

DARSTELLUNG, ¹H-NMR- UND IR-SPEKTREN VON ERYTHRO-2,3-DICHLOR-1,3-DIARYLPROPANONEN-(1)

F. G. WEBER und K. BROSCHE

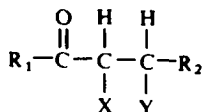
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

(Received in Germany 1 October 1970; Received in the UK for publication 14 October 1970)

Zusammenfassung—Durch Reaktion von Jodbenzoldichlorid mit Chalkonen werden *erythro*-2,3-Dichlor-1,3-diarylpropanone-(1) (I) erhalten. Die Signale der vicinalen Protonen der Propanonkette in den NMR-Spektren werden zugeordnet und die Lagen der C-Cl-Frequenzen in den IR-Spektren bestimmt.

Abstract—Reaction of iodobenzene dichloride with chalcones yielded *erythro*-2,3-dichloro-1,3-diarylpropanone-1-ones (I). Signals of the vicinal protons of the propanone chain in the NMR spectra have been assigned and the positions of C—Cl frequencies in the IR spectra have been determined.

Wir haben in früheren Arbeiten über die spektroskopische Untersuchung von *erythro*-2,3-Dibrom- und *erythro*-2-Jod-3-chlor-1,3-diarylpropanonen-(1)¹ sowie deren Thiophenanaloga² berichtet. Es war daher naheliegend, die in der Literatur seltener beschriebenen *erythro*-2,3-Dichlor-1,3-diarylpropanone-(1) (I) unter gleichen Aspekten zu untersuchen. Dabei hofften wir, durch Vergleich der NMR- und IR-Spektren mit denen der entsprechenden *erythro*-2,3-Dibrom- (II) und *erythro*-2-Jod-3-chlor-Verbindungen (III) zu Aussagen über die Signalzuordnung und die Lage der IR-C-Halogenfrequenzen zu gelangen.



I: X=Y=Cl, R₁ und R₂ siehe Tabelle 1

II: X=Y=Br;

III: X=J; Y=Cl

Da wir bevorzugt *erythro*-I zu erhalten suchten, kam der Wahl eines geeigneten Chlorierungsmittels und eines Reaktionsmediums, in dem Nebenreaktionen weitgehend unterbleiben, einige Bedeutung zu. Von den an Chalkonen und Olefinen bereits erprobten Mitteln zur Chloraddition wie Cl₂ in verschiedenen Lösungsmitteln,³⁻⁸ NCl₃,⁹ SO₂Cl₂¹⁰ oder C₆H₅JCl₂¹¹ gaben wir letzterem den Vorrang. Wie Untersuchungen von Heublein^{11, 12} an *cis*- und *trans*-Stilbenen gezeigt hatten, verläuft die Chloraddition bei Verwendung des gut dosierbaren Jodbenzoldichlorids stereospezifisch zu den *meso*-Stilbendichloriden. Dabei ist die Stereospezifität auf Grund des Fehlens einer Verwendung des gut dosierbaren Jodbenzoldichlorids stereospezifisch zu den *meso*-mender Polarität des verwandten Lösungsmittels wegen der steigenden Solvatstabilisierung des klassischen Carboniumions weiter zurück, wobei in verstärktem Masse Eliminierungsreaktionen auftreten.

Die beim Jodbenzoldichlorid vorhandene Möglichkeit zur Anionenstabilisierung durch Ausbildung des komplexen Anions $[C_6H_5-J-Cl]^-$ erhöht ihrerseits die Lebensdauer des Zwischenzustandes und vergrößert damit die Eliminierungsrate, ermöglicht aber die *trans*-Addition.¹²

Als Lösungsmittel kam folglich bevorzugt das unpolare CCl_4 in Betracht, daneben noch $CHCl_3$ mit den erwähnten nachteiligen Folgen. Als wenig günstig erwiesen sich bei der Verwendung von Jodbenzoldichlorid die hohen Reaktionstemperaturen und langen Reaktionszeiten, durch welche Eliminierungsreaktionen begünstigt werden. Die in vielen Fällen zu beobachtende HCl-Entwicklung und die im Durchschnitt niedrigen Ausbeuten bestätigen dies. Die gegenüber anderen Chlorierungsmitteln offensichtlichen Vorteile des Jodbenzoldichlorids rechtfertigten jedoch dessen Einsatz.

Da uns besonders die als Hauptprodukte entstehenden erythro-I interessierten, wurde auf die Isolierung der Nebenprodukte verzichtet. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Obwohl Untersuchungen von Crowell *et al.*⁷ am 4,4'-Dichlorchalkondichlorid gezeigt hatten, dass selbst in neutralem Äthanol in messbarer Masse Eliminierung zum α -Chlorchalkon zu verzeichnen ist, waren die I gegenüber Äthanol als Kristallisationsmedium hinreichend stabil. Dagegen ist von 4-Methoxychalkondibromiden aus der Literatur bekannt, dass das 3-ständige Brom der Propanonkette leicht gegen Hydroxy- oder Alkoxygruppen ausgetauscht wird.¹³⁻¹⁵ Die in Analogie dazu bei den entsprechenden Dichloriden zu erwartenden 2-Chlor-3-äthoxypropanone waren für uns als Vergleichssubstanzen für die spektroskopische Untersuchung der I von Interesse.

Während Ih bei kurzzeitigem Erhitzen in Äthanol keine merklichen Mengen 2-Chlor-3-äthoxy-1-phenyl-3-[4-methoxyphenyl]-propanon-(1) (IV) lieferte, wurden nach längerem Erhitzen in Äthanol wechselnde Mengen IV durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt.

Das rasch aus dem Dichlorderivat entstehende 2-Chlor-3-äthoxy-1,3-bis-[4-methoxyphenyl]-propanon-(1) (V) liess sich allerdings nur unter hohen Verlusten reinigen.

¹H-NMR-Spektren. Für die isolierten erythro-I war anzunehmen, dass sie in der sterisch günstigen Anordnung der Substituenten mit antiperiplanaren Methinprotonen vorliegen (Abb. 1), deren Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{2,3}$ folglich von der gleichen Grössenordnung wie bei den erythro-II und erythro-III sein sollte.

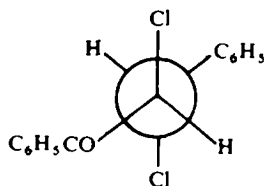


Abb 1. Bevorzugte Konformation von erythro-2,3-Dichlor-1,3-diarylpropanonen-(1)

Die in CDCl_3 aufgenommenen NMR-Spektren zeigten jedoch das gleiche Bild, das wir früher bei erythro-2,3-Dichlor-1-[2-hydroxy-5-chlorphenyl]-3-phenylpropanon-(1)¹⁶ gefunden hatten. An Stelle des AB-Quartetts der vicinalen Protonen der Propanonkette traten regelmässig Singulets der relativen Intensität 2 auf, die sich wie bekannt (l.c. 7, 16) durch Zusatz von Benzol auflösen liessen. (Abb. 2a und 2b). Die nunmehr bestimmbareren Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ liegen mit durchschnittlich 10.6 Hz geringfügig unter den für die II und III mit 11 Hz ermittelten Werten. Damit wird das Vorliegen der I in erythro-Form bestätigt.

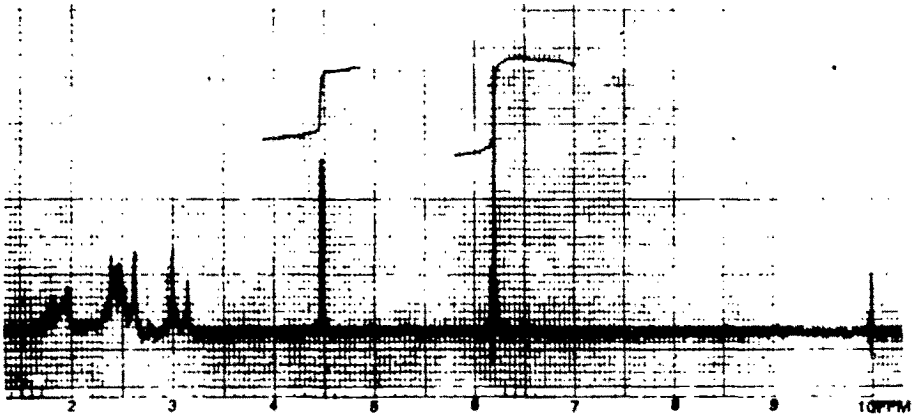


Abb 2a. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von erythro-2,3-Dichlor-1-phenyl-3-[4-methoxyphenyl]propanon-(1) (Ih) in CDCl_3



Abb 2b. AB-Teil von 1h in $\text{CDCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$

Auffallend ist, dass die Lage der Singulets ($\tau_{2H,3H} = 4.36-4.59$ ppm in $CDCl_3$) bzw. der Schwerpunkte der AB-Teile der I ($\tau = 4.38-4.71$ ppm in $CDCl_3-C_6H_6$) deutlich gegenüber den Schwerpunkten der AB-Teile der II ($\tau = 4.20-4.27$ ppm) wie auch der III ($\tau = 4.12-4.39$ ppm)¹ nach höherem Feld verschoben ist (Tabelle 1). Eine ähnliche Umkehrung der Signallage der vicinalen Protonen wurde in jüngster Zeit von Kingsbury und Best¹⁷ für 3-alkyl-substituierte 2,3-Dihalogenpropane angegeben.

Schwieriger als ursprünglich angenommen erwies sich die Zuordnung der einzelnen Signale der AB-Teile zu den Protonen an den C-Atomen 2 und 3 der Propanonkette. Da AB-Quartetts nur in Gegenwart von C_6H_6 zu beobachten waren, musste zunächst die durch Benzol verursachte Verschiebung der einzelnen Protonensignale in den gebildeten Kollisionskomplexen ermittelt werden. Nach der "carbonyl plane"-Regel von Williams und Connolly^{18,19} sollte das oberhalb einer gedachten Ebene zwischen C=O-Gruppe und Molekürumpf liegende $C_{(3)}-H$ entschirmt, das unterhalb dieser Ebene liegende $C_{(2)}-H$ Proton dagegen abgeschirmt werden. Demzufolge waren die bei höherem Feld liegenden Signale jeweils den $C_{(2)}$ -Protonen, die bei tieferem Feld liegenden Signale den $C_{(3)}$ -Protonen zuzuordnen.

Da weiterhin anzunehmen war, dass bei den nur am 1-Phenyl substituierten Verbindungen Ia-If vor allem das Signal des $C_{(2)}$ -H stark von den Substituenten beeinflusst wird, bei den nur am 3-Phenylkern Substituenten tragenden Verbindungen Ig-Ii dagegen das Signal des $C_{(3)}$ -H, ergab sich eine weitere zusätzliche Möglichkeit der Zuordnung, deren Aussage mit der zuvor vorgenommenen übereinstimmte. Lediglich die Zuordnung von Ik erfolgte in Analogie zu dem entsprechenden Dibromderivat.¹

Um die so erhaltenen und in Tabelle 1 niedergelegten Signalzuordnungen zu überprüfen, versuchten wir, die τ_{2H} -Werte von Ia-If und die τ_{3H} -Werte von Ia und Ig-Ii mit den Substituentenkonstanten der jeweiligen Phenylsubstituenten zu korrelieren. Diese Methode war schon von Jovtscheff *et al.*²⁰ erfolgreich bei der Bestätigung der Signalzuordnung von 2-Brom-3-acetoxy-1-phenyl-3-arylpropanonen-(1) angewandt worden.

Wie Abb. 3 zeigt, lässt sich in beiden Fällen eine recht gute Korrelation mit den $\rho\sigma^H$ Werten²¹ herstellen. Dabei tritt allerdings das Paradoxon auf, dass hier mit steigendem Elektronenzug der Substituenten die τ -Werte steigen, während im Normalfalle wegen der sinkenden Abschirmung eine Verschiebung nach niederem Feld zu verzeichnen ist. Möglicherweise werden Elektronendichte-Änderungen an den C-Atomen der Propanonkette, die durch die Phenylsubstituenten bewirkt werden, durch Änderung der C-Cl-Bindungspolarisierung ausgeglichen.

Der Versuch, die so vorgenommene Signalzuordnung durch Heranziehen der NMR-Spektren der 2-Chlor-3-äthoxy-Verbindungen IV und V bestätigen zu können, schlug fehl. Nach der Regel von Shoolery²² sollte das Methinproton der $-CH(OC_2H_5)-$ Gruppierung dieser Verbindungen bei höherem Feld erscheinen als das der $-CHCl-$ Gruppen der I der $CHCl-$ Gruppe von IV und V selbst. Es zeigte sich jedoch, dass entgegen unseren Erwartungen in den Spektren von IV und V kein AX-Teil für die vicinalen Methinprotonen, sondern wieder das von den I bekannte typische AB-Quartett auftritt, allerdings um 0.6 ppm nach höherem Feld verschoben (Abb. 4):

| | | | |
|-------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| Ih ($CDCl_3/C_6H_6$): | $\tau_{3H} = 4.37$ ppm | $\tau_{2H} = 4.51$ ppm | $J_{2,3} = 10.5$ Hz |
| IV ($CDCl_3$): | $\tau_1 = 4.90$ pp | $\tau_2 = 5.18$ ppm | $J_{2,3} = 9.5$ Hz |
| V ($CDCl_3$): | $\tau_1 = 4.93$ ppm | $\tau_2 = 5.19$ ppm | $J_{2,3} = 10.0$ H |

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN UND IR-CARBONYLFREQUENZEN VON ERYTHRO-2,3-DICHLOR-1,3-DIARYLPROPANONEN-(1)

| Nr. | R ₁ | R ₂ | τ _{(2H, 3H)^a [ppm]} | τ _{3H^b [ppm]} | τ _{2H^b [ppm]} | J _{2,3} [Hz] | ν _{C=O} [cm ⁻¹] |
|-----|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
| Ia | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 4.47 | 4.44 | 4.54 | 11.0 | 1688 |
| Ib | 4-Br-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | 4.55 | 4.44 | 4.61 | 10.5 | 1700 |
| Ic | 4-Cl-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | 4.59 | 4.47 | 4.64 | 10.0 | 1701 |
| Id | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ ^c | C ₆ H ₅ | 4.53 | 4.42 | 4.52 | 11.0 | 1691 |
| Ie | 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ ^d | C ₆ H ₅ | 4.50 | 4.32 | 4.44 | 11.0 | 1689 |
| If | 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | 4.58 | 4.51 | 4.87 | 10.5 | 1704 |
| Ig | C ₆ H ₅ | 4-Cl-C ₆ H ₄ | 4.52 | 4.48 | 4.73 | 10.8 | 1689 |
| Ih | C ₆ H ₅ | 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ ^e | 4.47 | 4.37 | 4.51 | 10.5 | 1690 |
| Ii | C ₆ H ₅ | 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ | 4.36 | 4.54 | 4.73 | 10.5 | 1691 |
| Ik | 4-Br-C ₆ H ₄ | 2-Cl-C ₆ H ₄ | 3.92/4.38 ^f | — | — | 10.0 | 1698 |
| Il | 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ | 4-Cl-C ₆ H ₄ | 4.59 | 4.62 | 4.80 | 10.2 | 1704 |
| Im | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ S ^h | — | — | — | — | 1691 |
| In | C ₆ H ₅ S ^h | C ₆ H ₅ | 4.56/4.58 ⁱ | 4.55 | 4.67 | 11.0 | 1672 |

^a in CDCl₃; ^b in CDCl₃-C₆H₆; ^c τ_{CH} = 7.58 ppm; ^d τ_{oCH} = 6.18 ppm; ^e τ_{oCH} = 6.19 ppm; ^f τ_{3H}; ^g τ_{3H}; ^h Thieryl-(2); ⁱ Banden 2 und 3 des AB-Teiles.

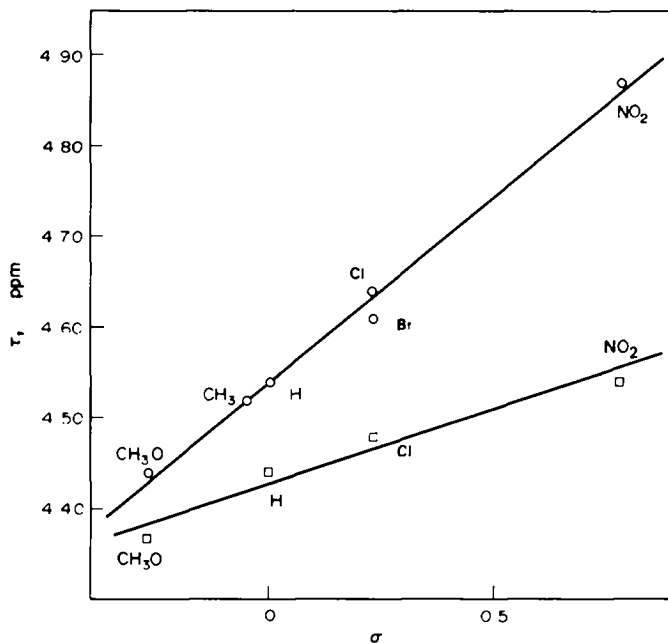


ABB 3. Korrelation zwischen σ^H -Konstanten und den chemischen Verschiebungen der $C_{(2)}$ -Protonen von Ia-Ij (O) bzw. der $C_{(3)}$ -Protonen von Ia, Ig-Ii (□).

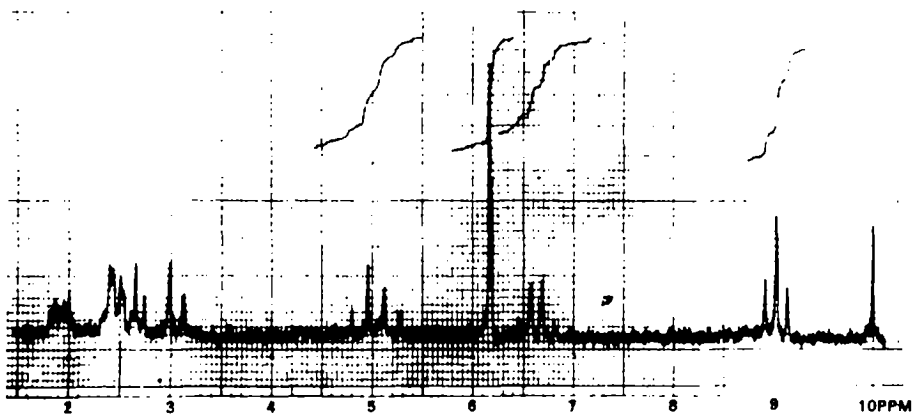


ABB 4. ¹H-NMR-Spektrum von 2-Chlor-3-äthoxy-1-phenyl-3-[4-methoxyphenyl]-propanon-(1) (IV) in CDCl₃.

Daneben ist das AX-Spektrum der OC₂H₅-Gruppe zu finden, welches die für IV und V angenommene Struktur bestätigt.

IR-Spektren. Die Festkörper-Infrarotspektren der *erythro*-I (Tabelle 2) weisen im Bereich 500–800 cm⁻¹ zahlreiche Banden mittlerer bis sehr starker Intensität auf. Durch Vergleich mit den Spektren der *erythro*-II und *erythro*-III¹ ist es möglich, Gerüstschwingungen weitgehend auszusondern, so dass die Zuordnung der C₍₂₎-Cl- und C₍₃₎-Cl-Schwingungen erleichtert wird.

In Analogie zu Angaben von Drefahl²³ und Heublein²⁴ sind die Banden um 515 cm⁻¹ den Gerüstschwingungen und die Banden um 620 cm⁻¹ und 635 cm⁻¹ den Deformationschwingungen der Phenylkerne zuzuschreiben, während die starken bis sehr starken Absorptionen um 700 cm⁻¹ von den out-of-plane-Schwingungen monosubstituierter Phenylkerne verursacht werden. Von den im genannten Bereich verbleibenden Absorptionen treten die um 540 cm⁻¹ und 575 cm⁻¹ sowohl in den II als auch bei den III auf, scheinen also systemeigenen Schwingungen zurechenbar zu sein. Lediglich die Banden um 660 cm⁻¹ erwiesen sich als identisch mit den bei den *erythro*-III gefundenen C₍₃₎-Cl-Absorptionen. Folglich können die Absorptionsbanden im Bereich 655 cm⁻¹ bis 673 cm⁻¹ den C₍₃₎-Cl-Schwingungen der *erythro*-I zugeordnet werden.

In Analogie zu den C₍₂₎-Br-Frequenzen, deren Bestimmung uns bei den Thiophenanaloga der II² gelang, sollte auch die C₍₂₎-Cl-Bande bei höheren Wellenzahlen als die C₍₃₎-Cl-Schwingung zu finden sein und einen in Abhängigkeit von den Substituenten zur CO-Absorption parallelen Frequenzgang zeigen. Nach Angaben von Bellamy²⁵ und in Anbetracht der relativ hohen Absorptionslage der C₍₂₎-J- und C₍₂₎-Br-Frequenzen kamen für die C₍₂₎-Cl-Schwingung Banden im Bereich 710–800 cm⁻¹ in Betracht. Da in dieser Region aber die out-of-plane-Schwingungen von monosubstituierten Aromaten (730–770 cm⁻¹) liegen, war eine Zuordnung relativ schwierig.

Durch Vergleich mit den Spektren der II und III gelang es, die Absorptionsbanden festzustellen, die mit grosser Wahrscheinlichkeit der C₍₂₎-Cl-Schwingung zuzuordnen sind. Die ν_{C(2)-Cl} der I liegen zwischen 735 cm⁻¹ und 779 cm⁻¹ (Tabelle 2). Diese Banden sind auch in den Spektren der 2-Chlor-3-äthoxy-Verbindungen IV und V zu finden, während die der C₍₃₎-Cl-Schwingung zugeschriebene Bande bei 660 cm⁻¹ in beiden Fällen fehlt.

Unterstützt wird die vorgenommene Zuordnung dadurch, dass für die Verbindungen Ib–If sowie In die erwartete Abhängigkeit der C₍₂₎-Cl-Frequenz von den Substituenten am 1-ständigen Phenyl auftritt (Abb. 5).

Die starken bis sehr starken Absorptionen der Carbonylgruppen der I sind gegenüber denen der II um durchschnittlich +9 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben und weisen, wie Tabelle 1 zeigt, eine starke Abhängigkeit von der Art des jeweiligen Phenylsubstituenten auf.

Insgesamt zeigen die IR-Spektren der I im Bereich 800–1700 cm⁻¹ starke Ähnlichkeit in Lage und Form der Banden mit den Spektren der II, wenn diese auch nicht so ausgeprägt ist wie die zwischen den Spektren der II und III bestehende Ähnlichkeit. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

EXPERIMENTELLES

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät JNM-3H-60 (Fa. Jeol, Tokio) bei 60 MHz, Raumtemperatur und Sättigungskonzentration aufgenommen. Als innerer Standard diente TMS (τ^{TMS} = 10 ppm). Die

TABELLE 2. IR-ABSORPTIONSBANDEN VON erythro-2,3-DICHLOR-1,3-DIARYLPROPANON-(1) IM BEREICH 500-800 CM⁻¹

| Nr. | Absorptionsbandenlage [cm ⁻¹] bei ca | | | | | | | | | | | | | |
|-----|--------------------------------------------------|--------|--------------------|-------|--------|-------|--------|--------------------|--------|-------|-------|--------|--------------------|--------------------|
| | 515 | 530 | 540 | 575 | 620 | 635 | 660 | 688 | 700 | 720 | 740 | 765 | 780 | 790 |
| Ia | — | 525 s | — | 557 s | 619 sw | — | 660 ss | 688 ss | 698 ss | — | — | 753 m | 780 m | 789 m ^a |
| Ib | — | 529 m | — | 581 m | 622 sw | — | 659 s | 689 m | 702 ss | — | — | 775 m | — | 790 s |
| Ic | 517 w | — | 538 s ^b | 583 m | 622 sw | — | 661 s | 689 m | 704 ss | — | — | 778 m | — | 793 m |
| Id | — | 524 m | 536 w | 571 s | 615 sw | — | 663 s | 691 m ^a | 702 ss | 726 w | — | 759 m | 778 s | — |
| Ie | 514 w ^b | — | 546 m | 571 s | 617 m | 632 w | 661 s | — | 699 s | 713 m | 739 w | 760 m | 775 w ^b | — |
| If | 519 s | 532 sw | 560 m | 581 s | — | — | 655 s | 686 s | 704 ss | — | 739 m | 779 m | — | 791 m |
| Ig | — | — | 539 s | — | 623 s | — | 658 ss | — | 692 ss | — | 737 m | 762 ss | — | 788 ss |
| Ih | 515 w | 533 m | 545 m | 557 s | 618 sw | 634 s | 666 s | 689 ss | — | 741 m | 748 m | 759 m | — | — |
| Ii | — | 524 w | 543 m | — | 618 s | — | 656 s | 693 ss | — | 727 m | — | 750 s | 782 s | — |
| Ik | 512 m | — | 542 s ^b | 591 m | 628 m | — | 652 ss | 688 m | 701 m | 717 m | 740 s | 770 m | — | — |
| Il | 505 w | — | 536 w | 556 m | 622 m | — | 667 w | 691 s | — | 715 w | 739 w | 767 s | 785 s | — |
| Im | 514 m | — | — | 596 s | — | 646 s | 663 s | 683 s | 703 ss | — | 747 m | 758 m | — | — |
| In | 510 s | 523 sw | 563 sw | 576 s | 621 sw | — | 660 s | 673 s | 702 ss | 734 s | 742 s | 757 m | — | — |

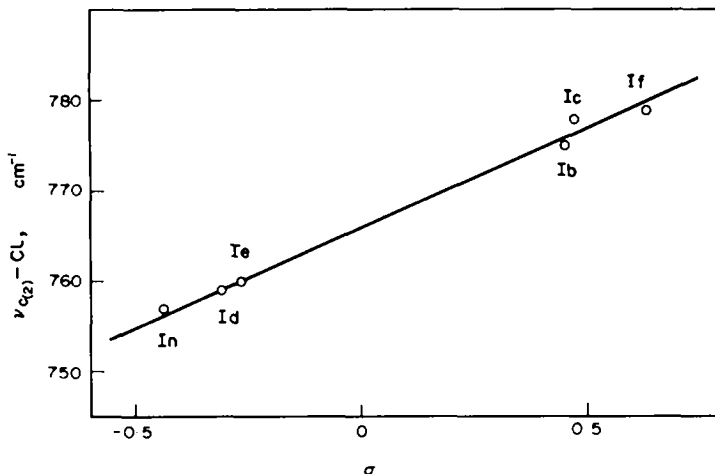


ABB 5. Korrelation zwischen C₍₂₎-Cl-Frequenzen und Substituentenkonstanten.

$$\nu_{C-Cl} [\text{cm}^{-1}] = 21.63 \sigma + 766.1$$

$$r = 0.996 \quad s = 1.08 \quad n = 6$$

IR-Spektren wurden mit einem UR 20 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, Sh=Schulter und b=breit ausgedrückt. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch (Boetius) bestimmt und sind korrigiert.

Erythro-2,3-Dichlor-1,3-diarylpropanone-(1) (Ia–In, Tabelle 3). 0.01 Mol des entsprechenden 1,3-Diarylpropanon-(1) wurden in dem zum Lösen notwendigen Minimum an wasserfreiem Lösungsmittel mit der äquimolaren Menge Jodbenzoldichlorid unter Rückfluss gekocht. Reaktionsmedium und Zeitangaben siehe Tabelle 3. Nach Abdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurde der ölig-kristalline Rückstand mehrfach aus abs. Äthanol fraktioniert umkristallisiert.

2-Chlor-3-äthoxy-1-phenyl-3-[4-methoxyphenyl]-propanon-(1) (IV). Neben Ih beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus abs. Äthanol als leichter lösliche Fraktion. Ausbeute: 27%, F. 80–82.5° (A.). (C₁₈H₁₉ClO₃, 318.8; Ber: C, 67.81; H, 6.00. Gef: C, 68.28; H, 6.34%); NMR (CDCl₃): τ₁=4.90 ppm, τ₂=5.18 ppm, J_{2,3}=9.5 Hz; τ_{OCH₃}=6.17 ppm, τ_{CH₂}=9.04 ppm, τ_{CH₃}=6.63 ppm, J_{CH₂CH₃}=7 Hz; IR (KBr): CO 1685 cm⁻¹, C₍₂₎-Cl 761 cm⁻¹.

2-Chlor-3-äthoxy-1,3-bis-[4-methoxyphenyl]-propanon-(1) (V). Analog Ih bzw. IV aus 4,4'-Dimethoxychalkon und Jodbenzoldichlorid durch 10 min langes Kochen in CCl₄, Eindunsten und mehrfaches Kristallisieren aus abs. Äthanol. F. 80–84°. (C₁₉H₂₁ClO₄, 348.8; Ber: C, 65.42; H, 6.07. Gef: C, 65.04; H, 6.05%), NMR (CDCl₃): τ₁=4.93 ppm, τ₂=5.19 ppm, J_{2,3}=10.0 Hz τ_{OCH₃}=6.16 und 6.20 ppm; τ_{CH₂}=9.04 ppm, τ_{CH₃}=6.65 ppm, J_{CH₂CH₃}=7 Hz; IR (KBr): CO 1679 cm⁻¹, C₍₂₎-Cl 761 cm⁻¹.

Danksagung—Die Autoren danken FrI. Dr. Wendel für die Anfertigung der IR-Spektren und Herrn Dr. Jancke (DAW Berlin-Adlershof) für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren sehr herzlich.

TABELLE 3. erythro-2,3-DICHLOR-1,3-DIARYLPROPANONE-(1)

| Nr. | Reaktionszeit | F: | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Gew.) | C | H |
|-----|----------------------|------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|
| Ia | 25 min ^a | 116° | 38 | C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O (279.2) | Ber. 64.53 Gef. 64.78 | 4.34 4.23 |
| Ib | 120 min ^b | 149-151.5° | 52 | C ₁₅ H ₁₁ BrCl ₂ O (358.1) | Ber. 50.32 Gef. 50.58 | 3.10 3.03 |
| Ic | 50 min ^a | 155-157° | 60.6 | C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ O (313.6) | Ber. 57.45 Gef. 57.77 | 3.54 3.86 |
| Id | 30 min ^a | 139-143° | 62.5 | C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O (293.2) | Ber. 65.54 Gef. 65.89 | 4.82 4.81 |
| Ie | 120 min ^a | 131-133° | 25 | C ₁₆ H ₁₄ Cl ₃ O ₂ (309.2) | Ber. 62.15 Gef. 62.32 | 4.57 4.72 |
| If | 125 min ^b | 162-167° | 8.5 | C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃ (324.2) | Ber. 55.57 Gef. 55.34 | 3.42 3.34 |
| Ig | 80 min ^b | 167-168° | 48.5 | C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ O (313.6) | Ber. 57.45 Gef. 57.55 | 3.54 3.57 |
| Ih | 30 min ^a | 100-105° | 42 | C ₁₆ H ₁₄ Cl ₃ O ₂ (309.2) | Ber. 62.15 Gef. 62.14 | 4.57 4.57 |
| Ii | 6 h ^b | 108-114° | 59 | C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃ (324.2) | Ber. 55.57 Gef. 57.17 | 3.42 3.50 |
| Ik | 2 h ^a | 101-102.5° | 32 | C ₁₅ H ₁₀ BrCl ₃ O (392.5) | Ber. 45.96 Gef. 46.05 | 2.57 2.77 |
| Il | 3 h ^a | 126-128.5° | 31 | C ₁₅ H ₁₀ Cl ₃ NO ₃ (358.6) | Ber. 50.24 Gef. 50.35 | 2.82 2.90 |
| Im | 8 min ^b | 97-98.5° | 16.5 | C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ OS (285.2) | Ber. 54.77 Gef. 54.90 | 3.54 3.83 |
| In | 30 min ^b | 107-109° | 18 | C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ OS (285.2) | Ber. 54.77 Gef. 54.63 | 3.54 3.35 |

^a in CCl₄; ^b in CHCl₃; ^c Lit.-F.: Ia 116°⁸; Ig 158-161°²⁵.

LITERATUR

- ¹ F. G. Weber, *Tetrahedron* **25**, 4283 (1969)
- ² F. G. Weber, *Ibid.* **26**, 2507 (1970)
- ³ C. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 2540 (1895)
- ⁴ E. L. Jackson und L. Pasint, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2078 (1927)
- ⁵ S. Bodfors, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52**, 144 (1919)
- ⁶ K. v. Auwers und R. Hügel, *J. Prakt. Chem.* **143**, 157 (1935)
- ⁷ T. I. Crowell, R. T. Kemp, R. E. Lutz und A. A. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4638 (1968)
- ⁸ R. D. Abell und W. Sidall, *J. Chem. Soc.* 2804 (1953)
- ⁹ G. H. Coleman und D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2594 (1927)
- ¹⁰ P. Y. Mahajan, M. S. Kamat und A. B. Kulkarni, *Indian J. Chem.* **6**, 55 (1968)
- ¹¹ G. Heublein und D. Stadermann, *Z. Chem.* **6**, 147 (1966)
- ¹² G. Heublein, *Ibid.* **9**, 281 (1969)
- ¹³ F. Fischer und W. Arlt, *Chem. Ber.* **97**, 1910 (1964)
- ¹⁴ K. R. Chandorkar und S. D. Limaye, *Rasayanam, J. Progr. Chem. Sci.* **2**, 63 (1955); H. K. Pendse und S. D. Limaye, *Ibid.* **2**, 66, 80 (1955)
- ¹⁵ K. R. Kutumbe und M. G. Marathe, *Chem. Ber.* **96**, 913 (1963)
- ¹⁶ L. Reichel und F. G. Weber, *Z. Chem.* **7**, 347 (1967)
- ¹⁷ C. A. Kingsbury und D. C. Best, *J. Org. Chem.* **32**, 6 (1967)
- ¹⁸ D. H. Williams und N. S. Bhacca, *Tetrahedron* **21**, 1641, 2021 (1965)
- ¹⁹ J. D. Connolly und R. McCrindle, *Chem. & Ind.* 379 (1965)
- ²⁰ A. Jovtscheff, S. L. Spassov, J. N. Stefanovsky, L. Stoilov und W. Gotschewa, *Mh. Chem.* **100**, 51 (1969)
- ²¹ O. Exner, *Chem. Listy* **52**, 1303 (1959); G. Schott, *Z. Chem.* **6**, 321 (1966); H. H. Jaffe, *Chem. Revs* **53**, 191 (1953)
- ²² W. Simon und Th. Clerk, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden* S. 65. Geest und Portig, Leipzig (1967)
- ²³ G. Drefahl und G. Heublein, *J. Prakt. Chem.* [4] **21**, 18 (1963)
- ²⁴ G. Heublein, R. Kühmstedt und H. Dawczynski, *Tetrahedron* **25**, 329 (1969)
- ²⁵ S. F. Clark, A. P. 2 805 184; cf C 4857 (1961)