

Brom-acetoxylierung 4-substituierter Chalkone durch N-Bromsuccinimid und Eisessig

Von

A. Jovtscheff, S. L. Spasov, J. N. Stefanovsky, L. Stoilov
und W. Gotschewa

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia 13

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1968)

Die gekoppelte Anlagerung von Bromkation (aus N-Bromsuccinimid) und Acetatanion (aus Eisessig) an 4-substituierte Chalkone gestattet, die entsprechenden 4-substituierten β -Phenylbromacetoxypropiophenone zu gewinnen. Die Geschwindigkeit der Bromacetoxylierung steigt in der folgenden Reihe an: 4-Nitro-, 4-Chlor-, Chalkon, 4-Methyl- und 4-Methoxychalkon. Das Verhältnis der Stellungsisomeren der Bromacetoxyderivate und ihre bevorzugten Konformationen lassen sich auf NMR-spektroskopischem Wege ermitteln.

The coupled addition of bromo cations, arising from N-bromosuccinimide, and acetoxy anions from acetic acid, to 4-substituted chalcones yielded a mixture of the position isomers of the corresponding 4-substituted β -phenyl bromoacetoxypropiophenones. The dependence of the rate of bromoacetoxylation on the nature of substituents in position 4 was found to increase in the following order: nitro, chloro, hydrogen, methyl, methoxy. The ratio of isomers formed and their preferred conformations were deduced from their NMR spectra.

Einer von uns¹⁻⁵ untersuchte die gekoppelte Anlagerung von N-Bromsuccinimid (NBS) und Eisessig an die Doppelbindung (Brom-acetoxylierung).

¹ A. Jovtscheff, C. r. Acad. bulg. Sci. **12**, 235 (1959); Chem. Abstr. **54**, 22351 a (1960).

² A. Jovtscheff, Chem. Ber. **93**, 2048 (1960); **95**, 2629 (1962).

³ A. Jovtscheff, Nahrung **3**, 153 (1959); Chem. Abstr. **54**, 4000 e (1960).

⁴ A. Jovtscheff, J. prakt. Chem. [4] **28**, 186 (1965).

⁵ A. Jovtscheff, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss. **2**, 53 (1965).

rung) ungesättigter Fettsäuren¹⁻⁴ und endständiger Olefine⁵. Die Brom-acetoxylierung verläuft quantitativ nach dem heterolytischen Mechanismus einer *trans*-Addition von Bromkation (aus dem *NBS*) und Acetat-anion (aus dem Eisessig) an die Doppelbindung der ungesättigten Verbindungen zu den entsprechenden Bromacetoxyderivaten². Die Geschwindigkeit der Anlagerung hängt vom Ungesättigtheitsgrad⁵ und der Art der Doppelbindung^{4, 5} so ab, daß sie mit Zunahme der Elektronendichte ansteigt, was auf den elektrophilen Charakter der Brom-acetoxylierung hinweist. Die Geschwindigkeitskonstante der letzteren folgt einer Gleichung zweiter Ordnung⁵.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der gekoppelten Anlagerung von *NBS* und Eisessig an einige 4-substituierte Chalkone. Im Rahmen unserer Arbeit war von Interesse die Feststellung des Einflusses der Substituenten auf die Geschwindigkeit der Brom-acetoxylierung und auf das Mengenverhältnis der Stellungsisomeren im Reaktionsgemisch der gewonnenen Bromacetoxyderivate.

Bekanntlich reagiert *NBS* in siedendem CCl_4 wie elementares Brom in Gegenwart oder Abwesenheit von Dibenzoylperoxid mit einigen Chalkonen und bromiert die Doppelbindung einiger α, β -ungesättigter Phenylketone, insbesondere auch Chalkone. In manchen Beispielen mit verschiedenen Substituenten wirkt *NBS* aus sterischen Gründen substituierend zu 4-substituierten α -bromierten Chalkonen⁶.

Bezüglich der Anlagerung von Chlor oder Brom an substituierte Chalkone ist bekannt, daß in Eisessig das Chalkon Chlor 13mal langsamer (Brom 24mal langsamer) addiert als 4-Methyl-, 3mal schneller als 4-Chlor-, 34mal schneller als 2-Chlor- und 260mal schneller als 3-Nitrochalkon. Dies weist auf den elektrophilen Charakter der Halogenierung der Chalkone durch Chlor und Brom hin⁷.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir Chalkon und folgende vier 4-Methyl-, 4-Methoxy-, 4-Chlor- und 4-Nitrochalkone.

Die von uns bei der Umsetzung der obengenannten Chalkone mit *NBS* in Eisessig gewonnenen Produkte (Ausb. über 85% d. Th.) charakterisierten wir durch Schmp. oder Brechungsindex und identifizierten sie durch Elementaranalyse und Spektren als die entsprechenden 4-substituierten- β -Phenyl-bromacetoxypropiophenone. Die IR- und NMR-Spektren der isolierten Reaktionsprodukte zeigten den monosubstituierten Benzolring, die Abwesenheit der Doppelbindung der Ausgangs-Chalkone und die neu eingetretene Acetoxygruppe an, d. h., daß die Benzolringe der Chalkone an der Umsetzung mit *NBS* unter den von uns

⁶ P. L. Southwick, L. A. Pursglove und P. Numerof, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1600, 1604 (1950).

⁷ P. B. D. de la Mare und R. Bolton, Electrophil. Addit. to unsat. Systems, Amsterdam 1966, S. 84.

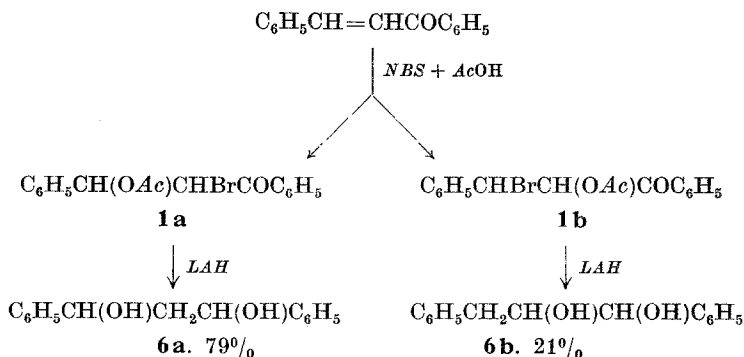
erwähnten Bedingungen nicht teilnahmen. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit unserem Befund, daß Benzophenon mit *NBS* unter denselben Bedingungen im Laufe längerer Zeit (2 Tage) nicht reagiert.

Die Abhängigkeit zwischen der Dauer der Brom-acetoxylierung von Chalkonen und der Menge des umgesetzten *NBS* in Eisessig verfolgten wir titrimetrisch³.

Aus Tab. 1 ist zu sehen, daß die Geschwindigkeit der Brom-acetoxylierung von der Änderung der Elektronendichte der Doppelbindung unter dem Einfluß der verschiedenen Substituenten in der 4-Stellung abhängt und in der folgenden Reihe ansteigt: 4-Nitro- > 4-Chlor- > > nichtsubstituiertes Chalkon > 4-Methyl- > 4-Methoxy-chalkon. Denkt man an den früher von uns festgestellten elektrophilen Charakter der Brom-acetoxylierung der olefinischen Doppelbindung^{4, 5} und den Elektronen anziehenden bzw. abgebenden Charakter der Substituenten der von uns verwendeten Chalkone, so zeigt sich, daß die von uns gefundene Reihe der Geschwindigkeiten der Brom-acetoxylierung mit der Theorie gut übereinstimmt.

Kenngrößen und analytische Daten der gewonnenen Brom-acetoxyderivate der Chalkone sind in Tab. 2 gegeben.

Wegen des verschieden starken elektronenabgebenden Effektes der Phenyl- und Carbonylgruppe ist die Doppelbindung des Chalkons polarisiert. In Anbetracht des elektrophilen Charakters der Brom-acetoxylierung ist zu erwarten, daß von den beiden möglichen bromacetoxylierten Chalkonen dasjenige überwiegt, in dem das Brom in α -Stellung (Produkt **1a**, siehe Schema) steht. Die Bildung einer geringen Menge des zweiten Isomeren **1b** ist nicht ausgeschlossen.



Das Verhältnis der Isomeren **1a** und **1b** wurde auf folgender Weise bestimmt: das Gemisch von **1a** mit **1b** wurde durch Umsetzung mit LiAlH_4 in ein Gemisch von Diphenyl-dihydroxy-propanen (**6a** + **6b**) übergeführt, die durch Elementaranalyse und IR-Spektren identifiziert wurden. Die Bestimmung der Glykole (im Gemisch) wurde durch Oxyda-

tion mit Periodsäure (nach *Malaprade*) titrimetrisch durchgeführt. Das gewonnene Ergebnis zeigte, daß das Isomere (**6b**) mit vicinalen Hydroxylgruppen 21% ausmacht, so daß für das andere Isomere (**6a**) 79% verbleiben. Die Brom-acetoxylierung des Chalkons verläuft also so, daß die beiden Isomeren ungefähr im Verhältnis 4:1 entstehen, wobei das α -Brom- β -acetoxy- β -phenyl-propiophenon (**1a**) überwiegt. Dieses Ergebnis entspricht gut dem elektrodonoren Effekt der Phenylgruppe und der daraus resultierenden Stabilisierung des bromhaltigen Carbonium-Ions, das sich als Ergebnis des elektrophilen Angriffs von NBS an die Doppelbindung des Chalkons bildet.

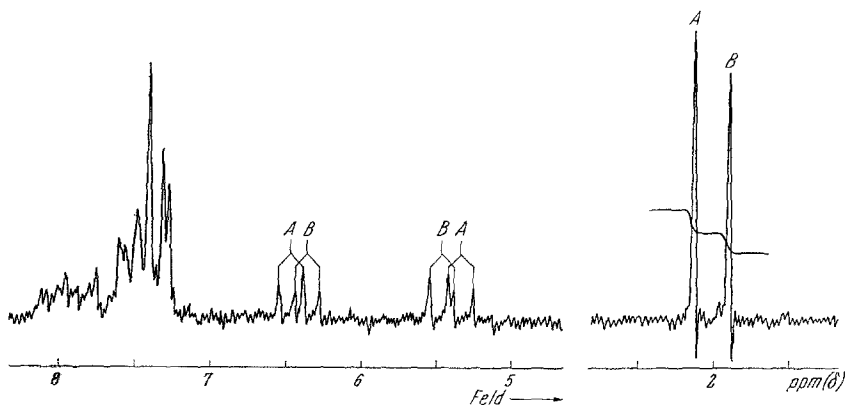


Abb. 1. NMR-Spektrum von bromacetoxyliertem 4-Chlorchalkon (Gemisch der Isomeren **a** : **b** = 55 : 45)

Das Verhältnis der beiden Stellungsisomeren **a** und **b** der Brom-acetoxylierungsprodukte einiger 4-substituierter Chalkone wurde durch NMR-Spektren ermittelt. Die Spektralparameter der Verbindungen sind in Tab. 3 gegeben. In manchen Fällen, z. B. bei den Derivaten des 4-Methoxy- und 4-Nitrochalkons, wurden die Derivate auch in reinem Zustand (s. exper. Teil) isoliert.

Ein typisches Spektrum eines Gemisches der beiden Isomeren **a** und **b** (im Falle des Derivates von 4-Chlorchalkon) ist in Abb. 1 zu sehen.

Das Verhältnis der beiden Stellungsisomeren wurde durch Vergleichen der Flächen der Signale für die Acetoxygruppe bestimmt. Für das aus Chalkon gewonnene Produkt **1** lag das Verhältnis der Flächen bei 77 : 33, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das nach *Malaprade* erhalten wurde. Das Signal der Acetoxygruppe in **1a** tritt bei schwächerem Felde auf als in **1b**, d. h. $\delta_{AcO}^a > \delta_{AcO}^b$.

Nimmt man an, daß dieselbe relative Position der Signale auch bei anderen Verbindungen gültig ist, so kommt man zu den in Tab. 1 und 2

gegebenen Verhältnissen der Isomeren **a** und **b**, welche mit den entsprechend dem Charakter der Substituenten am Benzolring erwarteten übereinstimmen. Das Derivat des 4-Methoxychalkons (**3**) zeigte praktisch nur das Signal für ein Isomeres (das zweite liegt in sehr geringer Menge vor); es ist auf Grund der kinetischen Ergebnisse (Tab. 1) und der Korrelation der chemischen Verschiebung des Methinprotons neben der Acetoxygruppe (Abb. 2) als das Isomere **a** aufzufassen.

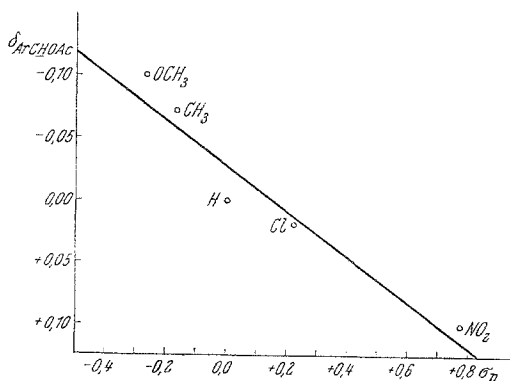


Abb. 2. Korrelation zwischen Hammettschen σ -Konstanten und chemischen Verschiebungen von AcCHOAc -Protonen des **a**-Isomeren

Von den Signalen der Methinprotonen ist nach den Regeln von Shoolery⁸ zu erwarten, daß das Signal des Protons an dem Kohlenstoffatom, das die Acetoxygruppe trägt, bei einem niedrigeren Felde zu finden ist als das des Protons am bromierten Kohlenstoffatom (Differenz ca. 1 ppm). Dies gilt sowohl für das Isomere **a** als auch für **b**.

Der größere Wert der Konstante der Spin—Spin-Wechselwirkung der vicinalen Methinprotonen beweist, daß die Konformation mit anti-periplanaren Methin-Wasserstoffatomen⁹ in allen von uns gewonnenen Brom-acetoxyderivaten ausgeprägt überwiegt.

Da die von uns verwendeten Ausgangs-Chalkone zur *trans*-Reihe gehören und die Brom-acetoxylierung als *trans*-Addition verläuft², ist anzunehmen, daß die von uns hergestellten bromacetoxylierten Chalkone zur *erythro*-Reihe gehören*.

* In diesem Falle stellen die Formeln in Abb. 3 die bevorzugten Konformationen der beiden Isomere **a** und **b** dar.

⁸ W. Simon und T. Clerc, Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Frankfurt/Main 1967, S. 65.

⁹ A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 743 (1962).

Wie bekannt¹⁰, sind in manchen Fällen Korrelationen zwischen den chemischen Verschiebungen der zum Benzolring α -ständigen Wasserstoffatome und den Konstanten der Substituenten in *m*- und *p*-Stellung (nach Hammett, Taft u. a.) festzustellen. In unserem

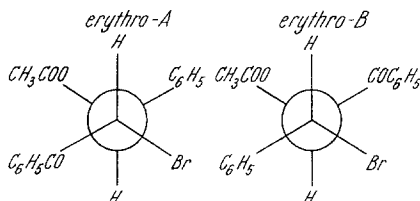


Abb. 3. Bevorzugte Konformationen der beiden Isomeren **a** und **b** von bromacetoxyliertem Chalkon

Falle wurde eine ähnliche Korrelation für die entsprechenden Protonen der *a*-Isomeren mit den Hammettschen σ_p -Konstanten der Substituenten in 4-Stellung des Benzolringes gefunden (Abb. 2). Diese Korrelation ist zugleich eine zusätzliche Bestätigung der richtigen Auswertung der Signale

der Methinprotonen der Stellungsisomeren in den von uns untersuchten Gemischen.

Experimenteller Teil

Sämtliche umgesetzten Chalkone gehören zur *trans*-Reihe und die daraus gewonnenen *racem*-Bromacetoxyderivate zur *erythro*-Reihe. Die Schmp. wurden auf dem Kofler-Heiztisch bestimmt. Die IR-Spektren (1% CCl₄, 1 mm) wurden mit dem UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena, und die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 Spektrometer (10–15%, CDCl₃) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Werte) gegen TMS als inneren Standard gegeben.

Für die Ansätze wurden folgende Substanzen verwendet:

N-Bromsuccinimid (NBS) nach¹² hergestellt und aus Wasser umkristallisiert; Reinheit etwa 98% (jodometrisch).

Chalkon von Schuchardt, München; Schmp. 57–58° (Lit. 57–59°¹³).

4-Methylchalkon nach¹⁴ hergestellt, Schmp. 94–95° (Lit. 96,5°¹⁴).

4-Methoxychalkon nach¹⁵ hergestellt, Schmp. 75–76° (Lit. 77–78°¹⁵).

4-Chlorchalkon nach¹⁶ hergestellt, Schmp. 113–114° (Lit. 113–114°¹⁶).

4-Nitrochalkon nach¹⁷ hergestellt, Schmp. 162–162,5° (Lit. 162,5°¹⁷).

Perjodsäure (HJO₄ · 2 H₂O) von „Carlo Erba“; Reinheit 99,5%.

¹⁰ K. L. Williamson, N. C. Jacobus und K. T. Soucy, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4021 (1964).

¹¹ L. M. Batuner und M. E. Posin, Matemat. Meth. in der chem. Technik [russ.], 3. Aufl., Leningrad 1960, S. 501 ff.

¹² K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, Ann. Chem. **551**, 80 (1942).

¹³ C. Weygand, Ann. Chem. **472**, 143 (1929).

¹⁴ V. Hanzlik und A. Bianchi, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2282 (1899).

¹⁵ F. J. Pond und A. S. Shoffstall, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 658 (1900).

¹⁶ R. v. Walther und W. Raetze, J. prakt. Chem. [2] **65**, 258 (1902).

LiAlH_4 von *Fluka* AG. Chemische Fabrik, Buchs SG.

Eisessig gegen Chromsäure indifferent.

Bestimmung des bei der Bromacetoxylierung umgesetzten NBS

Zu 0,25 mMol eines Chalkons wurden in einem Jodzahlkolben genau 10 ml *NBS*-Reagens (18 g in 1 l Eisessig) zugesetzt und im Dunkeln stehen gelassen. Nach definierten Zeiten gab man in den Kolben 10 ml 10proz. KJ-Lösung und etwa 100 ml Wasser. Das freigesetzte Jod wurde mit 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert³ (s. Tab. 1). Eine Blindprobe wurde entsprechend behandelt.

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeit der Bromacetoxylierung von Chalkonen und Isomeren-Verhältnis der gewonnenen Produkte

Ausgangs-Chalkon	Dauer der 50proz. Umsetzung bei Raumtemp., Stdn.	Gewonnenes Rohprodukt	
		Substit. -propiophenon	a : b ^a (%)
4-Methoxychalkon	2	Bromacetoxy- β-(p-anisyl)-	> 90% a
4-Methylchalkon	17	Bromacetoxy- β-(p-tolyl)-	80 : 20
Chalkon	20	Bromacetoxy- β-phenyl-	77 : 23 79 : 21 ^b
4-Chlorchalkon	23	Bromacetoxy- β-(p-chlorphenyl)-	55 : 45
4-Nitrochalkon	38	Bromacetoxy- β-(p-nitrophenyl)-	50 : 50

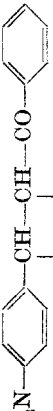
^a **a** = α-Brom-β-acetoxy-isomeres; **b** = β-Brom-α-acetoxy-isomeres; **a** : **b** wurde NMR-spektroskopisch bestimmt (Flächen der CH_3COO -Signale).

^b Bestimmt nach *Malaprade* (s. exper. Teil).

Herstellung von Bromacetoxy-β-phenyl-propiophenon (Gemisch von **1a** : **1b** = 80 : 20)

In 250 ml Eisessig wurden 5,2 g (25 mMol) Chalkon zu 9,0 g *NBS* (0,50 mMol) zugegeben, nach 10–15 Min. Schütteln zur Gänze gelöst und bei Raumtemp. im Dunkeln 3 Tage stehengelassen. Die klare Lösung wurde mit 1 l Wasser vermischt und ausgeäthert. Nach Auswaschen bis zu neutraler Reaktion (Kongorot) und Trocknen (Na_2SO_4) wurde der Äther abdestilliert. Es wurden 7,3 g (85% d. Th.) eines zähen, gelb-grün gefärbten Öls, $n_D^{20} = 1,5710$, gewonnen. Verseifungszahl 326,1 (ber. 323,2), daher Mol.-Gewicht gef. 344,1, ber. 347,2. Elementaranalyse, s. Tab. 2.

¹⁷ R. Sorge, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1065 (1902).

Verbindungen	Anteil in %	n_D^{20}	Schmp., °C	Mol.- Gewicht		C		H		Br		N	
						ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
4a, 	55	—	92—93	381,6	53,96	53,49	3,66	3,88	—	—	—	—	—
4b, 	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5a, 	50	—	95—97	392,2	—	—	—	—	20,37	19,81	3,56	3,68	—
5b, 	50	—	117—119	392,2	—	—	—	—	20,37	20,90	3,56	4,17	—

IR-Absorption (s. Abb. 4): 1680/cm (Benzoylgruppe), 1750/cm (Acetoxygruppe) und 700/cm (monosubstituierter Benzolring).

NMR-Signale: s. Tab. 3.

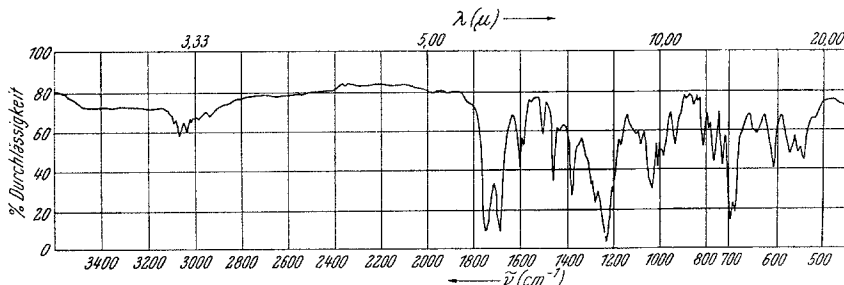


Abb. 4. IR-Spektrum vom bromacetoxylierte Chalkon (Gemisch von **a**- und **b**-Isomerem 80 : 20; Kapillarschicht)

Überführen des Bromacetoxy-β-phenyl-propiophenons in 1,3-Diphenyl-1,3-dihydroxypropan

In einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit CaCl_2 -Rohr) versehenen Kolben ließ man zu der Suspension von 2,85 g (75 mMol) LiAlH_4 in 150 ml absol. Äther bei äußerer Kühlung unter stetigem Rühren eine Lösung von 5,20 g (15 mMol) Bromacetoxy-β-phenyl-propiophenon in 100 ml absol. Äther im Laufe einer Stunde zutropfen. Unter Wasserstoffentwicklung gerät der Äther ins Sieden. Nach 3stdg. Erhitzen wurden der entstandene Komplex und das überschüssige Hydrid durch Zutropfen von Wasser zersetzt. Das äther. Filtrat wurde abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Es wurden 3,18 g (93% d. Th.) einer gelb gefärbten und zähen halogenfreien (*Beilstein*) Substanz, $n_D^{20} = 1,5690$, gewonnen (**6a**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 78,90, H 7,06. Gef. C 77,28, H 6,86.

IR-Absorption: 3620/cm (freie OH-Gruppe), 3540/cm (gebundene OH-Gruppe) und 1060/cm (primäre OH-Gruppe).

Bestimmung des Verhältnisses der Stellungsisomeren des Diphenyldihydroxypropans nach Malaprade

0,25 mMol des rohen Diphenyldihydroxypropans und genau 20 ml Perjodsäure-Reagens (5,7 g in 1 l Eisessig) wurden nach Durchschütteln in einem gut verschlossenen Jodzahlkolben im Dunkeln bei Raumtemp. stehengelassen. Eine Blindprobe wurde ebenso behandelt. Nach 30 Min. gab man in den Kolben 15 ml 10proz. KJ-Lösung und etwa 100 ml Wasser. Das freigesetzte Jod wurde mit 0,1*n*- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert.

Zwei Parallel-Proben ergaben im Mittel 21,3% vic. Diol (**6b**).

Tabelle 3. NMR-Parameter von bromacetoxylierten Chalkonen

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Werte) gegen Tetramethylsilan als innerer Standard, die Kopplungskonstante J_{vic} in Hz gegeben.

Ausgangs-Chalkone	Brom-acetoxy-derivate ^a	Signale von a				Signale von b				Signale von a + b <i>Ar</i> und <i>Ph</i> , Multiplett
		<i>Ar</i> CHOAc	<i>Ph</i> COCHBr	J_{vic}	CH ₃ COO	<i>Ph</i> COCHOAc	<i>Ar</i> CHBr	J_{vic}	CH ₃ COO	
Chalkon	a + b	6,45	5,34	9,5	2,12	b	b	b	1,88	7,0—8,1
4-Methylchalkon	a + b	6,38	5,46	9,9	2,11	b	b	b	1,85	7,0—8,1
4-Methoxychalkon	a	6,35	5,40	9,8	1,87	—	—	—	—	6,8—8,2
4-Chlorechalkon	a + b	6,47	5,35	10,0	2,13	6,35	5,49	9,5	1,88	7,2—8,1
4-Nitrochalkon	a + b	6,56	5,52	9,5	2,18	6,44	5,40	9,7	1,97	7,3—8,4
	a	6,55	5,50	9,5	2,18	—	—	—	—	7,3—8,2
	b	—	—	—	—	6,43	5,38	9,7	1,97	7,4—8,4

^a Bezeichnungen wie in Tab. 1.

^b Ungenaue Bestimmung wegen des niedrigen Gehaltes des **b**-Isomeren (s. Tab. 1).

*Herstellung des Bromacetoxy- β -(*p*-tolyl)-propiophenons* (Gemisch von **2a** und **2b** 80 : 20)

1,51 g (5 mMol) 4-Methylchalkon und 1,8 g (10 mMol) *NBS* in 80 ml Eisessig lieferten nach 6tägigem Stehenlassen und Aufarbeitung wie im Falle des Chalkons 2,10 g (97% d. Th.) eines gelb-gefärbten zähen Produkts, $n_D^{20} = 1,5730$. Elementaranalyse s. Tab. 2.

IR-Absorption: 1680 und 1750/cm.

NMR-Spektren: s. Tab. 3, außerdem 2,33 ppm ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

*Herstellung des α -Brom- β -acetoxy- β -(*p*-anisyl)-propiophenons* (**3a**, s. Tab. 2)

3,0 g (12,5 mMol) 4-Methoxychalkon und 4,5 g (25 mMol) *NBS* in 100 ml Eisessig ergaben nach 2täg. Stehenlassen und Aufarbeitung (wie im Falle des Chalkons) 4,58 g **3a**, Schmp. 125—128°. Nach einer Umkristallisation aus 70proz. Äthanol Schmp. 131—133°, Ausb. 75%. Analysenprobe: Schmp. 133—134°. Elementaranalyse s. Tab. 2.

IR-Absorption: 1680/cm und 2830/cm sowie 1100/cm — die beiden Banden für die Methoxygruppe.

NMR-Signale: s. Tab. 3; außerdem 3,80 ppm (CH_3O).

*Herstellung des Bromacetoxy- β -(*p*-chlorphenyl)-propiophenons* (Gemisch von **4a** mit **4b** 55 : 45)

Aus 3,0 g (12,5 mMol) 4-Chlorechalkon und 4,5 g (25 mMol) *NBS* in 170 ml Eisessig wurden nach 5täg. Stehenlassen und Aufarbeitung (wie beim Chalkon) 5,39 g (99% d. Th.) einer gelben zähen Substanz hergestellt, die nach einigen Tagen Stehen langsam erstarrte. Umkristallisieren aus 40 Teilen 70proz. Äthanol ergaben folgende Schmp.: 79—88° (Ausb. 76%); 84—89° (Ausb. 66%); 89—92° (Ausb. 76%) und 92—93° (Ausb. 73%). Elementaranalyse, s. Tab. 2.

IR-Absorption: 1680 und 1750/cm.

NMR-Signale: s. Tab. 3 und Abb. 1.

*Herstellung des Bromacetoxy- β -(*p*-nitrophenyl)-propiophenons* (Gemisch von **5a** und **5b** 50 : 50)

2,74 g 4-Nitrochalkon und 4,0 g *NBS* in 150 ml Eisessig werden 10 Tage stehengelassen und weiter aufgearbeitet wie beim Chalkon. 3,50 g (88% d. Th.) sehr zähes gelbes Produkt, das erst nach längerem Stehenlassen langsam erstarrt (Schmp. 70—90°).

IR-Absorption: 1680 und 1750/cm.

NMR-Signale: s. Tab. 3.

Herstellung von β -Brom- α -acetoxy- β -(p-nitrophenyl)-propiophenon (5b, s. Tab. 2)

Das Rohprodukt mit dem Schmp. 70—90° wurde 3mal aus 70proz. Äthanol (1 g/55 ml) umkristallisiert. Schmp. ändert sich von 125—135° auf 117—120°, zuletzt 117—119°. Elementaranalyse, s. Tab. 2.

IR-Absorption: 1680 und 1750/cm.

NMR-Signale: s. Tab. 3.

Herstellung des α -Brom- β -acetoxy- β -(p-nitrophenyl)-propiophenons (5a, siehe Tab. 2)

Das Filtrat nach dem Absaugen des Umkristallisationsgutes des Produktes mit dem Schmp. von 125 bis 135° wurde eingeeengt. Es fiel ein Produkt (32%) mit dem Schmp. von 91 bis 95° aus. Nach Umkristallisation aus 70proz. Äthanol (1 g/35 ml) stieg der Schmp. auf 95—97° an. Elementaranalyse s. Tab. 2.

IR-Absorption: 1680 und 1750/cm.

NMR-Signale: s. Tab. 3.