

Über Derivate des Ferrocens. XX. Ultrarotspektren der Ferrocen-Analoga der Chalkone

A. PERJÉSSY

*Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 11. November 1968

Es wurden die grundlegenden Spektralcharakteristiken der *p*- und *m*-substituierten Ferrocen-Analoga der Chalkone $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (Typ *A*) und $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ (Typ *B*), wo Fc = Ferrocenyl, einem Studium unterzogen. Dabei wurden die Möglichkeiten der linearen Korrelationen der Frequenzen der C=O-Bindungen, der molaren Absorptivitäten und der integrierten Absorptionsintensitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$ mit den σ -Konstanten der Substituenten untersucht.

Ferner wurde die Frage der Konformationsisomerie in Beziehung zu den Ultrarotspektren im Gebiet der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen einer Lösung zugeführt.

The fundamental spectral characteristics of *p*- and *m*-substituted ferrocene analogues of chalcones, $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (*A*-type) and $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ (*B*-type) where Fc stands for ferrocenyl, were studied. The possibilities to correlate linearly the C=O bond frequencies, molar absorptivities and integrated absorption intensities of $\nu(\text{C}=\text{O})$ bands with σ -constants of substituents were investigated.

The problem of conformational isomerism in relation to infrared spectra in the region of C=O stretching vibration was being solved.

Die Ultrarotspektren substituierter Chalkone des Typs $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ bildeten den Gegenstand des Studiums von *Cukerman* u. Mitarb. [1]. Bei sieben *p*-substituierten Derivaten fanden sie eine lineare Abhängigkeit der Frequenzen $\nu(\text{C}=\text{O})$ von den σ -Konstanten der Substituenten. In der Arbeit [2] brachte *Dimmock* die $\nu(\text{C}=\text{O})$ der α,β -ungesättigten Ketone des Typs $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_3\text{X}_1\text{X}_2$ mit den Hammettschen σ - und den Taftschen σ^* -Konstanten in Korrelation. Mit der Frage der Beziehung zwischen den Ultrarotspektren und der Konformationsisomerie von α,β -ungesättigten Ketonen befaßten sich die Autoren in den Arbeiten [1, 3]. Die relativen Basizitäten der Ferrocen-Analoga der Chalkone des Typs (*A*) und (*B*) haben wir mit Hilfe der Ultrarotspektren in der vorhergegangenen Arbeit [4] einer Untersuchung unterzogen. In dieser Arbeit haben wir uns auf das Studium der Ultrarotspektren der Ferrocen-Analoga nachstehender Chalkone eingestellt: $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (Typ *A*) und $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ (Typ *B*), wo Fc = Ferrocenyl, im Gebiet der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen.

Experimenteller Teil

Das Herstellungsverfahren, das Reinigen und die Schmelzpunkte der untersuchten Analoga der Chalkone haben wir in der Arbeit [4] angeführt. Die Spektralmessungen haben wir auf einem Doppelstrahl-Ultrarotspektrophotometer UR-20 Zeiss im Gebiet

1600–1700 cm^{-1} ausgeführt. Die Wellenzahlskala des Monochromators haben wir mittels einer Mischung von Inden, Cyclohexanon, Kampfer gemäß [5] kalibriert. Die Linearität der spektrophotometrischen Skala haben wir in üblicher Weise überprüft. Bei der Messung der Wellenzahl $\nu(\text{C}=\text{O})$ haben wir $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen der Chalkone in CCl_4 und NaCl-Küvetten von einer Dicke von $\sim 0,5$ cm benutzt. Bei den nichtsubstituierten Grundchalkonen haben wir die Wellenzahlen $\nu(\text{C}=\text{O})$ unter den gleichen Bedingungen auch in CHCl_3 -Lösungen und in Nujol-Suspensionen in einer Schichtendicke von $\sim 0,02$ mm gemessen. Die Wellenzahlen $\nu(\text{C}=\text{O})$ der in CCl_4 -Lösungen gemessenen substituierten Acetophenone haben wir aus der Arbeit [6] übernommen, außer den Wellenzahlen der *p*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, *p*-CN und *m*-Br Derivate, die wir unter denselben Bedingungen in CCl_4 -Lösungen gemessen haben. Die Wellenzahlen der Maxima der Absorptionsbanden haben wir mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ cm^{-1} abgelesen. Bei der Ermittlung der integrierten Absorptionsintensitäten und der molaren Absorptivitäten haben wir mit Serien von Lösungen in einer Konzentration von 10^{-2} – 10^{-3} M in CCl_4 in NaCl-Küvetten von Dicken von 0,10–0,26 cm gearbeitet. Die Durchlässigkeit haben wir mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ abgelesen. Die geometrische Breite des Spalts während sämtlicher Messungen wurde konstant auf 0,18 mm eingestellt. Die Spektralbreite des Spalts bewegte sich im Intervall von 7,02–7,16 cm^{-1} . Die Spektren haben wir mit einer Geschwindigkeit von 10 cm^{-1} /Minute aufgenommen. Die Flächen unterhalb der Absorptionskurven haben wir mit Hilfe der Simpsonschen Regel in Intervallen von 25 cm^{-1} zu beiden Seiten des Absorptionsmaximums mit einer Dichte der gemessenen Punkte je 0,5 cm^{-1} bestimmt. Die restliche vernachlässigte Fläche unterhalb der Flügel der Absorptionsbanden haben wir nach *Ramsay* [7] aus Tabellen bestimmt, die wir je nach Bedarf erweitert und präzisiert haben [8]. Für die Berechnung der Scheinwerte der integrierten Absorptionsintensitäten haben wir die Methode nach *Bourgin* [9] benutzt. Die wahren Werte der integrierten Intensitäten haben wir durch Extrapolation der reziproken Werte der integrierten Scheinintensitäten auf die Nullwerte $\ln(I_0/I)$ erhalten. Die Parameter der linearen Korrelationen haben wir aus den ursprünglichen nicht approximierten statistischen Beziehungen [10] auf der automatischen Ziffernrechenmaschine Gier berechnet. In sämtlichen Fällen haben wir die σ -Konstanten der Substituenten nach *McDaniel* und *Brown* [11] benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

Wie man aus der Tabelle 1 bei den Analoga der Chalkone des Typs (B) beim Übergang aus der festen Phase in Lösungen organischer Lösungsmittel zu ersehen vermag, ändert sich im Gebiet der Valenzschwingungen $\text{C}=\text{O}$ die Grundstruktur des Spektrums. Auf dem Spektrum der Nujol-Suspension beobachtet man im Carbonylgebiet beim Grundchalkon des Typs (B) eine einzige Absorptionsbande, die der $\nu(\text{C}=\text{O})$ des *s-cis*-Isomers zugehörig ist. In CCl_4 - und CHCl_3 -Lösungen findet man in diesem Gebiet zwei Absorptionsbanden vor, von denen die Bande bei der niedrigeren Wellenzahl der $\nu(\text{C}=\text{O})$ des *s-trans*-(I), und die Bande bei der höheren Wellenzahl der $\nu(\text{C}=\text{O})$ des *s-cis*-(II) der Konformation zugehörig ist (s. Schema). Die Erhöhung der Wellenzahl von $\nu(\text{C}=\text{O})$ des *s-cis*-Isomers gegenüber der Wellenzahl $\nu(\text{C}=\text{O})$ des *s-trans*-Isomeren wird wahrscheinlich durch die Schwingungsinteraktion zwischen den Schwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ ausgelöst.

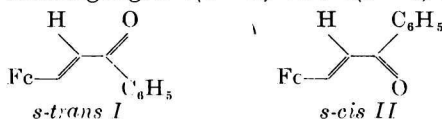


Tabelle 1

Frequenzen der C=O-Bindungen [cm⁻¹] und die molaren Absorptivitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{CCl}_4)$	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{CHCl}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (Nujol)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$	1670 (412) ^a , 1655 (93) ^b	1665 ^a , 1639 ^b	—
$\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$	1665,5 (388), 1641,5 (11)	1658,5 1616,5	1649
$\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1660 (542)	1656	1654
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3$	1687 (430) ^b	1681 ^b	---

Die Ziffern in Klammern sind die molaren Absorptivitäten in l mol⁻¹ cm⁻¹.

b — Aus der Arbeit [3] übernommene Angaben.

Beim Übergang aus der CCl₄- in die CHCl₃-Lösung beobachtet man bei $\nu(\text{C}=\text{O})$ der *s-cis*-Konformation einen beiläufig dreifach niedrigeren Lösungsmittelleffekt wie bei $\nu(\text{C}=\text{O})$ der *s-trans*-Konformation. Zu analogen Ergebnissen gelangten auch die Autoren in den Arbeiten [1] und [3] beim Grundchalkon, was wir zum Vergleich in Tabelle 1 anführen.

Unterschiedlich verhalten sich jedoch die Analoga der Chalkone des Typs (A). Beim Übergang aus der festen Phase in Lösungen organischer Lösungsmittel nimmt man bei diesen Verbindungen keine Aufspaltung der Grundbande $\nu(\text{C}=\text{O})$ wahr, wie dies bei den Chalkonen des vorhergehenden Typs der Fall ist. Daraus kann geschlossen werden, daß derartige Chalkone unabhängig vom Medium nur ein einziges Konformationsisomer bilden. Bei diesen Chalkonen ist am Carbonylkohlenstoff anstatt des Phenyls der raumfüllendere Ferrocenyl-Rest gebunden, der sterisch die Entstehung *s-trans*-Konformationen verhindern kann. Ein solches Chalkon kommt wahrscheinlich in der nichtplanaren Konformation vor. Analog verhalten sich auch die Carbonylverbindungen des Typs $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3$ (s. Tabelle 1), bei denen am Carbonylkohlenstoff ein *tert.* Butylrest gebunden ist [3].

Vergleicht man die molaren Absorptivitäten des nichtsubstituierten Analogons des Chalkons des Typs (B) und des Grundchalkons $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ aus der Arbeit [3], dann kann man feststellen, daß beim Chalkon des Typs (B) der relative Anteil der Absorption des *s-trans*-Isomers in CCl₄-Lösung beiläufig sechsmal niedriger ist als beim Grundchalkon. Gemäß der Beziehung

$$\left[\frac{\epsilon_{s\text{-trans}}^a}{\epsilon_{s\text{-trans}}^a + \epsilon_{s\text{-cis}}^a} \right] \cdot 10^2$$

(wo $\epsilon_{s\text{-trans}}^a$ und $\epsilon_{s\text{-cis}}^a$ die molaren Absorptivitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$ der zugehörigen Isomeren bedeuten) für Chalkone des Typs (B) beträgt der relative Anteil der Absorption des *s-trans*-Isomers 3%, und für das Grundchalkon aus den Angaben gemäß [3] beträgt dieser Anteil 18%. Bei den substituierten Chalkonen des Typs (B) ändert sich dieser relative Anteil der Absorption im Gleichgewichtsgemisch mit dem Charakter des Substituenten praktisch nicht.

Bei den Chalkonen des Typs (A) lassen sich die Wellenzahlen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei elf Derivaten mit den σ -Konstanten der Substituenten in Korrelation bringen (Tabelle 2, Abb. 1). Die semiempirische Abhängigkeit, die man erhält, ist bedeutsam beim Testen auf einem einprozentigen Niveau der statistischen Bedeutsamkeit:

Tabelle 2

Spektraldaten und σ -Konstanten der Substituenten der Chalkone des Typs (A)
 $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$

Nr.	X	σ	$\nu(\text{C}=\text{O})$	ϵ^a	$A \cdot 10^{-4}$
1	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	-0,83	1656,0	461	2,78
2	<i>p</i> -NH ₂	-0,66	1657,5	483	—
3	<i>p</i> -OCH ₃	-0,27	1658,6	616	2,65
4	<i>p</i> -CH ₃	-0,17	1658,5	611	2,33
5	3,4-CH ₂ O ₂	-0,16	1658,5	610	2,62
6	H	0,00	1660,0	542	2,58
7	<i>p</i> -F	0,06	1660,5	588	2,44
8	<i>p</i> -Cl	0,23	1661,0	515	2,54
9	<i>m</i> -Cl	0,37	1662,0	581	2,56
10	<i>p</i> -CN	0,66	1662,5	478	2,65
11	<i>m</i> -NO ₂	0,71	1665,5	517	2,36
12	<i>p</i> -NO ₂	0,78	1662,5	438	2,78

Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ werden angegeben in cm^{-1} , die molaren Absorptivitäten ϵ^a in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, und die wahren integrierten Absorptionsintensitäten A in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Zwecks Vereinfachung haben wir in diese Tabelle auch den Stoff Nr. 5 einbezogen, auch wenn für diesen Stoff die obenangeführte allgemeine Formel nicht gilt.

$$\nu(\text{C}=\text{O}) = 4,261 \sigma + 1659,7;$$

$$R = 0,974, S = \pm 0,525, SA = \pm 0,333, SB = \pm 0,001.$$

(R den Korrelationskoeffizienten, S die Residualstreuung, SA den mittleren Fehler für den Richtungskoeffizienten, und SB den mittleren Fehler für den Abschnitt auf der y -Achse der rechtwinkligen Koordinaten bedeuten.)

In die Korrelation haben wir nicht das *m*-NO₂-Derivat einbezogen, das eine anomal hohe Wellenzahl der $\nu(\text{C}=\text{O})$ aufweist. Diese Anomalie ist bei den Korrelationen der Nitroderivate auch eines anderen Typs üblich.

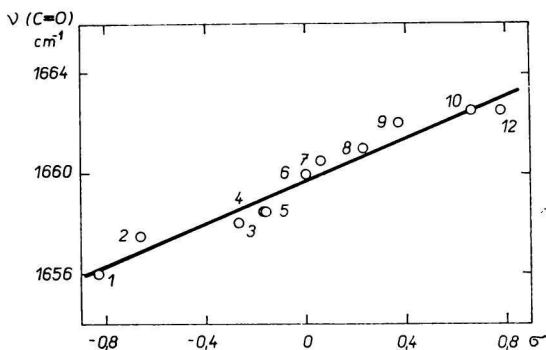


Abb. 1. Abhängigkeit der $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Chalkone des Typs $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ von den σ -Konstanten der Substituenten.

Wenn man den Versuch unternimmt, eine lineare Abhängigkeit der Wellenzahlen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ der *s-cis*-Isomeren bei Chalkonen des Typs (B) von den σ -Konstanten zu finden, stellt man fest, daß sich unter dreizehn substituierten Chalkonen nur die Wellenzahlen von elf Derivaten (Tabelle 3, Abb. 2) befriedigend korrelieren lassen. Die lineare Abhängigkeit ist bedeutsam beim Testen auf einem fünfprozentigen Niveau der statistischen Bedeutsamkeit:

$$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ (s-cis-)} = 5,422 \sigma + 1662,1;$$

$$R = 0,965, S = \pm 0,747, SA = \pm 0,493, SB = \pm 0,3.$$

Tabelle 3

Spektraldaten und σ -Konstanten der Substituenten der Chalkone des Typs (B)
 $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$

Nr.	X	σ	$\nu(\text{C}=\text{O})$	ϵ^a	$\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$
13	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	-0,83	1657,0	—	18,0
14	<i>p</i> -OCH ₃	-0,27	1660,5	440	22,5
15	<i>p</i> -CH ₃	-0,17	1662,5	427	25,0
16	H	0,00	1665,5	388	25,5
17	<i>p</i> -F	0,06	1664,5	401	27,5
18	<i>m</i> -OCH ₃	0,12	1662,0	336	27,5
19	<i>p</i> -Cl	0,23	1663,5	388	28,5
20	<i>p</i> -Br	0,23	1663,0	347	30,0
21	<i>m</i> -Cl	0,37	1664,5	324	31,0
22	<i>m</i> -Br	0,39	1665,0	324	32,0
23	<i>p</i> -CN	0,66	1664,5	319	36,5
24	<i>m</i> -NO ₂	0,71	1666,0	284	34,5
25	<i>p</i> -NO ₂	0,78	1666,5	—	33,5

Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ (*s-cis*-) und die $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = \nu(\text{C}=\text{O})^{\text{AF}} - \nu(\text{C}=\text{O})^{\text{CH}}$ werden in cm^{-1} angegeben. Die molaren Absorptivitäten ϵ^a (*s-cis*-) werden in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ angegeben.

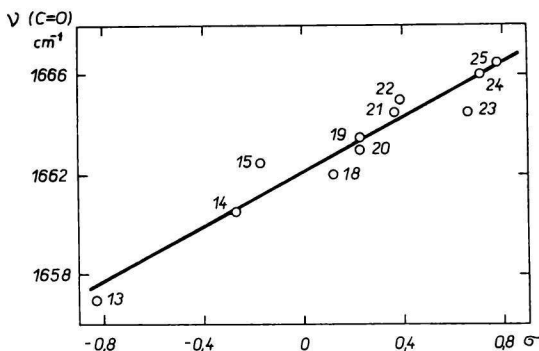


Abb. 2. Abhängigkeit der $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Chalkone des Typs $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ von den σ -Konstanten der Substituenten.

Bei der gleichen Serie von Chalkonen erhält man eine statistisch bedeutsamere Abhängigkeit, wenn man mit den σ -Konstanten die Unterschiede der Wellenzahlen der substituierten Acetophenone (aus denen die Chalkone hergestellt wurden) und der zugehörigen Chalkone des Typs (B) korreliert. Unter dreizehn dem Studium

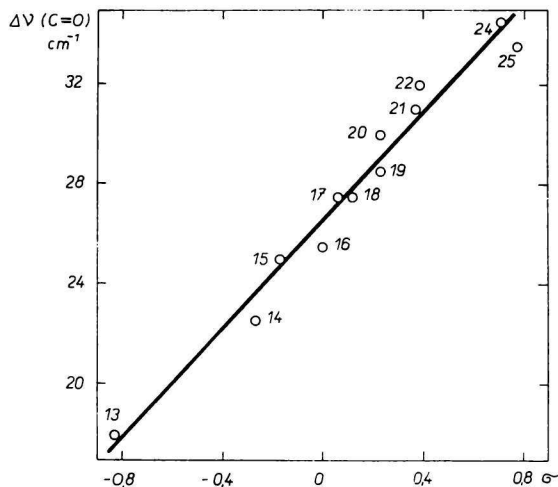


Abb. 3. Abhängigkeit der $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = \nu(\text{C}=\text{O})^{\text{AF}} - \nu(\text{C}=\text{O})^{\text{CH}}$ von den σ -Konstanten der Substituenten für Chalkone des Typs $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$.

unterworfenen Chalkonen erfüllen die lineare Abhängigkeit die Werte $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ bei zwölf substituierten Derivaten mit der Korrelation von einer statistischen Bedeutsamkeit auf einem 0,1-prozentigen Niveau (Abb. 3):

$$\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = 10,691 \sigma + 26,5;$$

$$R = 0,984, S = \pm 0,895, SA = \pm 0,618, SB = \pm 0,3.$$

($\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = \nu(\text{C}=\text{O})^{\text{AF}} - \nu(\text{C}=\text{O})^{\text{CH}}$; $\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{AF}}$ ist die Wellenzahl des substituierten Acetophenons, und $\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{CH}}$ die Wellenzahl des substituierten Chalkons.)

Aus der Korrelation haben wir das *p*-CN-Derivat ausgelassen, das einen anomal hohen Wert $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ aufweist.

Aus der Tabelle 3 ist zu ersehen, daß wir beim Erhalten des ersten der letzten beiden semiempirischen Beziehungen (Abb. 2) mit verhältnismäßig kleinen Unterschieden zwischen den Wellenzahlen der einzelnen substituierten Chalkone gearbeitet haben. Nach dem Einführen der Differenz $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ erweiterte sich uns die benutzte Wellenzahlenskala nahezu auf das zweifache, als dessen Folge sich auch die Genauigkeit der Korrelation erhöhte. Der Richtungskoeffizient dieser linearen Abhängigkeit weist einen annähernd zweifachen Wert des vorhergegangenen Richtungskoeffizienten auf.

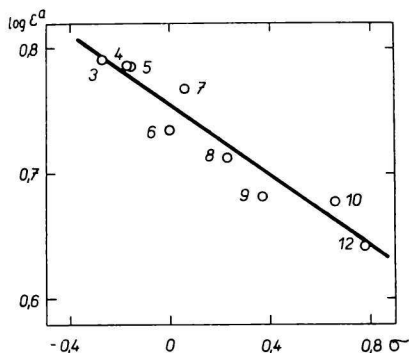


Abb. 4. Abhängigkeit der Logarithmen der molaren Absorptivitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Chalkone des Typs $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ von den σ -Konstanten der Substituenten.

Bei Chalkonen des Typs (A) sowie auch bei Chalkonen des Typs (B) erzielt man bei der Korrelation der Logarithmen der molaren Absorptivitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$ mit den σ -Konstanten in Serien von neun substituierten Derivaten solche Abhängigkeiten, die bedeutsam sind beim Testen auf einem fünf- bis zehnpromzentigen Niveau der statistischen Bedeutsamkeit (Abb. 4 und 5):

$$\text{Typ (A): } \log \varepsilon^a = -0,142 \sigma + 0,755;$$

$$R = -0,959, S = \pm 0,017, SA = \pm 0,016, SB = \pm 0,008.$$

$$\text{Typ (B): } \log \varepsilon^a (s-cis-) = -0,184 \sigma + 0,594;$$

$$R = -0,970, S = \pm 0,017, SA = \pm 0,017, SB = \pm 0,012.$$

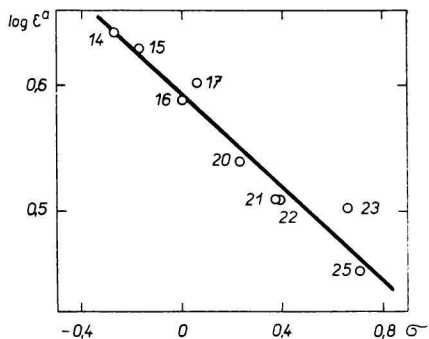


Abb. 5. Abhängigkeit der Logarithmen der molaren Absorptivitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Chalkone des Typs $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ von den σ -Konstanten der Substituenten.

Vergleicht man die Richtungskoeffizienten der linearen Abhängigkeiten der Wellenzahlen, bzw. der Logarithmen der molaren Absorptivitäten von den σ -Konstanten bei Chalkonen des Typs (A) mit den Richtungskoeffizienten dieser Abhängigkeiten bei Chalkonen des Typs (B), dann erkennt man, daß diese bei Chalkonen des Typs (A) stets größer sind als bei den Chalkonen des Typs (B). Diese Tatsache befindet sich in guter Übereinstimmung mit den starken Elektronendonoreigenschaften des Ferrocenyls, das bei Chalkonen des Typs (A) direkt an den Carbonylkohlenstoff gebunden ist.

Bei der Bestimmung der integrierten Absorptionsintensitäten bei Chalkonen des Typs (A) haben wir festgestellt, daß die Genauigkeit der üblicherweise benutzten Methoden bei der Messung und Korrektion der Flächen der Absorptionsbanden für diese Serie von Stoffen nicht entsprechend ist, da die Unterschiede zwischen den berechneten integrierten Intensitäten der einzelnen Derivate verhältnismäßig klein sind. Die Absorptionsbanden $\nu(\text{C}=\text{O})$ liegen bei diesen Chalkonen an der unteren Grenze des Intervalls der Wellenzahlen der Valenzschwingungen der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen, wo sie sich bereits teilweise mit den Flügeln der Banden $\nu(\text{C}=\text{C})$ überdecken. Aus diesen Gründen haben wir bei der Bestimmung der Flächen der Absorptionsbanden schmalere Integrationsintervalle $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ benutzt (anstelle der laufend benutzten $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) und die Korrekturen für die vernachlässigte Fläche unterhalb der Flügel der Banden haben wir aus verbreiterten und präzisierten Tabellen [8] ermittelt. Unter diesen Bedingungen haben wir festgestellt, daß sich unter den ermittelten wahren integrierten Absorptionsintensitäten von elf Chalkonen des Typs (A) diese bei sechs Derivaten gut mit den σ -Konstanten der Substituenten korrelieren lassen. Die semiempirische lineare Abhängigkeit (Abb. 6), die man erhält, ist bedeutungsvoll beim Testen auf einem zwei Prozentigen Niveau der statistischen Bedeutsamkeit:

$$A \cdot 10^{-4} = -0,267 \sigma + 2,574;$$

$$R = -0,991, S = \pm 0,020, SA = \pm 0,018, SB = \pm 0,002.$$

Hier muß bemerkt werden, daß im Falle, wenn für die Korrelation die Werte $\log A$ oder \sqrt{A} benutzt werden, man Ergebnisse mit schlechteren Korrelationsparametern erzielt. Die Tatsache, daß von elf ermittelten integrierten Absorptionsintensitäten nur sechs eine lineare Abhängigkeit erfüllen, läßt sich damit erklären, daß die Unterschiede zwischen den integrierten Absorptionsintensitäten der einzelnen Stoffe verhältnismäßig klein sind und daß deshalb bei der Korrelation auch in größerem Maße bei deren Bestimmung ein Fehler zum Ausdruck gelangt. Infolge dieser Tatsache haben wir für die Serie der Chalkone des Typs (B) die integrierten Absorptionsintensitäten nicht bestimmt. Wie wir bereits angeführt haben, tritt bei diesen

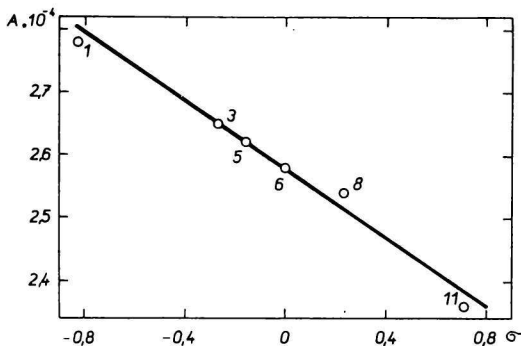


Abb. 6. Abhängigkeit der wahren integrierten Absorptionsintensitäten der Banden $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Chalkone des Typs $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ von den σ -Konstanten der Substituenten.

Chalkonen in CCl_4 -Lösungen eine Aufspaltung der ursprünglichen Bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ in zwei Absorptionsbanden ein, die sich teilweise überdecken. Die nach der Trennung dieser Banden durch die übliche graphische Methode bestimmten integrierten Absorptionsintensitäten sind mit einem verhältnismäßig großen Fehler belastet und lassen sich nicht für den Erhalt der semiempirischen Abhängigkeit verwenden. Infolge der nicht genügenden Löslichkeit in CCl_4 wurden die molaren Absorptivitäten auch bei den Stoffen 13 und 25 und die integrierte Absorptionsintensität beim Stoff 2 nicht bestimmt.

Wir danken Herrn Doz. RNDr. Š. Toma, CSc. (die Naturwissenschaftliche Fakultät an der Komenský-Universität) für die frdl. Überlassung von Proben der Ferrocen-Analoga der Chalkone. Ebenso danken wir Herrn Doz. Dr. Ing. Š. Kováč, CSc. (die Chemische Fakultät an der Slowakischen Technischen Hochschule) für seine wertvollen Bemerkungen zu dieser Arbeit.

Literatur

1. Cukerman S. V., Surov J. N., Lavrušin V. F., *Ž. Obšč. Chim.* **38**, 524 (1968).
2. Dimmock J. R., Carter P. L., Ralph P. D., *J. Chem. Soc.* **B1968**, 698.
3. Hayes W. P., Timmons C. J., *Spectrochim. Acta* **A24**, 323 (1968).
4. Toma Š., Perjéssy A., *Chem. Zvesti* **23**, 343 (1969).
5. Jones R. N., Fauer P. K., Zacharias W., *Rev. Univ. Mines* **15**, 417 (1959).
6. Traylor T. G., Ware J. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2304 (1967).
7. Ramsay D. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 72 (1952).
8. Livař M., Perjéssy A., unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Bourgin D. G., *Phys. Rev.* **28**, 794 (1927).
10. Eichler J., *Chem. Listy* **9**, 1203 (1966).
11. McDaniel D. M., Brown H. C., *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).

Übersetzt von K. Ulrich