

# <sup>1</sup>H-NMR- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ERYTHRO-2-BROM-3-CHLOR-1,3-DIARYLPROPANONEN-1

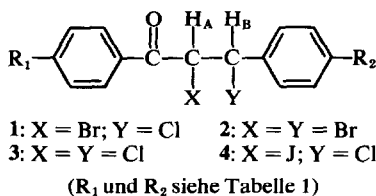
F. G. WEBER\* und E. REIMANN  
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR†

(Received in Germany 11 December 1972; Received in the UK for publication 10 July 1973)

**Zusammenfassung**—Durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren von erythro-2-Brom-3-chlor-1,3-diarylpropanonen-(1) (1) mit denen analoger Dihalogenide konnten die NMR-Signale des AB-Teiles den beiden nichtaromatischen Protonen H<sub>A</sub> oder H<sub>B</sub> und Banden im IR-Bereich 500–750 cm<sup>-1</sup> den C-Halogenschwingungen zugeordnet werden. Es wurden Hammett-Beziehungen für die NMR-Signale und die IR-Carbonylfrequenzen gefunden und Fragen der Weiterleitung von Substituenteneffekten diskutiert.

**Abstract**—By comparison of the <sup>1</sup>H-NMR- and IR spectra of erythro-2-bromo-3-chloro-1,3-diarylpropan-1-ones (1) with those of analogous dihalogenides, the NMR signals of the AB part have been assigned to both the non-aromatic protons H<sub>A</sub> or H<sub>B</sub> and bands in the IR region 500–750 cm<sup>-1</sup> to the C-halogen vibrations, respectively. Hammett relations for NMR signals and IR carbonyl frequencies were found and problems connected with transmission of the effects of substituents were discussed.

Zum Vergleich des spektroskopischen Verhaltens der erythro-2-Brom-3-chlor-1,3-diarylpropanone-(1) (1)<sup>1</sup> mit dem anderer 2,3-Dihalogen-1,3-diarylpropanone-(1) (2–4)<sup>2–5</sup> nahmen wir die NMR- und IR-Spektren dieser Verbindungen auf.



<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die in Chloroform gemessenen NMR-Spektren der 1 weisen wie die der Dichlorverbindungen 3 an Stelle des erwarteten AB-Quartetts ein Singulett der relativen Intensität 2 im Bereich  $\tau = 4.40 - 4.47$  ppm auf, das um durchschnittlich  $-0.09$  ppm gegenüber dem der entsprechenden 3 nach niederem Feld verschoben ist. Der Ersatz des 2-ständigen Chlor in 3 durch Brom in 1 reicht also nicht aus, um die Abschirmung des H<sub>A</sub>-Protons soweit zu verändern, dass wie bei den Dibromverbindungen 2 für H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> getrennte Signale aufzufinden sind, bewirkt aber offensichtlich eine für beide Protonen um den gleichen Betrag vergrößerte Entschirmung, aus welcher die Verschiebung des H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>-Singuletts resultiert. Dieser Sachverhalt deutet auf eine recht starke Nachbargruppenwechselwirkung zwischen den beiden Halogenen X und Y hin.

In CHCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Gemischen als Lösungsmittel liessen sich die H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>-Singuletts in normale AB-Quartetts auflösen. Entsprechend der "carbonyl plane"-Regel<sup>4,6</sup> sollte bei 1 das hier bei höherem Feld erscheinende Dublett des AB-Teiles dem H<sub>A</sub>-Proton, das bei niederem Feld liegende Dublett dem H<sub>B</sub>-Proton zugehörig sein. Vergleicht man die Signallagen von erythro-2-Brom-3-chlor-2-deutero-1-perdeuterophenyl-3-phenylpropanon-(1) (5)

5 (CHCl<sub>3</sub>):  $\tau_{H_B} = 4.43$  ppm

5 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\tau_{H_B} = 4.30$  ppm

mit denen von 1a, so wird diese Zuordnung eindeutig bestätigt.

Die in CHCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gemessenen vicinalen Kopplungskonstanten J<sub>AB</sub> (Tabelle 1) liegen zwischen 10.6 Hz und 11.4 Hz und damit im Bereich der für die bisher untersuchten erythro-Isomeren 2–4 gefundenen Grössenordnung. Sie bestätigen die Dominanz<sup>7–9</sup> des Konformerens mit antiperiplanaren Protonen mit 86–94% gegenüber den möglichen gauche-Formen.

Interessant ist die Abhängigkeit der in CHCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gemessenen Signallagen der Methinprotonen von den  $\sigma^+$ -Konstanten der Arylsubstituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>. Die Ursache der mit steigendem Elektronenattraktionsvermögen von R<sub>1</sub> erfolgenden Signalverschiebung nach höherem Feld sollte in der durch die Substituenten bewirkten Verstärkung der Wechselwirkung zwischen dem negativen  $\pi$ -System des anisotropen Lösungsmittelanteiles Benzol und dem positivierten C-

†DDR-104 Berlin, Invalidenstr. 42.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von erythro-2-Brom-3-chlor-1,3-diarylpropanonen-(1)

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	τ <sub>(CH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>)<sup>a</sup></sub>	τ <sub>H<sub>1</sub>A</sub> <sup>b</sup>	τ <sub>H<sub>1</sub>B</sub> <sup>b</sup>	J <sub>A,B</sub>	τ <sub>R<sub>1</sub>'</sub>	τ <sub>R<sub>2</sub>'</sub>	τ <sub>R<sub>1</sub></sub>	τ <sub>R<sub>2</sub></sub>	J <sub>CH<sub>3</sub>,CH<sub>2</sub></sub>
			[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
1a	H	H	4.41	4.55	4.44	10.8	—	—	—	—	—
1b	Br	H	4.45	4.58 <sup>c</sup>	4.28 <sup>c</sup>	10.8 <sup>c</sup>	—	—	—	—	—
1c	Cl	H	4.45	4.62	4.43	11.1	—	—	—	—	—
1d	F	H	4.47	4.62	4.42	10.8	—	—	—	—	—
1e	CH <sub>3</sub>	H	4.42	4.50	4.45	10.8	7.55	7.85	—	—	—
1f	CH <sub>3</sub> O	H	4.41	4.37	4.22	11.4	6.10	6.42	—	—	—
1g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4.40	4.48	4.37	10.6	8.74 <sup>t</sup>	8.94 <sup>t</sup>	7.27 <sup>q</sup>	7.53 <sup>q</sup>	—
1h	NO <sub>2</sub>	H	4.47	3.82 <sup>d</sup>	4.35 <sup>d</sup>	11.1 <sup>d</sup>	—	—	—	—	—
1i	H	Br	4.47	4.66	4.51	11.1	—	—	—	—	—
1k	H	Cl	4.46	4.61	4.47	10.8	—	—	—	—	—
1l	H	CH <sub>3</sub>	4.41	4.55	4.39	11.1	—	—	7.52	7.96	—
1m	H	CH <sub>3</sub> O	4.44	4.46	4.30	11.1	—	—	6.24	6.67	—
1n	H	NO <sub>2</sub>	4.38	4.44	4.29	11.4	—	—	—	—	—
1o	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	4.44	4.41	4.25	10.8	6.20	6.59	6.26	6.63	—
1p	NO <sub>2</sub>	Cl	4.51	4.64	4.42	11.4	—	—	—	—	—

<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> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; <sup>d</sup> in Aceton.Tabelle 2. IR-Absorptionsbanden von erythro-2-Brom-3-chlor-1,3-diarylpropanonen-(1) im Bereich 500–800 cm<sup>-1</sup>

Nr.	Absorptionsbandenlage [cm <sup>-1</sup> ] bei ca.														
	515	530	540	575	590	605	620	640	665	690	700	720	740	765	790
1a	—	525s	—	577s	—	608ss	620Sh	—	665m	692ss <sup>a</sup>	700ss	—	732ss	—	782m
5	522w	—	538ss	572m	590s	—	628w	645m	—	683s	700ss	—	—	—	780m
1b	—	530s	—	577s	—	608s	630w	—	675m	—	700s	720w	—	—	762s
1c	515w	—	538s	580m	—	611ss	630w	—	677m	—	702s	725Sh	—	—	765s
1d	—	526m	—	571s	—	607s	618m	—	677m	—	701s	—	—	—	778m
1e	—	523s	537w	570s	—	606ss	620m	640w	—	683m	700ss	720Sh	750m	770s	—
1f	515w	—	537m	572m	—	608s	615Sh	640w	—	683m	698s	727w	747m	775s	—
1g	513w	—	540m	570s	—	603ss	618m	636w	—	686Sh	698s	718m	757m	777s	790m
1h	517m	533w	560m	577m	—	609ss	630w	—	—	675m	703ss	—	735s	775s	—
1i	—	—	542w	—	591s	610w	625s	—	675Sh	692s	—	725m	747s	—	783m
1k	—	—	540s	—	593s	—	638m	—	—	690ss	—	725w	750ss	—	785s
1l	520m	—	545m	—	—	603s	620w	645Sh	655s	690ss	—	727m	740m	750s	—
1m	—	—	537s	560s	—	603ss	620w	637w	655s	690s	698s	728m	745s	755s	—
1n	—	525w	543m	—	590s	—	628m	—	—	683Sh	698s	715w	740s	—	782s
1o	—	—	540s	—	585m	—	627m	—	—	682m	—	—	735w	743s	782s
1p	—	530w	552w	—	593s	—	630w	—	655w	682m	—	713m	725w	752s	780m

<sup>a</sup> 685Sh.

Atom der polarisierbaren Carbonylgruppe der **1** zu suchen sein, welche zu einer mit steigendem  $\sigma^+$ -Wert des Arylsubstituenten verstärkten Abschirmung vor allem des  $H_A$ -Protons führt.<sup>10</sup> Dementsprechend hängt die Signallage des  $H_A$ -Protons in den Verbindungen **1a–1g** von  $R_1$  ab (Gleichung 1):

$$\begin{aligned} \tau_{H_A} [\text{ppm}] &= 0.268\sigma^+ + 4.57 \\ r &= 0.987 \quad s = 0.015 \quad n = 7 \end{aligned} \quad (1)$$

Da aber die  $H_A$ -Signallage bei den Verbindungen **1i–1m** in gleicher Weise vom Substituenten  $R_2$  abhängig ist (Gleichung 2):

$$\begin{aligned} \tau_{H_A} [\text{ppm}] &= 0.194\sigma^+ + 4.61 \\ r &= 0.98 \quad s = 0.021 \quad n = 4 \end{aligned} \quad (2)$$

muss  $R_2$  über die CHBr-CHCl-Gruppierung hinweg noch in beachtlichem Masse die Carbonylgruppe beeinflussen.

Eine derartige Unterscheidung des Einflusses von  $R_1$  bzw.  $R_2$  auf das  $H_B$ -Signal wird für die Mehrzahl der einfach substituierten **1** nicht mehr deutlich. Die Lage des Signals für das  $H_B$ -Proton hängt bei **1a, 1d, 1e** und **1g** (eventuell auch für **1b** und **1c**) in gleichem Masse von  $R_1$ , wie bei **1i–1m** von  $R_2$  ab (Gleichung 3):

$$\begin{aligned} \tau_{H_B} [\text{ppm}] &= 0.214\sigma^+ + 4.45 \\ r &= 0.974 \quad s = 0.016 \quad n = 8 \end{aligned} \quad (3)$$

Wir glauben, in der unterschiedlichen Beeinflussung von  $\tau_{H_A}$  und  $\tau_{H_B}$  durch die verschiedenen Arylsubstituenten  $R_1$  bzw.  $R_2$  eine Unterstützung für die sich aus den IR-Spektren ergehende Weiterleitung von Substituenteneffekten über die CHX-CHY-Gruppe (siehe unten) gefunden zu haben.

**IR-Spektren.** Die Festkörper-Infrarotspektren der **1** sind im Bereich von  $800 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1700 \text{ cm}^{-1}$  denen der entsprechenden **2–4** sehr ähnlich. Wenn man von Intensitätsänderungen und geringfügigen Bandenverschiebungen absieht, weisen die Spektren gleichartig substituierter **1–4** trotz unterschiedlicher Halogene an der Propanonkette in der Regel keine wesentlichen Unterschiede auf. Deutliche Differenzen zwischen den Spektren der vier Verbindungsklassen treten dagegen im Bereich  $400\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  auf, in dem eine Vielzahl mittlerer bis sehr starker Banden neben einigen schwachen zu finden ist.

Eine Zuordnung diskreter Absorptionen zu den C-Halogenschwingungen stiess auch bei den **1** auf erhebliche Schwierigkeiten, da im gleichen Bereich sowohl die Gerüst- als auch die Aryl-out-of-plane-Schwingungen liegen. Durch Vergleich der Spektren der **1** (Tabelle 2) mit denen der **2–4** ergab sich, dass die im Bereich  $590\text{--}611 \text{ cm}^{-1}$  auftretende starke bis sehr starke Absorption mit grosser Wahrscheinlichkeit der  $C_2$ -Br-Schwingung zugeordnet werden kann.

Als ausgesprochen problematisch erwies sich zunächst die versuchte Zuordnung der  $C_3$ -Cl-Schwingung. Hier durfte auf Grund der Spektrenvergleiche angenommen werden, dass diese im Bereich der out-of-plane-Schwingungen der Phenylprotonen absorbiert und möglicherweise in den Bereich  $675\text{--}710 \text{ cm}^{-1}$  fällt, so dass sie nicht unbedingt als gesonderte Bande gefunden werden muss. Die in einigen Fällen beobachtete Verbreiterung der sonst scharfen Absorption des monosubstituierten Phenylkernes spricht dafür. Eine starke Unterstützung findet diese Annahme dadurch, dass die Verbindung **1a** eine sehr starke Doppelbande mit scharfen Peaks bei  $692 \text{ cm}^{-1}$  und  $700 \text{ cm}^{-1}$  mit einer angedeuteten Schulter bei  $685 \text{ cm}^{-1}$  zeigt, während die strukturanaloge, partiell deuterierte Verbindung **5** eine mittelstarke Bande bei  $683 \text{ cm}^{-1}$  und eine sehr starke bei  $700 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Letztere ist der out-of-plane-Schwingung des 3-ständigen Phenylkernes zuzuordnen, während wir die Bande bei  $683 \text{ cm}^{-1}$  als  $C_3$ -Cl-Absorption ansprechen. Die out-of-plane-Schwingung des 1-Phenylkernes wird durch die Deuterierung nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben und könnte mit der im Spektrum von **5** neu auftretenden starken Bande bei  $583 \text{ cm}^{-1}$  identisch sein.

Für die Lage der IR-Carbonylfrequenzen der **1** hatten wir auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen<sup>11,12</sup> erwartet, dass diese sich etwa in der Mitte zwischen den CO-Frequenzen der **2** und der **3** einordnen würden. Es zeigt sich aber, dass die  $\nu_{C=O}$  der **1** in der Nähe der  $\nu_{C=O}$  der Dibromverbindungen **2** liegen. Man darf daher annehmen, dass die Beeinflussung der Carbonylgruppe bei den **1** durch das benachbarte Brom bestimmt wird und dass der Einfluss des  $\beta$ -ständigen Chlor hier geringer als erwartet bleibt.

Wie Tabelle 3 zeigt, weisen die  $\nu_{C=O}$  der **1** den gleichen substituentenabhängigen Gang auf, wie wir ihn bereits bei den **2, 3** und **4** konstatiert hatten.<sup>3,11,12</sup> Wie erwartet gehorchen die Carbonylfrequenzen der nur am 1-Phenylkern substituierten Verbindungen **1a–1h** der Geradengleichung (4):

$$\begin{aligned} \nu_{C=O} [\text{cm}^{-1}] &= 24.68\sigma + 1680.8 \\ r &= 0.988 \quad s = 1.34 \quad n = 8 \end{aligned} \quad (4)$$

Bei den Verbindungen **1i, 1k** und **1p**, mit Einschränkungen bei **1n**, lässt sich der durch die CHBr-CHCl-Gruppe abgeschwächte Einfluss des jeweiligen Substituenten  $R_2$  auf die Carbonylfrequenz durch den aus der Beziehung (5)<sup>12</sup> ermittelten Abschwächungskoeffizienten

$$f_{\text{CHX-CHY}} = -0.17857 \sum \sigma_{\text{X,Y}}^* + 1.25 \quad (5)$$

$f_{\text{CHBr-CHCl}} = 0.225$  erfassen. Dagegen haben wir bei **1m** und **1o** ( $R_2 = \text{CH}_3\text{O}$ ) entsprechend unseren bisherigen Erfahrungen mit den analogen **2** und **4**<sup>11</sup> den unkorrigierten  $\sigma_1$ -Wert für die Methoxygruppe und

Tabelle 3. IR-Carbonylfrequenzen und Substituentenkonstanten

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1σ</sub>	f · R <sub>2σ</sub> (f=0.225)	Σσ	ν <sub>C=O</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
1a	H	H	0.0	0.0	0.0	1682
1b	Br	H	0.45	0.0	0.45	1691
1c	Cl	H	0.47	0.0	0.47	1692
1d	F	H	0.52	0.0	0.52	1693
1e	CH <sub>3</sub>	H	0.19 <sup>a</sup>	0.0	0.19	1686
1f	CH <sub>3</sub> O	H	-0.27	0.0	-0.27	1672
1g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-0.10 <sup>b</sup>	0.0	-0.10	1680
1h	NO <sub>2</sub>	H	0.63	0.0	0.63	1697
1i	H	Br	0.0	0.10	0.10	1685
1k	H	Cl	0.0	0.11	0.11	1683
1l	H	CH <sub>3</sub>	0.0	0.19 <sup>a</sup>	0.19	1687
1m	H	CH <sub>3</sub> O	0.0	0.25 <sup>c</sup>	0.25	1688
1n	H	NO <sub>2</sub>	0.0	0.14	0.14	1688
1o	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	-0.27	0.25 <sup>c</sup>	-0.02	1682
1p	NO <sub>2</sub>	Cl	0.63	0.11	0.52	1694

<sup>a</sup>σ<sub>S</sub>\* nach l.c.;<sup>14</sup> <sup>b</sup>aus σ<sub>1</sub> = 0.49 σ\* nach l.c.;<sup>13</sup> <sup>c</sup>σ<sub>1</sub> unkorrt.

im Falle von **1l** die σ<sub>S</sub>\*-Konstante<sup>14</sup> für R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> verwandt. Damit lässt sich nun für die Verbindungen **1i–1p** eine der Gleichung (4) vergleichbare Beziehung (6) aufstellen:

$$\nu_{C=O} [\text{cm}^{-1}] = 22.94 f \cdot R_2 \sigma + 1682 \cdot 1 \quad (6)$$

$$r = 0.981 \quad s = 1.49 \quad n = 6$$

wobei **1n** zunächst nicht berücksichtigt wurde.

Die relativ geringen Unterschiede zwischen den Gleichungen (4) und (6) lassen eine einheitliche Korrelationsgerade zwischen den ν<sub>C=O</sub>-Frequenzen und Σσ\* für alle **1** sinnvoll erscheinen. In diese Korrelation wurde **1n** einbezogen, obwohl dadurch ein etwas niedrigerer Korrelationskoeffizient und eine grössere Standardabweichung in Kauf genommen werden mussten. Die so erhaltene Gerade gehorcht der Gleichung (7):

$$\nu_{C=O} [\text{cm}^{-1}] = 23.96 \Sigma \sigma + 1681.6 \quad (7)$$

$$r = 0.975 \quad s = 1.47 \quad n = 15$$

und ordnet sich damit bezüglich des Anstieges an der unteren Grenze der für die erythro-2,3-Dihalogen-1,3-diarylpropanone-(1) bisher erhaltenen Korrelationen ein. Gleichung (6) beweist, dass ebenso wie bei den Verbindungsklassen **2–4** die über die CHX-CHY-Gruppierung erfolgende Weiterleitung der elektronischen Effekte der Arylsubstituenten R<sub>2</sub> auch bei den **1** vorhanden und quantitativer fassbar ist, wobei der Grad der Weiterleitung von der Natur der Halogene X und Y an der Propanonkette abhängt (Gleichung 5). Dieser abgeschwächte Einfluss des Substituenten R<sub>2</sub> darf, wie Gleichung (7) zeigt, auch bei den **1** gegenüber dem direkten Einfluss von R<sub>1</sub> auf die Carbonylgruppe nicht vernachlässigt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die **1** in ihrem NMR-spektroskopischen Verhalten stark den Dichlorverbindungen **3** ähneln. Bezüglich der IR-C-Halogenfrequenzen ordnen sich die **1** gut zwischen die **2** und **3** ein. Die C<sub>2</sub>-Br-Absorption ist etwas nach höheren Frequenzen gegenüber den **2** verschoben, während die C<sub>3</sub>-Cl-Schwingung bei höheren Wellenzahlen als bisher angenommen absorbiert. Bezüglich der Substituentenabhängigkeit der ν<sub>C=O</sub> ähneln die **1** sehr den Dibromverbindungen **2**. Die hier gefundene Weiterleitung von Substituenteneffekten über die CHBr-CHCl-Gruppierung wird durch die NMR-Untersuchungen bestätigt.

#### EXPERIMENTELLES

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät KRS 60 des VEB Carl Zeiss Jena bei 24°C und Sättigungskonzentration gemessen. Als Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders angegeben, CHCl<sub>3</sub> und CHCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:3) verwandt. Als innerer Standard diente HMDS. Die Signalen sind sämtlich auf τ<sup>TMS</sup> = 10 ppm bezogen. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena in KBr aufgenommen und sind gegen Polystyrol als Eichsubstanz korrigiert. Die relativen Intensitäten der Banden sind durch die Zeichen w = wenig, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark und Sh = Schulter ausgedrückt.

*Erythro-2-Brom-3-chlor-2-deutero-1-perdeuterophenyl-3-phenylpropanon* (**1**) (**5**). Entsprechend Methode C in l.c.<sup>1</sup> wurde α,2',3',4',5',6'-Hexadeuterochalkon<sup>15</sup> in frisch aus Acetanhydrid und D<sub>2</sub>O dargestellter CH<sub>3</sub>COOD mit der äquimolaren Menge NBS und überschüssigem DCl in CH<sub>3</sub>COOD (aus CH<sub>3</sub>COCl und D<sub>2</sub>O) umgesetzt. Nach wiederholtem Kristallisieren aus Äthanol farblose Kristalle vom F. 130–132°C (korr.); Ausbeute 15%.

*Erythro-2-Brom-3-chlor-1-(4-fluorphenyl)-3-phenylpropanon*-(**1**) (**1d**). Analog Methode C in l.c.<sup>1</sup> wurden 0.01 Mol 4'-Fluorchalkon mit 0.01 Mol NBS in Eisessig wie folgt umgesetzt:

(a) in Gegenwart von 2 ml konz. HCl; Ausbeute 34%;

(b) in Gegenwart von 0.01 Mol Tetraäthylammoniumchlorid; Ausbeute 39%;

\*Zur Bedeutung von Σσ siehe l.c.<sup>3,12</sup>

(c) in Gegenwart von 0.01 Mol Tetraäthylammoniumchlorid und 1 ml 65 %iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Ausbeute 34%. Wiederholtes Kristallisieren aus wässrigem Äthanol ergab farblose Kristalle vom F. 160–161°C (korr.). C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>BrClFO, 341.6: Ber. C, 52.74; H, 3.24. Gef. C, 53.03; H, 2.99%.

*Danksagung*—Die Autoren danken Herrn Dr. H. Köppel für die Aufnahme der NMR-Spektren sehr herzlich.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>F. G. Weber und E. Reimann, *Z. Chem.* **12**, 176 (1972)  
<sup>2</sup>F. G. Weber, *Tetrahedron* **25**, 4283 (1969)  
<sup>3</sup>F. G. Weber, *Ibid.* **26**, 2507 (1970)  
<sup>4</sup>F. G. Weber und K. Brosche, *Ibid.* **27**, 1435 (1971)  
<sup>5</sup>F. G. Weber und H. Köppel, *Ibid.* **28**, 4183 (1972)  
<sup>6</sup>D. H. Williams und N. S. Bhacca, *Ibid.* **21**, 1641, 2021 (1965); J. D. Connolly und R. McCrindle, *Chem. & Ind.* **379** (1965)  
<sup>7</sup>C. A. Kingsbury und W. B. Thornton, *J. Org. Chem.* **31**, 1000 (1966); C. A. Kingsbury und D. C. Best, *Ibid.* **32**, 6 (1967)  
<sup>8</sup>A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 743 (1962)  
<sup>9</sup>S. L. Spassov, *Tetrahedron* **25**, 3631 (1969)  
<sup>10</sup>A. B. Turner, R. E. Lutz, N. S. McFarlane und D. W. Boykin Jr., *J. Org. Chem.* **36**, 1107 (1971)  
<sup>11</sup>F. G. Weber, *Z. Chem.* **9**, 308 (1969)  
<sup>12</sup>F. G. Weber, *Ibid.* **11**, 155 (1971)  
<sup>13</sup>G. Schott, *Ibid.* **6**, 321 (1966)  
<sup>14</sup>J. E. Bloor und D. B. Copley, *Chem. & Ind.* 526 (1960)  
<sup>15</sup>F. G. Weber, *Z. Chem.* **12**, 177 (1972)