

## ZUORDNUNG DER $^1\text{H-NMR-SIGNALE DER NICHTAROMATISCHEN PROTONEN VON 2,3-DIHALOGEN-1,3-DIARYLPROPANONEN-(1)$

F. G. WEBER und H. KÖPPEL

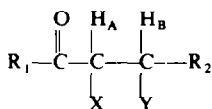
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

(Received in Germany 6 March 1972; Received in the UK for publication 17 April 1972)

**Zusammenfassung** -- Durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von 2,3-Dihalogen-1,3-diarylpropanonen-(1) mit denen selektiv deuterierter Verbindungen konnten die Signale des AB-Teiles den beiden nicht-aromatischen Protonen  $\text{H}_\text{A}$  oder  $\text{H}_\text{B}$  zugeordnet werden. Bei den 2,3-Dibrom- und 2-Jod-3-chlorderivaten liegt das Dublett von  $\text{H}_\text{A}$  bei niedrigerem Feld als das von  $\text{H}_\text{B}$ . Ausnahmen stellen dabei die in 3-Stellung durch 2-Chlorphenyl oder Thienyl-(2) substituierten Verbindungen dar, für die ebenso wie für alle untersuchten 2,3-Di-chlorderivate eine umgekehrte Zuordnung gefunden wurde.

**Abstract**—By comparison of the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of 2,3-dihalogen-1,3-diarylpropan-1-ones with those of selected deuterated compounds, the signals of the AB part have been assigned to both the non-aromatic protons  $\text{H}_\text{A}$  or  $\text{H}_\text{B}$ . For 2,3-dibromo and 2-iodo-3-chloro derivatives the doublet of  $\text{H}_\text{A}$  is placed at lower field than that of  $\text{H}_\text{B}$ . Exceptions are in the 3-position of 2-chlorophenyl or thienyl-(2) group substituted compounds, for which the reverse assignment was found as well for all 2,3-dichloro derivatives examined.

IN FRÜHEREN ARBEITEN hatten wir mehrfach den Versuch unternommen, jedes der beiden in den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von erythro-2,3-Dihalogen-1,3-diarylpropanonen-(1) (I, II, III) im Bereich  $\tau = 3.7\text{--}4.5$  ppm auftretenden Dubletts einem diskreten nicht-aromatischen Proton zuzuordnen.<sup>1-3</sup>

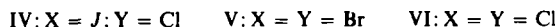
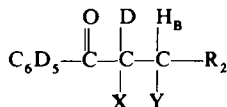


I: X = J; Y = Cl    II: X = Y = Br;    III: X = Y = Cl

Wir stützten uns dabei im Falle der I und II auf die Überlegung, dass das Signal von  $\text{H}_\text{A}$  durch die Nachbarschaft der stark anisotropen Carbonylgruppe entschirmt wird und folglich bei niedrigerem Feld als das Signal von  $\text{H}_\text{B}$  liegen sollte.<sup>1</sup> Bei den III erhielten wir an Stelle der zwei Dubletts ein Singulett der Intensität 2, welches durch Benzol in ein normales AB-Quartett aufgelöst wurde. Hier hatten wir entsprechend der "carbonyl plane"-Regel<sup>4</sup> das bei höherem Feld erscheinende Dublett dem  $\text{H}_\text{A}$ -Proton und das bei niederem Feld liegende Dublett dem  $\text{H}_\text{B}$ -Proton zugeordnet.<sup>3</sup>

Es war damit notwendig geworden, wenigstens in einigen Fällen die getroffenen Zuordnungen auf ihre Richtigkeit zu überprüfen. Wir haben deshalb aus im Kern A und in  $\alpha$ -Position deuterierten Chalkonen einige 2,3-Dihalogen-2-deutero-1-perdeuterophenyl-3-arylpropanone-(1) (IV, V, VI) dargestellt<sup>5</sup> und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die NMR-Spektren der IV, V und VI weisen entsprechend der durch den Syntheseweg vorgegebenen Struktur nur ein Signal der relativen Intensität 1 im



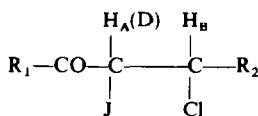
Bereich der nichtaromatischen Protonen zwischen  $\tau = 3.7\text{--}4.6$  ppm auf, das infolge der Nachbarschaft des 2-ständigen Deuteriums stark verbreitert ist. Diese Signale zeigen zwar Anzeichen einer Feinstruktur, das mögliche Triplett konnte allerdings nur im Falle von VIc aufgelöst werden. Die gemessene vicinale H-D-Kopplungskonstante liegt mit  $J_{\text{H,D}} = 1.6$  Hz im Erwartungsbereich.

In den Tabellen 1, 2 und 3 wurden die für eine Signalzuordnung zu einzelnen nichtaromatischen Protonen relevanten Daten der I, II und III<sup>1-3</sup> denen der deuterierten Verbindungen IV, V und VI gegenübergestellt. Die Bezifferung in den Tabellen wurde so gewählt, dass gleiche Arylreste  $\text{R}_2$  durch gleiche Buchstaben ausgewiesen sind.

*2-Jod-3-chlor-Verbindungen (I, IV).* Ein Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Signallagen der I mit denen der IV beweist die Richtigkeit der früher getroffenen Zuordnungen für Ia und Ib. Die Lage des jeweils bei höherem Feld erscheinenden Dubletts im Spektrum von Ia bzw. Ib stimmt sehr gut mit der Lage des  $\text{H}_B$ -Signals in IVa bzw. IVb überein. Der Befund bestätigt unsere Annahme, dass die negative Abschirmung seitens der CO-Gruppe fast ausschliesslich auf das  $\text{H}_A$ -Proton beschränkt bleibt und ausreichend gross ist, um eine deutliche Verschiebung des  $\text{H}_A$ -Signals gegenüber dem  $\text{H}_B$ -Signal nach niederem Feld zu bewirken.

Im Gegensatz dazu muss die auf Grund einer Signalasymmetrie früher getroffene Zuordnung<sup>1</sup> der beiden Dubletts von Ie revidiert werden. Entsprechend der Lage

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON 2-JOD-3-CHLOR-1,3-DIARYLPROPANONEN-(I) (I, IV)



Nr.	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\tau_{\text{H}_A}$ ppm	$\tau_{\text{H}_B}$ ppm
Ia	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	4.10 <sup>a</sup>	4.32 <sup>a</sup>
IVa	$\text{C}_6\text{D}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	—	4.32
Ib	$\text{C}_6\text{H}_5$	4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4^b$	3.94 <sup>c</sup>	4.30 <sup>c</sup>
IVb	$\text{C}_6\text{D}_5$	4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4^d$	—	4.35
Ie	$\text{C}_6\text{H}_5$	2- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	4.06	3.85
IVe	$\text{C}_6\text{D}_5$	2- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	—	3.83

<sup>a</sup> Signallage nach 1.c.<sup>1</sup>: 4.05 und 4.27 ppm; <sup>b</sup>  $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.12$  ppm; <sup>c</sup> Signallage berechnet aus den Banden 2 und 3 (4.06 und 4.18 ppm)<sup>1</sup> und  $J_{2,3} = 11$  Hz; <sup>d</sup>  $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.16$  ppm

des H<sub>B</sub>-Signals von IVe bei  $\tau = 3.83$  ppm ist das im Spektrum von Ie bei  $\tau = 3.85$  ppm erscheinende Signal dem Proton H<sub>B</sub> zuzuordnen, während das bei höherem Feld liegende Dublett ( $\tau = 4.06$  ppm) folglich dem H<sub>A</sub>-Proton zugeschrieben werden muss.

2,3-Dibrom-Verbindungen (II, IV). Der Vergleich der Signallagen der H<sub>B</sub>-Protonen in den Spektren von Va–Vc mit den Signalen der entsprechenden II (Tabelle 2) beweist, dass auch hier das bei höherem Feld erscheinende Dublett dem H<sub>B</sub> in den II zuzuordnen ist, das bei niederem Feld liegende Dublett folglich dem H<sub>A</sub> zugeschrieben werden muss. Auch hier bestimmt die negative Abschirmung der CO-Gruppe vornehmlich nur die Lage des H<sub>A</sub>-Signals und zeichnet für dessen Verschiebung nach niederem Feld im Vergleich zum H<sub>B</sub>-Signal verantwortlich. Die früher für die II von uns vorgenommene Zuordnung<sup>1</sup> kann damit bestätigt werden.

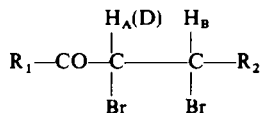
Da wegen der Schwerlöslichkeit von IID in CHCl<sub>3</sub> ein auswertbares Spektrum leider nicht erhältlich war, ist ein direkter Vergleich mit der Lage des H<sub>B</sub>-Signals von Vd nicht möglich. Mit  $\tau = 4.32$  ppm ordnet sich letzteres allerdings gut in den für die anderen Verbindungen gefundenen Bereich für die Lage der H<sub>B</sub>-Signale ein. Aufnahmen von IID und Vd in Aceton zeigten, dass auch hier das bei höherem Feld liegende Signal im Spektrum von IID dem H<sub>B</sub>-Proton zuzuschreiben ist. Im Vergleich zu dem in CHCl<sub>3</sub> gemessenen Spektrum von Vd sowie zu den Signallagen der übrigen II bzw. V wurde bei Aufnahmen in Aceton der gesamte AB-Teil nach niederem Feld verschoben. Dabei ist die Verschiebung des H<sub>A</sub>-Signals grösser als die des H<sub>B</sub>-Signals ( $\Delta\tau_{H_A} : \Delta\tau_{H_B} = 3.5 : 1$ ), während die Kopplungskonstante mit  $J_{A,B} = 11.4$  Hz in Aceton nicht beeinflusst wird.

Die Lage des H<sub>B</sub>-Signals wird, wie Tabelle 2 ausweist, durch Einflüsse von Substituenten am 3-ständigen Benzolkern der II bzw. V nur geringfügig beeinflusst. Die Differenzen in den Signallagen, die darauf zurückzuführen sind, betragen in Relation zu Va(IIa) für Vb(IIb) + 0.02(±0) ppm, für Vc(IIc) + 0.08 (+0.10) ppm und für Vd + 0.02 ppm. Eine durch die Elektronenakzeptorwirkung der Phenylsubstituenten verursachte Verschiebung des H<sub>B</sub>-Signals nach niederem Feld ist also nicht nachweisbar, eher dagegen eine leichte Verschiebung nach höherem Feld mit steigendem Elektronenakzeptorvermögen der Phenylsubstituenten.

Diese Feststellung erscheint uns besonders im Hinblick auf Ve(IIe) und Vf(IIf) sowie auf IVe(Ie) bedeutungsvoll, deren extrem niedrige H<sub>B</sub>-Signallagen also kaum auf eine Verringerung der H<sub>B</sub>-Abschirmung durch die elektronenziehende Wirkung der Arylgruppe zurückgeführt werden können.

Im Falle von Ve sollte das bei 3.77 ppm liegende Signal von H<sub>B</sub> dem im Spektrum von IIe bei 3.70 ppm erscheinenden Signal entsprechen, da auch in den übrigen Spektren der V das H<sub>B</sub>-Signal um + 0.01 ppm bis + 0.09 ppm gegenüber den äquivalenten Dubletts der II nach höherem Feld verschoben liegt. Auf dieser Basis ist, in Übereinstimmung mit Ie und IVe, eine Korrektur der früher vorgenommenen Signalzuordnung<sup>1</sup> dahingehend erforderlich, dass bei höherem Feld liegende Dublett von IIe dem H<sub>A</sub>-Proton, das bei niedrigerem Feld liegende Dublett aber dem H<sub>B</sub>-Proton zuzuschreiben ist. Ebenso ist entsprechend der Lage des H<sub>B</sub>-Signals von Vf bei  $\tau = 3.98$  ppm die Zuordnung des bei  $\tau = 3.95$  ppm erscheinenden Dubletts von II f zum Proton H<sub>B</sub> und des mit  $\tau = 4.27$  ppm bei deutlich höherem Feld liegenden Dubletts zum H<sub>A</sub>-Proton vorzunehmen.

Eine befriedigende Erklärung für diese Befunde können wir zur Zeit nicht geben.

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN  $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$  VON 2,3-DIBROM-1,3-DIARYL-PROPANONEN-(1) (II, V)

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\tau_{\text{H}_A}$ [ppm]	$\tau_{\text{H}_B}$ [ppm]
IIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.10	4.30
Va	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	4.31
IIb	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	4.13	4.30
Vb	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>b</sup>	—	4.32
IIc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.14	4.29
Vc	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	4.38
IIId	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>c</sup>	3.44 <sup>d</sup>	4.13 <sup>d</sup>
Vd	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	4.14 <sup>d</sup>
			—	4.32
IIe	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.89	3.70
Ve	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	2-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	3.77
IIIf	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>e</sup>	4.27 <sup>f</sup>	3.95 <sup>f</sup>
Vf	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	—	3.98

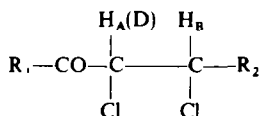
<sup>a</sup>  $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.15$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 10.8$  Hz; <sup>b</sup>  $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.16$  ppm; <sup>c</sup>  $J_{\text{AB}} = 11.4$  Hz (in Aceton); <sup>d</sup> in Aceton; <sup>e</sup> C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S = Thienyl-(2); <sup>f</sup> Signallage berechnet aus den Banden 2 und 3 (4.06 und 4.16 ppm)<sup>1</sup> und  $J_{\text{AB}} = 10.6$  Hz

2,3-Dichlor-Verbindungen (III, IV). Die Spektren der VI (Tabelle 3) wurden in Analogie zu denen der III<sup>3</sup> zunächst in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, um Vergleiche zwischen den Lagen der H<sub>B</sub>-Signale und denen der H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>-Singulets der III ziehen zu können. Nach Zusatz von Benzol wurden die Spektren erneut vermessen, da so Aussagen über die C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-induzierte Verschiebung der H<sub>B</sub>-Signale möglich sein sollten.

Es zeigte sich, dass die H<sub>B</sub>-Signale der VI in CHCl<sub>3</sub> erwartungsgemäss nur geringfügig von der Lage der H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>-Singulets der III abweichen ( $\Delta\tau = +0.03$  ppm bis  $+0.11$  ppm). Ein direkter Vergleich der unter Benzolzusatz vermessenen H<sub>B</sub>-Signale der VI mit den unter analogen Bedingungen vermessenen Signallagen der beiden Dubletts der III führte zu keinem Ergebnis, da die VI-H<sub>B</sub>-Signale  $\tau$ -Werte aufweisen, die zwischen denen der beiden III-Dubletts liegen.

Die Zuordnung eines der beiden Dubletts der III zum H<sub>B</sub>-Proton wird erst möglich, wenn die durch Benzol induzierten Verschiebungen der einzelnen Signale der III und der VI relativ zum jeweiligen H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>- bzw. H<sub>B</sub>-Signal in CHCl<sub>3</sub> ins Verhältnis gesetzt und dann miteinander verglichen werden.

Die Benzol-induzierte Verschiebung des VI-H<sub>B</sub>-Signals bleibt, wie auf Grund der "carbonyl-plane"-Regel<sup>4</sup> zu erwarten war, mit  $\Delta\tau$ -Werten von  $\pm 0$  ppm (VIa),  $+0.04$  ppm (VIc) und  $+0.14$  ppm (VIId) recht klein. Ähnlich kleine C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-induzierte Signalverschiebungen weisen bei den III nur die bei niederem Feld erscheinenden Dubletts auf, deren  $\Delta\tau$ -Werte  $-0.03$  ppm (IIIa),  $-0.04$  ppm (IIIc) und  $+0.18$  ppm (IIId) betragen. Dagegen zeigen die bei höherem Feld liegenden Dubletts der III

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN DEN <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON 2,3-DICHLOR-1,3-DIARYL-PROPANONEN-(1) (III, VI)

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	τ <sub>H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub></sub> <sup>a</sup> ppm	τ <sub>H<sub>A</sub></sub> (Δτ) <sup>b, c</sup> ppm	τ <sub>H<sub>B</sub></sub> (Δτ) <sup>b, c</sup> ppm
IIIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.47	4.54 (+0.07)	4.44 (-0.03)
VIa	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.50	— —	4.50 (0)
IIIc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.52	4.73 (+0.21)	4.48 (-0.04)
VIc	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.55 <sup>d</sup>	— —	4.59 (+0.04)
IIIId	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.36	4.73 (+0.37)	4.54 (+0.18)
VIId	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.47	— —	4.61 (+0.14)

<sup>a</sup> in CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> in CHCl<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; <sup>c</sup> Δτ = Verschiebung von τ<sub>H<sub>A</sub></sub> bzw. τ<sub>H<sub>B</sub></sub> gegenüber τ<sub>H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub></sub>; <sup>d</sup> Triplett, J<sub>H, D</sub> = 1.6 Hz.

deutlich grössere Δτ-Werte: +0.07 ppm (IIIa), +0.21 ppm (IIIc) und +0.37 ppm (IIIId).

Die bei niederem Feld liegenden Dubletts der III sind folglich den H<sub>B</sub>-Protonen zuzuordnen. Damit erweist sich unsere früher getroffene Zuordnung des bei niederem Feld erscheinenden Dubletts in den C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—CHCl<sub>3</sub>-Spektren der III zum Proton H<sub>B</sub> und des bei höherem Feld liegenden Dubletts zum H<sub>A</sub>-Proton als zutreffend.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Ausnahme der am 3-Phenylkern o-chlorsubstituierten Verbindungen Ie und Ie und der 3-Thienyl-(2)-Verbindung IIf alle untersuchten I und II das H<sub>A</sub>-Signal bei niedrigerem Feld als das H<sub>B</sub>-Signal aufweisen. Diese Zuordnung sollte mit grosser Wahrscheinlichkeit auch für die am 1-Phenylkern substituierten I und II<sup>1</sup> zutreffen. Ebenso sollte auch die an den untersuchten III gefundene Signalzuordnung für die 1-phenylsubstituierten III<sup>3</sup> gültig sein.

#### EXPERIMENTELLES

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen IV, V und VI sowie von Ia, IIb und IIId wurden mit dem Gerät KRS 60 des VEB Carl Zeiss Jena bei 60 MHz, 24° und Sättigungskonzentration gemessen. Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, CHCl<sub>3</sub> verwandt. Als innerer Standard dienten TMS und HMDS. Die Signallagen sind sämtlich auf τ<sup>TMS</sup> = 10 ppm bezogen.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> F. G. Weber, *Tetrahedron* **25**, 4283 (1969)
- <sup>2</sup> F. G. Weber, *Ibid.* **26**, 2507 (1970)
- <sup>3</sup> F. G. Weber und K. Brosche, *Ibid.* **27**, 1435 (1971)
- <sup>4</sup> D. H. Williams und N. S. Bhacca, *Ibid.* **21**, 1641, 2021 (1965); J. D. Connolly und R. McCrindle, *Chem. & Ind.* 379 (1965)
- <sup>5</sup> F. G. Weber, *Z. Chem.* **12**, 177 (1972)