

## 114. Charge-Transfer-Übergänge im Pentacyano-benzonitril-ferrat(II)

von Gion Calzaferri und Hans-Rudolf Grüniger

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

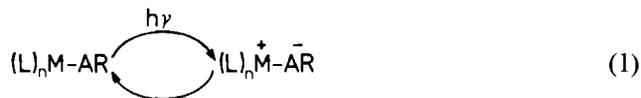
(27.II.79)

### Charge Transfer Transitions of Pentacyano-Benzonitrile-Ferrate(II)

#### Summary

Pentacyano-benzonitrile-ferrate(II) shows two charge transfer transitions, which are interpreted as central atom to benzonitrile transitions  $d-1\pi^*$  and  $d-2\pi^*$ . Selective excitation to the  $d-1\pi^*$  state leads to a completely reversible photo-reaction. An isosbestic point is observed at 398 nm in aqueous solution.

**1. Einleitung.** - Bereits 1957 hat *Jørgensen* die im Iridiumkomplex  $[\text{Ir(III)Cl}_5(\text{Pyridin})]^{2-}$  auftretende langwellige Absorptionsbande interpretiert als Übergang eines Elektrons vom Zentralatom auf das Pyridin [1]. Ähnliche Elektronenspektren sind später u.a. an Pentaamin-Ruthenium(II)-Komplexen mit einem stickstoffhaltigen aromatischen Liganden untersucht worden [2]. Auch bei den im Sichtbaren beobachteten Charge-Transfer-Übergängen (CT) in Pentacyano-ferraten mit einem stickstoffhaltigen aromatischen Liganden AR wird ein Elektron spezifisch entlang der Bindungsachse Fe-AR vom Eisen auf den Aromaten übertragen [3] [4] [5]. Alle diese CT-Übergänge können schematisch als intramolekulare Ladungstrennung der folgenden Art aufgefasst werden:



Es ist uns aufgefallen, dass das Elektronenspektrum von Pentacyano-benzonitril-ferrat(II) zwei langwellige Absorptionsbanden aufweist, während für die Komplexe mit AR = Pyridin, Pyrazin, *s*-Triazin, Pyrimidin, 4-Phenylpyridin nur eine solche Bande beschrieben wurde [3-5].

Wird eine Lösung des Pentacyano-benzonitril-ferrat(II)-Komplexes sichtbarem Licht (ohne UV.-Anteil) ausgesetzt, so kann - je nach Lichtintensität - teilweises oder ganzes Verschwinden ihrer Farbe beobachtet werden. Das Photoprodukt hat in wässriger Lösung bei etwa 340 nm eine neue intensive Absorptionsbande. Lässt man die Lösung im Dunkeln stehen, so ist ihre Farbe nach etwa 20 Minuten fast vollständig zurückgebildet. Wie aus *Figur 2* hervorgeht, tritt für verschiedene photostationäre Zustände bei 398 nm ein isosbestischer Punkt auf.

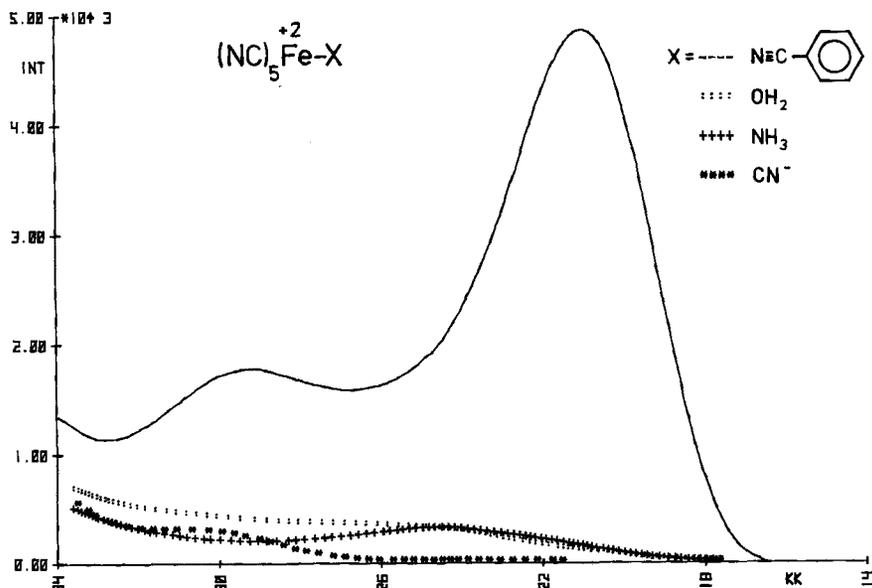


Fig. 1. Vergleich der Elektronenspektren von Pentacyano-X-ferrat(II)-Komplexen in Wasser. Aufgetragen ist die molare Extinktion  $l/(M \cdot \text{cm})$  gegen die reziproke Wellenlänge in  $\text{kK}$ . Alle Spektren wurden in  $\text{ca. } 10^{-4} \text{ M}$  wässriger Lösung aufgenommen.

Tabelle. Energien einiger elektronischer Übergänge und Redoxpotentiale  $E_{AR}^\circ$  der freien aromatischen Liganden (in eV). Die Redoxpotentiale wurden auf Vakuum als Referenz umgerechnet. Standardpotential der Normalwasserstoffelektrode gegenüber Vakuum:  $-4,5 \text{ eV}$  [6]. (DMF = Dimethylformamid, (DMF)\* = 5 Teile DMF + 5 Teile Benzonitril + 1 Teil Wasser).

	Pyridin	$[\text{INC}_5\text{Fe-N} \langle \text{Py} \rangle]^{3-}$	Benzonitril	$[\text{INC}_5\text{Fe-NC} \langle \text{Ph} \rangle]^{3-}$
$\pi\text{-}\pi^*$ Typ 1 [7]	4,9 [8]		4,6 [9]	
Typ 2	6,17		5,5	
Typ 3	6,94			
CT d- $1\pi^*$		3,42 (Wasser [3])		2,6 (Wasser) $\epsilon_{\text{max}} \approx 4880 \text{ (l/mol} \cdot \text{cm)}$ 2,2 (DMF)*
d- $2\pi^*$				3,65 (Wasser) $\epsilon_{\text{max}} \approx 1780 \text{ (l/mol} \cdot \text{cm)}$ 3,15 (DMF)*
$E_{AR}^\circ$ (Vakuum)	$-2,035$ (Acetonitril) $-2,05$ (DMF)		$-2,41$ (Acetonitril) $-2,47$ (DMF)	

Damit ist klar, dass das System reversibel ist und nur von einer Reaktionslaufzahl beherrscht wird [10]. Das Auftreten der neuen Absorptionsbande und das reversible Verhalten weisen darauf hin, dass es sich bei der beobachteten Reaktion nicht um eine Aquisierung handelt. Interessanterweise wird qualitativ das gleiche Verhalten beobachtet, wenn die Lösung monochromatisch bei 364 oder bei 314 nm belichtet wird. Längere Bestrahlung mit so kurzwelligem Licht führt allerdings zu einer Zerstörung des Komplexes. Es werden Zustände erreicht, die zu bekannten Photo-reaktionen der Hexa- und Pentacyanoferrate(II) führen [5] [11]. Bei Anregung des Pentacyano-pyridin-ferrat(II) in den  $d-1\pi^*$ -Zustand verschwindet die langwellige Charge-Transfer-Bande dieses Komplexes irreversibel.

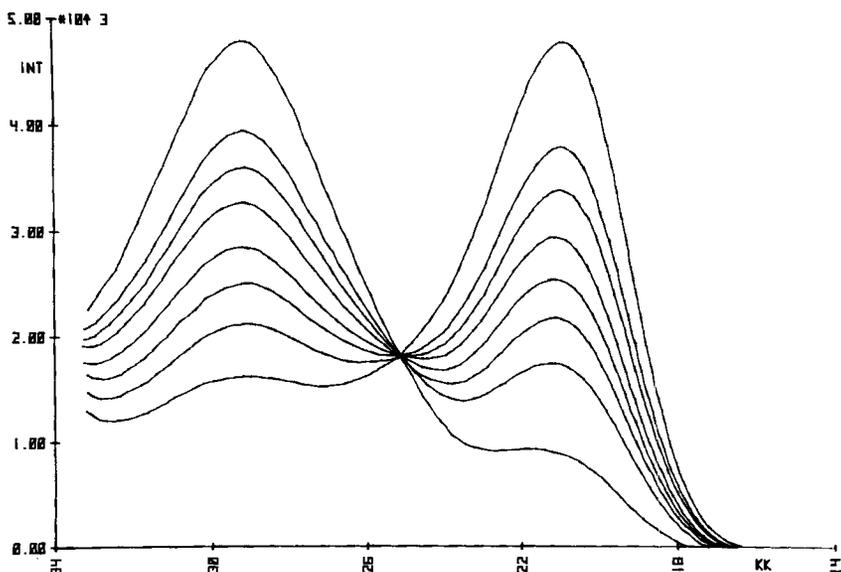


Fig. 2. Photostationäre Absorptionsspektren des Pentacyano-benzonitril-ferrat(II) in  $2.3 \cdot 10^{-4}$  M wässriger Lösung. Eingestrahlt wurde mit einem Breitbandinterferenz-Filter (K-50 Fa. Balzers). Bei Verwendung einer genügend intensiven Lichtquelle kann die Bande bei 475 nm vollständig zum Verschwinden gebracht werden.

**2. Interpretation der beiden langwelligen Absorptionsbanden.** - Falls das *Schema 1* den langwelligsten Übergang in den Pentacyanoferraten mit stickstoffhaltigen aromatischen Liganden qualitativ richtig beschreibt, so liegt die Vermutung nahe, dass die Energie  $E_{CT} = h\nu_{CT}$ , die für den ersten Übergang benötigt wird, in engem Zusammenhang steht mit der Differenz  $\Delta E_{M,AR} = E_{AR}^{\circ} - E_M^{\circ}$  zwischen dem Redoxpotential  $E_M^{\circ}$  vom Komplex  $L_n M - AR$  und dem Redoxpotential  $E_{AR}^{\circ}$  vom Liganden AR [2] [3] [12]. Redoxpotentiale werden unter Gleichgewichtsbedingungen an der Elektrode gemessen. Während des elektronischen Anregungsprozesses hingegen kann sich die Solvathülle nicht relaxieren. Hinzu kommt, dass die unterschiedliche Ladungsverteilung des Komplexes im

Grundzustand und im angeregten Zustand eine Änderung in der *Coulomb*-Wechselwirkung zwischen dem aromatischen Liganden und dem restlichen Teil des Komplexes verursacht [12]. Die Energie, die in diesen beiden Prozessen umgesetzt wird, kann formal durch das Korrekturglied  $\Delta E_{RO}$  erfasst werden:

$$E_{CT} = (E_{AR}^{\circ} - E_M^{\circ}) + \Delta E_{RO} \quad (2)$$

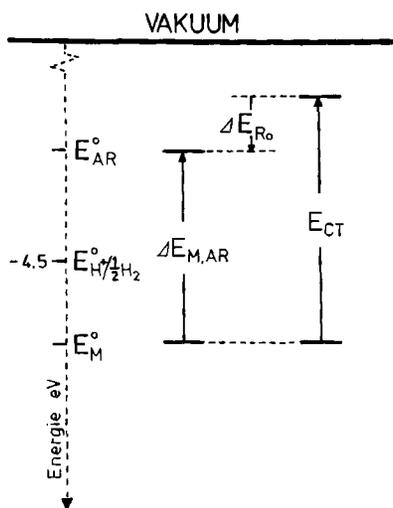


Fig. 3. Energieniveauschema eines Metall-Aromat-Übergangs

Es ist zu erwarten, dass innerhalb einer Reihe von Verbindungen des Typs  $L_nM-AR(i)$  mit gleichem  $L_nM$  und variablem  $AR(i)$  die Energie  $\Delta E_{RO}$  etwa konstant bleibt, solange ähnliche  $AR(i)$  miteinander verglichen werden. Eine ganze Reihe von Pentacyanoferrat(II)-Komplexen besitzt sehr ähnliche Redoxpotentiale<sup>1)</sup>. Für diese Komplexe ist aufgrund der Formel (2) ein einfacher Zusammenhang zwischen der Energie des ersten Charge-Transfer-Übergangs und dem Redoxpotential des Liganden zu erwarten:

$$E_{CT}(i) = a + bE_{AR(i)} \quad (3)$$

Eine solche Beziehung wurde für die Rutheniumkomplexe  $[(NH_3)_5Ru-AR]^{2+}$  mit  $AR = \text{Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und Pyridazin}$  bereits vor mehreren Jahren experimentell nachgewiesen [2]. Für die gleichen Liganden wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie der CT-Übergänge von den Eisenkomplexen  $[(NC)_5Fe-AR]^{3-}$  und von den Rutheniumkomplexen  $[(NH_3)_5Ru-AR]^{2+}$

- 1) Für  $[(NC)_5Fe-AR]^{3-}$ ,  $AR = \text{Pyridin, 4-Methylpyridin, 4-Chlorpyridin, 4-Carbamoylpyridin, Pyrazin, 4-Pyridyl-pyridin}$ , liegen alle Redoxpotentiale in einem Intervall von 100 mV [3].
- 2) Der Korrekturfaktor  $b$  sollte nicht wesentlich von 1 abweichen, weil diese Formel sonst ihren einfachen physikalischen Sinn verliert.

beschrieben [3] [4]. Aus dem Absorptionsspektrum des Pentacyano-pyridin-ferrat(II) und aus den Redoxpotentialen des Pyridins sowie des Benzonitrils sollte es daher möglich sein, die Lage der ersten Absorptionsbande des Pentacyano-benzonitril-ferrats(II) abzuschätzen. Wird in Gleichung (3) der Korrekturparameter  $b$  gleich eins gesetzt, so erhält man mit den in der *Tabelle* angegebenen Daten für das Pyridin den Wert von  $a$ . Er beträgt 5.46 eV. Die für die Anregung des Benzonitrilkomplexes in wässriger Lösung benötigte Energie ist nach dieser Abschätzung 3 eV. Dieser Wert ist vergleichbar mit der beobachteten Energie von  $2.6\text{ eV}^3$ .

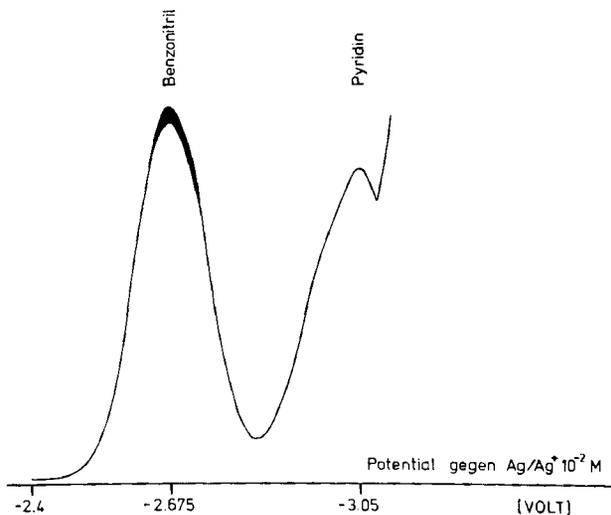


Fig. 4. AC-Polarogramm eines Gemisches von Benzonitril und Pyridin in Acetonitril, bei Raumtemperatur, gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$ . Das Potential der  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$  Referenzelektrode beträgt in Acetonitril 345 mV gegen SCE. Als Leitsalz wurde TAAP = Tetraäthylammoniumperchlorat  $0,1\text{M}$  verwendet.

Die Lösungsmittel wurden über einer Säule mit Aluminiumoxid 90, basisch (Fa. Merck) gereinigt.

Aufgrund dieser Vergleiche ist es vernünftig, den ersten Charge-Transfer-Übergang des Benzonitril-Komplexes mit dem Symbol  $d-1\pi^*$  zu versehen. Hingegen findet im Rahmen dieser Überlegungen der zweite Übergang bei 3,65 eV keine Erklärung. Wie bereits erwähnt, werden Redoxpotentiale unter Gleichgewichtsbedingungen an der Elektrode ermittelt; es wird also der Zustand mittlerer minimaler Energie gemessen. Somit ist klar, dass Charge-Transfer-Übergänge in höher angeregte Zustände nicht mit Differenzen von Redoxpotentialen in Zusammenhang gebracht werden können. Wir wollen nun annehmen, dass auch beim zweiten Übergang (3,65 eV) ein Elektron aus dem höchsten besetzten Niveau des Zentralatoms auf den aromatischen Liganden übertragen wird. Unter dieser Voraussetzung kann die Energiedifferenz zwischen dem ersten und dem

<sup>3)</sup> Weder das Redoxpotential des Benzonitrils noch dasjenige von Pyridin kann in Wasser gemessen werden. Wir sind für diese Abschätzungen deshalb auf die Annahme angewiesen, dass die Differenz zwischen den Redoxpotentialen dieser beiden Liganden in Wasser etwa gleich gross ist wie in Acetonitril bzw. DMF.

zweiten CT-Übergang im wesentlichen durch die Energiedifferenz  $\Delta E_{1\pi^*,2\pi^*}$  zwischen dem  $1\pi^*$ - und dem  $2\pi^*$ -Einelektronenniveau des aromatischen Liganden beschrieben werden:

$$E_{CT(d-2\pi^*)} \approx \Delta E_{M,AR} + E_{RO} + \Delta E_{1\pi^*,2\pi^*}$$

oder

$$E_{CT(d-2\pi^*)} \approx \Delta E_{CT(d-1\pi^*)} + \Delta E_{1\pi^*,2\pi^*}$$

Eine Abschätzung der Differenzen  $\Delta E_{1\pi^*,2\pi^*} = \varepsilon(2\pi^*) - \varepsilon(1\pi^*)$  für das Pyridin und das Benzonnitril, mit Hilfe von EHT-Rechnungen<sup>4)</sup>, liefert die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} \text{Pyridin: } E_{CT(d-2\pi^*)} &\approx 3,42 + 0,97 = 4,39 \text{ eV} \\ \text{Benzonnitril: } E_{CT(d-2\pi^*)} &\approx 2,6 + 1,09 = 3,69 \text{ eV} \end{aligned} \quad (5)$$

Die zweite d- $\pi^*$ -Bande des Pyridinkomplexes wird nach dieser Abschätzung durch die intensive Metall-Cyanidligand-Absorption überdeckt [3] und kann deshalb nicht nachgewiesen werden. Obwohl die berechnete Energie  $E_{CT(d-2\pi^*)}$  für den Benzonnitrilkomplex kaum vom gemessenen Wert abweicht, ist es wünschenswert,  $\Delta E_{1\pi^*,2\pi^*}$  durch eine experimentell direkt zugängliche Grösse zu ersetzen, denn die obige gute Übereinstimmung könnte zufälliger Art sein. *Haselbach* [14] hat uns deshalb vorgeschlagen, den folgenden Ansatz zu verwenden:

$$\Delta CT_{12} = D_{01} = D_0 - D_1 \quad (6)$$

Mit  $D_0$  und  $D_1$  werden die Energien des Grund- und des angeregten Zustandes des Dublett-Radikalanions  $BN^{\cdot-}$  bezeichnet. Es ist naheliegend, die Differenz  $\Delta D_{01}$  gleich der Differenz der Elektronenaffinitäten  $EA(BN, 1\pi^*) = 0,24 \text{ eV}$  (0,33 eV) [15] und  $EA(BN, 2\pi^*) = -0,54 \text{ eV}$  [16] zu setzen:

$$\Delta D_{12} = 0,24 \text{ eV (0,33 eV)} + 0,54 \text{ eV} = 0,78 \text{ eV (0,87 eV)}. \quad (7)$$

Dieser Wert ist vergleichbar mit der gemessenen Differenz  $\Delta CT_{12} = 1,05 \text{ eV}$  (Wasser),  $0,95 \text{ eV}$  (DMF\*) (vgl. *Tab.*). Damit die Gleichungen (4) oder (6) für die Abschätzung von  $\Delta CT_{12}$  eingesetzt werden können, muss man voraussetzen, dass der Unterschied in der Solvationsenergie zwischen den Radikalanionen  $BN^{\cdot-}(1\pi^*)$  und  $BN^{\cdot-}(2\pi^*)$  vernachlässigt werden kann, was vernünftig scheint. Die Bezeichnung d- $2\pi^*$  für die zweite Charge-Transfer-Bande des Benzonnitril-Komplexes ist somit gut begründet.

Trotz vielerlei Unzulänglichkeiten semiempirischer Einelektronenmodelle ist es interessant zu untersuchen, wie weit es das EHT-Modell [13], [17-19] erlaubt, die besprochenen Eigenschaften des Pentacyano-benzonnitril-ferrats(II) zu veranschaulichen. Wir haben an den Komplexen I bis IV Rechnungen mit quadrati-

<sup>4)</sup> Es wurden die von *R. Hoffmann* angegebenen Parameter verwendet [13].



aromatischen Liganden ist sie normalerweise von der 10- bis 15mal intensiveren  $d-1\pi^*$ -Bande überdeckt. Diese Bande wird im Pyridinkomplex in wässriger Lösung von der Rechnung um etwa 0,5 eV zu langwellig vorausgesagt. Die Lage des berechneten  $1\pi^*$ -Niveaus ist deshalb nur gestrichelt eingezeichnet. Das beobachtete Niveau ist mit einer ausgezogenen Linie angegeben und das  $2\pi^*$ -Niveau wurde mit Hilfe der Formel (4) und den in der *Tabelle* angegebenen Messwerten konstruiert. Im Rahmen unserer Interpretation ist der  $d-2\pi^*$ -Übergang im Pyridinkomplex bei kürzerer Wellenlänge zu erwarten, als die bereits im  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  auftretende Metall-Ligand-Absorption. Der ausgeprägte Lösungsmiteleinfluss auf die Lage der CT-Übergänge wird von der EHT-Rechnung nicht berücksichtigt. Auch ist bekannt, dass bereits die  $\pi-\pi^*$ -Banden des freien Liganden nur unter Zuhilfenahme von Konfigurationswechselwirkung quantitativ beschrieben werden können [22]<sup>8</sup>). Trotzdem stimmen die für den Benzonnitrilkomplex berechneten Übergänge mit 2,7 eV und 3,8 eV fast quantitativ mit der Lage der beiden in Wasser gemessenen Maxima überein. Diese gute Übereinstimmung ist als Zufall anzusehen, dies um so mehr, als im DMF die beiden Maxima um 0,4 bzw. 0,5 eV bathochrom verschoben sind. Ein Vergleich der  $1\pi^*$ - und der  $2\pi^*$ -Orbitale des Benzonnitrils lässt erwarten, dass der  $d-2\pi^*$ -Übergang weniger intensiv ist als der  $d-1\pi^*$ -Übergang, was auch beobachtet wird.

**3. Experimenteller Teil.** – Der rötlich gefärbte, lichtempfindliche Pentacyano-benzonnitril-ferrat(II)-Komplex entsteht sofort bei Zugabe von Benzonnitril zu einer wässrigen Lösung von Pentacyano-aquo-ferrat. Er kann durch Filtration vom überschüssigen Benzonnitril befreit und unter Luftausschluss in Wasser, in  $10^{-4}\text{N}$  NaOH sowie in DMF/Wasser-Gemischen während Wochen unverändert aufbewahrt werden. Durch Zugabe von wenig Salzsäure wird er rasch zerstört. Wir haben alle photochemischen und spektralphotometrischen Untersuchungen in 1 bis  $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$  Konzentrationen durchgeführt. Wird von einer konzentrierten wässrigen Lösung des Komplexes das Wasser und das nicht umgesetzte Benzonnitril i.V. bei RT. abgedampft, so kann ein roter Niederschlag abgetrennt werden. Dieser Niederschlag zeigt im IR. (KBr-Pille) eine neue Bande bei  $2242\text{ cm}^{-1}$ . Die CN-Streckschwingung des freien Benzonnitrils liegt bei  $2230\text{ cm}^{-1}$ . Es ist uns nicht gelungen, den Komplex in reiner Form zu kristallisieren.

**4. Zusammenfassung.** – Im Pentacyano-benzonnitril-ferrat(II)-Komplex können zwei langwellige CT-Übergänge nachgewiesen werden, bei denen spezifisch ein Elektron vom Zentralatom auf das  $\pi^*$ -System des Benzonnitrils übertragen wird. Die Identifizierung der beiden beobachteten Banden in diesem Komplex erfolgt durch den Vergleich von spektroskopischen Daten, Redoxpotentialen und Elektronenaffinitäten sowie durch semiempirische Rechnungen. Bei selektiver Anregung in den  $d-1\pi^*$ -Zustand wird eine völlig reversible Photoreaktion beobachtet.

Wir danken Herrn *Paul Bernhard* für die Ausführung von Experimenten und Rechnungen und Herrn *L. Walder* für die Aufnahme der AC-Polarogramme. Herrn Prof. *E. Schumacher* danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Sie wurde finanziert im Rahmen der Projekte Nr. 2.919-0.77 und 4.099-0.76.04 des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

<sup>8</sup>) Die Konfigurationswechselwirkung (CI) spielt zur Beschreibung der  $\pi-\pi^*$ -Banden im freien Liganden eine etwas andere Rolle als bei der Beschreibung der  $d-\pi^*$ -Übergänge im Komplex. Im einen Fall muss eine Einelektronenkonfiguration ...  $(\pi)^1 (\pi^*)^1$  korrigiert werden, im andern Fall eine ...  $(\pi)^2 (d)^{n-1} (\pi^*)^1$  Einelektronenkonfiguration. Infolge der starken Lösungsmiteleinflüsse scheint es bei den hier untersuchten Komplexen im Rahmen einfacher Rechnungen wenig Sinn zu haben, CI-Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Chr. K. Jørgensen*, Acta chem. Scand. 11, 166 (1957).  
 [2] *P. C. Ford, F. P. Rudd, R. Gaunder & H. Taube*, J. Amer. chem. Soc. 90, 1187 (1968).  
 [3] a) *H. H. Toma & J. M. Malin*, Inorg. Chemistry 12, 1039 (1973); b) *H. E. Toma, E. Giesbrecht, J. M. Malin & E. Fluck*, Inorg. chim. Acta 14, 11 (1975).  
 [4] *F. Felix*, Dissertation, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern 1976.  
 [5] *G. Calzaferri & F. Felix*, Helv. 60, 730 (1977).  
 [6] *H. Gerischer & F. Willig*, in 'Topics of Current Chemistry' 61, 31 (1976).  
 [7] *J. N. Murrell*, «Elektronenspektren Organischer Moleküle» BI Hochschultaschenbücher 250/250a\*, S. 112, 113, 1967.  
 [8] *L. Pickett*, J. Amer. chem. Soc. 75, 1618 (1953).  
 [9] *K. L. Wolf & O. Strasser*, Z. physik. Chem. B21, 389 (1933).  
 [10] *H. Schläfer*, Angew. Chemie 68, 667 (1956); *Ch. Chylewski*, Angew. Chemie 83, 214 (1971); *G. Calzaferri & Th. Dubler*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 1143 (1972).  
 [11] *V. Balzani & V. Carassiti*, 'Photochemistry of Coordination Compounds', Academic Press, New York 1970.  
 [12] vgl. z.B. *H. Beens & A. Weller* in *J. B. Birks*: 'Organic Molecular Photophysics', Vol. 2, 159ff, 1975.  
 [13] *R. Hoffmann*, J. chem. Physics 39, 1397 (1963).  
 [14] *E. Haselbach*, persönliche Mitteilung.  
 [15] *E. C. M. Chen & W. E. Wentworth*, J. chem. Physics 63, 3183 (1975).  
 [16] *K. D. Jordan & P. D. Burrow*, Accounts chem. Res. 11, 341 (1978).  
 [17] *M. Wolfsberg & L. Helmholtz*, J. chem. Physics 20, 837 (1952).  
 [18] *S. P. McGlynn, L. G. Vanquickenborne, M. Kinoshita & D. G. Carroll*, 'Introduction to Applied Quantum Chemistry', Holt, Rinehard and Winston, Inc., New York 1972.  
 [19] *C. J. Ballhausen & H. B. Gray*, 'Molecular Orbital Theory', W.A. Benjamin Inc., New York/Amsterdam 1965.  
 [20] *J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. Powell & W. F. Edgell*, J. chem. Physics 36, 1057 (1962).  
 [21] *N. Rösch & R. Hoffmann*, Inorg. Chemistry 13, 2656 (1974).  
 [22] *N. Mataga, K. Nishimoto*, Z. physik. Chem. NF13, 140 (1957).

## 115. The Absolute Configuration of 1-Methylindane

by Hans-Jürgen Hansen\*), Hans-Richard Sliwka\*)<sup>1)</sup> and Werner Hug\*\*)

\*)Institute of Organic Chemistry and

\*\*\*)Institute of Physical Chemistry, University of Fribourg, CH-1705 Fribourg, Pérolles

(21.III.79)

### Summary

It is shown unequivocally by chemical correlations (*cf. Schemes 1-3*) and Raman optical activity spectra (*cf. Fig. 1 and 2*) that the (*R*)-configuration has to be attributed to (+)-1-methylindane ((+)-1). This is in contradiction to an earlier assignment of the (*R*)-configuration to (-)-1 [2] which was based on the (*R*)-configuration of (+)-indane-1-carboxylic acid (3) [1].

<sup>1)</sup> Part of the planned thesis of *H.-R. Sliwka*.