrelationskoeffizient; ^b Standardabweichung.

und der CO-Frequenz von Ia der σ_1 -Wert für die Thienyl-(2)-gruppe zu +0.15 bestimmt. Unter Einbeziehung dieses Wertes errechneten wir für Ia–If die Gleichung

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C=O}} [\text{cm}^{-1}] &= 26.77 \Sigma\sigma + 1681.2 \\ r &= 0.983 \quad s = 1.42 \quad n = 6 \end{aligned} \quad (3)$$

Mit Gleichung (3) wurden die den CO-Frequenzen entsprechenden $\Sigma\sigma$ -Werte und daraus die σ_1 -Werte der Thienylgruppe für jedes einzelne I ermittelt. Der daraus erhaltene Mittelwert von $\sigma_1 = 0.14$ für den Thienylrest wurde für die erneute Berechnung der Korrelationsgeraden der Verbindungen Ia–If herangezogen, wobei wir jetzt die Beziehung

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C=O}} [\text{cm}^{-1}] &= 25.86 \Sigma\sigma + 1681.3 \\ r &= 0.985 \quad s = 1.33 \quad n = 6 \end{aligned} \quad (4)$$

erhielten.

Damit bot sich zugleich die Möglichkeit, den angenommenen Abschwächungskoeffizienten für die —CHBr-CHBr-Gruppierung von 0.25 zu überprüfen.

Da der σ -Wert 0.14 nur den Einfluss der 3-ständigen Thienyl-(2)-gruppe über die —CHBr-CHBr-Gruppierung hinweg auf die $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz widerspiegelt, muss der ursprüngliche σ_1 -Wert um das Vierfache grösser sein. Die Thienyl-(2)-gruppe besitzt demnach die induktive Substituentenkonstante $\sigma_1 = 0.56$. Dieser Wert stimmt gut mit dem in l.c.⁷ angegebenen von 0.58 überein und verifiziert damit die Grösse des Abschwächungskoeffizienten.

Eine der Gleichung (4) entsprechende Beziehung lässt sich für die II nicht angeben. Da die CO-Frequenzen der Verbindungen IIa, IId, IIf und IIh (Tabelle 7) in der Nähe der der I liegen, wird über sie unter Verwendung von Gleichung (4) eine Bestimmung der Substituentenkonstante für den Thienyl-(2)-rest der II möglich. Für IIa erhält man so den σ -Wert -0.44.

Da die $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenzen der genannten II mit steigenden $0.25^{R_2}\sigma_1$ -Werten absinken, muss die Summe der Substituentenkonstanten bei den II ebenso wie bei den I und den in beiden Phenylkernen substituierten Chalkondibromiden gemäss

$$\Sigma\sigma = {}^{R_1}\sigma - 0.25^{R_2}\sigma_1$$

gebildet werden. Ausnahmen stellen nur Id und Ie dar. Im Falle von einseitig substituierten 2,3-Dihalogen-1,3-diarylpropanonen-(1) und deren unsubstituierten Heteroanaloga wie z.B. Ia und IIa werden die Werte ${}^{R_1}\sigma$ bzw. $0.25^{R_2}\sigma_1$ anstelle von $\Sigma\sigma$ benutzt. Dementsprechend ergeben sich für IId, IIf und IIh die $\Sigma\sigma$ -Werte -0.50, -0.48 und -0.58.

Für die übrigen II müssten $\Sigma\sigma$ -Werte von -0.80 und darunter angenommen werden, damit für sie Gleichung (4) erfüllt wird. Eine Begründung für das starke Abweichen dieser Verbindungen haben wir bis jetzt nicht gefunden.

Berechnet man für die in Tabelle 7 aufgeführten I und II Gleichung (4) neu, so unterscheidet sich die erhaltene Gleichung

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C=O}} [\text{cm}^{-1}] &= 25.97 \Sigma\sigma + 1681.3 \\ r &= 0.996 \quad s = 1.03 \quad n = 10 \end{aligned} \quad (5)$$

bis auf verbesserte Korrelation und geringere Standardabweichung kaum von Gleichung (4). Die der Gleichung (5) entsprechende graphische Darstellung zeigt Abb. 4.

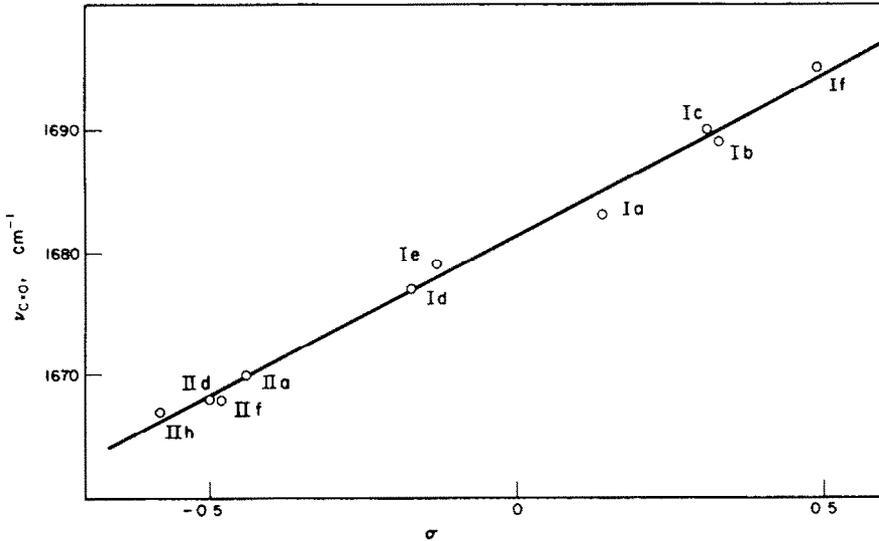


ABB 4. Hammett-Beziehung für die CO-Frequenzen der I und II $\nu_{\text{C=O}} = 25,97 \Sigma\sigma + 1681,3$.

Bemerkenswert erscheinen uns die geringen Differenzen zwischen den Parametern von Gleichung (5) und denen der für die Chalkondibromide gültigen Gleichung (2), welche die weitgehend gleichartige Beeinflussung der Carbonylfrequenz durch Substituenten trotz unterschiedlicher Arylgruppen bestätigen.

TABELLE 8. IR- $\text{C}_{(2)}$ -BR-FREQUENZEN UND SUBSTITUENTENKONSTANTEN^a

Nr.	$R_1\sigma$	$R_2\sigma$	$\Sigma\sigma$	$\nu_{\text{C-Br}}$ [cm^{-1}]
Ia	0	0,14	0,14	590
Ib	0,47	0,14	0,33	597
Ic	0,45	0,14	0,31	596
Id	-0,31	0,14	-0,17	587
Ie	-0,27	0,14	-0,13	587
If	0,63	0,14	0,49	596
IIa	-0,44	0	-0,44	582
IIb	-0,44	0,12	-0,56	579
IIc	-0,44	-0,01	-0,43	582
IId	-0,44	0,06	-0,50	579
IIg	-0,44	0,16	-0,60	577

^a R_1 und R_2 siehe vorstehende Tabelle.

Analog den CO-Frequenzen korrelieren auch die $\text{C}_{(2)}$ -Br-Frequenzen der I, so wie wir es bei der Zuordnung der $\nu_{\text{C-Br}}$ -Banden für möglich gehalten hatten, linear mit den Substituentenkonstanten (Tabelle 8). Für die Abhängigkeit von den $R_1\sigma$ -Werten der Phenylsubstituenten ergab sich die Beziehung

$$\nu_{\text{C}_{(2)\text{-Br}}} [\text{cm}^{-1}] = 11,30 R_1\sigma + 590,3 \quad (6)$$

$r = 0,98 \quad s = 1,06 \quad n = 6$

Auch hier bietet sich die Möglichkeit, den jeweiligen Einfluss der Thienyl-(2)-gruppe und der anderen Substituenten zu berücksichtigen und für alle I und II, ausgenommen IIe und II f, mit Hilfe der $\Sigma\sigma$ -Werte eine einheitliche Korrelationsgerade (7) zu berechnen:

$$\begin{aligned} \nu_{C_{(2)}-Br} [\text{cm}^{-1}] &= 18,25 \Sigma\sigma + 589,1 & (7) \\ r &= 0,984 & s = 1,36 & n = 11 \end{aligned}$$

Die dieser Gleichung zugrundeliegende graphische Darstellung zeigt Abb. 5.

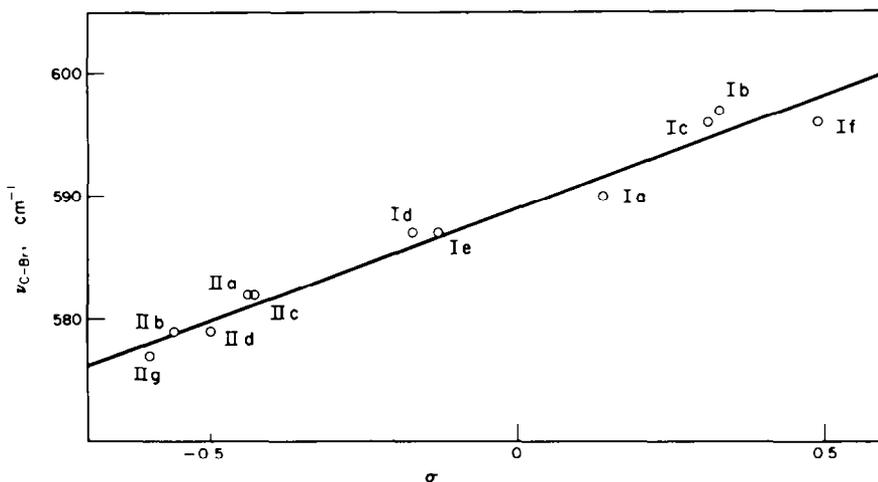


ABB 5. Hammett-Beziehung für die $C_{(2)}$ -Br-Frequenzen der I und II $\nu_{C_{(2)}-Br} = 18,25 \Sigma\sigma + 589,1$.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die aus den NMR-Spektren abgeleiteten Überlegungen über die unterschiedliche Funktion der Thienyl-(2)-gruppe in den I und den II bei der Aufstellung der Hammett-Beziehungen für IR-Frequenzen ihre Bestätigung gefunden haben. Dabei erwies sich der 3-ständige Thienylrest der I als starker -I-Substituent ($\sigma_1 = 0,56$) und der 1-Thienylrest der II als starker + M-Substituent ($\sigma = -0,44$). Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

EXPERIMENTELLES

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Gerät JNM-3H-60 (Fa. Jeol, Tokio) bei 60 MHz, Raumtemperatur und Sättigungskonzentration in CDCl_3 aufgenommen. Als innerer Standard diente TMS ($\tau^{\text{TMS}} = 10$ ppm). Die IR-Spektren wurden mit einem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena in KBr gemessen und sind gegen Polystyrol als Eichsubstanz korrigiert. Die relativen Intensitäten der Banden sind durch die Zeichen sw = sehr wenig, w = wenig, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark ausgedrückt (Tabellen 4-6).

Danksagung—Der Autor dankt FrI. Dr. I. Wendel für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dr. G. Engelhardt (DAW Berlin-Adlershof) für Messung der NMR-Spektren sehr herzlich.

LITERATUR

- ¹ S. V. Cukerman, V. D. Orlov und V. F. Lavrušin, *Chimia geterocikliceskich Soedinenij* 67 (1969).
- ² S. V. Cukerman, Ju. N. Surov und V. F. Lavrušin, *Ž. obšč. chim.* **38**, 2411 (1968).
- ³ S. V. Cukerman, V. M. Nikitčenko und V. F. Lavrušin, *Ukrain. chim. Ž.* **10**, 1047 (1968).
- ⁴ B. Östman, *FOA Reports* **3** 3 (1969)
- ⁵ S. Gronowitz in: A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry* Vol. 1, p. 80. (1963).
- ⁶ P. A. Ten Thije und M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim.* **84**, 1169 (1965).
- ⁷ H. H. Jaffe und H. L. Jones in: A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry* Vol. 3, p. 209, 221 (1964).
- ⁸ F. G. Weber, *Z. Chem.* **10** (1970) im Druck.
- ⁹ F. G. Weber, *Tetrahedron* **25**, 4283 (1969).
- ¹⁰ R. C. Fahey und H.-J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4429 (1968).
- ¹¹ G. Heublein, R. Kühmstedt und H. Dawczynski, *Tetrahedron* **25**, 329 (1969)
- ¹² G. Drefahl und G. Heublein, *J. prakt. Chem.* [4] **21**, 18 (1963).
- ¹³ S. V. Cukerman, V. M. Nikitčenko, Ju. S. Rosum und V. F. Lavrušin, *Chimia geterocikličeskich Soedinenij* 452 (1967)
- ¹⁴ F. G. Weber, *Z. Chem.* **9**, 308 (1969).
- ¹⁵ G. Schott, *Ibid.* **6**, 321 (1966).
- ¹⁶ O. Oxner, *Chem. Listy* **52**, 1303 (1959).
- ¹⁷ H. H. Jaffe, *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953)