

STEREOCHEMIE VON METALLOCELEN—XXXV¹

ÜBER DIE CHIROPTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON FERROCENDERIVATEN IM BEREICH DER "FERROCENBANDE"

H. FALK und H. LEHNER

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

(Received in Germany 22 December 1970; Received in the UK for publication 11 January 1971)

Zusammenfassung— Aus dem Zusammenhang zwischen Rotations- und Dipolstärke der "Ferrocenbande" (um 440 nm) von zwei optisch aktiven Ferrocenderivaten mit Diedersymmetrie, dem Bis-(α -oxotetramethylen)ferrocen (1) und dem entsprechenden Diol 14, wurde geschlossen, dass für diesen Übergang ein elektrisches und magnetisches Übergangsverbot besteht. [1 wurde chemisch mit dem Mono-(α -oxotetramethylen)ferrocen (2) der gesicherten absoluten Konfiguration (+)-(1S) korreliert.] Unter diesem Aspekt werden Modellvorstellungen über die elektronische Struktur von Ferrocen, empirische Beziehungen zwischen optischer Drehung und Konfiguration in der Ferrocenreihe sowie die Ursachen für die optische Aktivität einiger Ferrocenderivate diskutiert.

Abstract— From the relationship between rotatory and dipole strength of the "ferrocene absorption band" (around 440 nm) of two optically active ferrocenes with dihedral symmetry, i.e. bis-(α -oxotetramethylene)ferrocene (1) and the corresponding diol, 14, it was concluded, that this transition is both electrically and magnetically forbidden. [1 was chemically correlated with mono-(α -oxotetramethylene)ferrocene (2) of the established configuration (+)-(1S).]

This aspect is the basis for discussions of model considerations as to the electronic structure of ferrocene, empirical relations between optical rotation and configuration in the ferrocene series as well as of the origin of the optical activity of some ferrocene derivatives.

EINLEITUNG

FERROCENE mit mindestens zwei verschiedenen Substituenten an einem Ring sind chiral und können optisch aktiv erhalten werden. Seit dem ersten experimentellen Beweis dafür (1959)² wurden die chiroptischen Eigenschaften ($[\alpha]_D$, Rotationsdispersion, ORD und Circular dichroismus, CD) sowie die Konfigurationen zahlreicher Ferrocenderivate ermittelt.³ Waren anfänglich besonders Beziehungen zwischen absoluter Konfiguration, Konformation und der optischen Drehung von Interesse, wurden später CD und ORD (vor allem im Bereich der "Ferrocenbande," einer Absorptionsbande um 440 nm) eingehender studiert. Dabei wurde im CD vielfach eine Aufspaltung in zwei Banden entgegengesetzten Vorzeichens oder eine Verschiebung relativ zur Lage des UV-Maximums beobachtet.

Zum Studium dieses Phänomens wurde ein Kurvenanpassungsverfahren entwickelt,⁴ das die Auflösung von zwei bis drei CD-Banden aus einer Überlagerung gestattet. Untersuchungen der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit zeigten, dass die Aufspaltung der "Ferrocenbande" (in zwei Komponenten) elektronisch und nicht durch Konformations- oder Solvatationsgleichgewichte bedingt ist.⁵

Aufgrund sorgfältiger UV-spektroskopischer Untersuchungen handelt es sich bei der "Ferrocenbande" um einen elektrisch verbotenen, weitgehend am Eisen lokalisierten d-d-Übergang, der seine Intensität über "heisse" Banden erhält.^{6,7} Diesem

Umstand tragen fast alle theoretischen Modelle über die Bindung beim Ferrocen Rechnung (s.u.). Im Rahmen einer MCD-Untersuchung wurde vermutet, dass an dem Übergang mindestens ein entartetes Niveau beteiligt ist.⁸

In der vorliegenden Mitteilung soll nun der Mechanismus, der zur optischen Aktivität der "Ferrocenbande" führt, näher untersucht sowie der Wert und die Grenzen bisher ermittelter empirischer Zusammenhänge festgestellt werden.

METHODIK

Der Mechanismus für die optische Aktivität einer Absorptionsbande kann aufgrund der Natur des betreffenden Überganges wie folgt klassifiziert werden.^{9, 10, 11}

I. Die Anregung ist "elektrisch-Dipol-erlaubt": inhärent dissymmetrische (chirale) Chromophore,*

II. Der Übergang ist "elektrisch-Dipol-verboten", jedoch "magnetisch-Dipol-erlaubt" und

III. "elektrisch- und magnetisch-Dipol-verboten": inhärent symmetrische, dissymmetrisch (chiral) gestörte Chromophore.

Wie erwähnt, ist die Ferrocenbande—im wesentlichen auch bei substituierten Ferrocenen—mit einem ϵ von ~ 100 elektrisch verboten, sie gehört also dem Typ II oder III an, d.h. es handelt sich um einen inhärent symmetrischen, dissymmetrisch gestörten Chromophor. Während sehr viele Untersuchungen über Chromophore vom Typ II (z.B. über den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von Carbonylverbindungen) vorliegen, ist über den Typ III sehr wenig bekannt.

Bei einer Untersuchung der optischen Aktivität der "Ferrocenbande" wird man also vor allem eine experimentelle Zuordnung zum Typ II oder III treffen, d.h. feststellen müssen, ob diese Bande einem magnetischen Übergangsverbot unterliegt. Die theoretischen Modelle (s.u.) widersprechen diesbezüglich einander; wir mussten daher nach einer experimentellen Antwort suchen. Solche experimentelle Kriterien wurden vor allem von Mason⁹ beschrieben und in der Folge auch mehrfach angewendet:

Die Rotationsstärke R_i eines Überganges i ist durch die Beziehung

$$R_i = m_e \cdot m_m \cdot \cos \theta = 0.24 \cdot 10^{-38} \int \frac{\Delta \epsilon_\lambda}{\lambda} d\lambda \quad (\text{cgs}) \quad (1)$$

gegeben. Da man aus der Absorptionsbande über deren Dipolstärke

$$D_i = m_e \cdot m_e = 0.96 \cdot 10^{-38} \int \frac{\epsilon_\lambda}{\lambda} d\lambda \quad (\text{cgs}) \quad (2)$$

die Grösse des elektrischen Übergangsmomentes (m_e) kennt, ist prinzipiell auch das magnetische Übergangsmoment (m_m) zugänglich. Durch Auswahlregeln erlaubte Übergangsmomente sollten Werte in der Grössenordnung von einem Debye bzw. einem Bohr Magneton besitzen.

Das erste experimentelle Kriterium für die Unterscheidung von Typ II und III ist der Anisotropiefaktor:

$$g = \Delta \epsilon_i / \epsilon_i \quad (3)$$

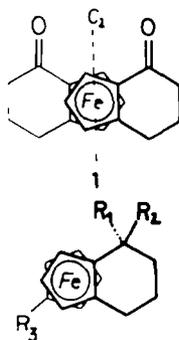
bzw.

$$g = 4R_i/D_i = 4 \cdot m_e \cdot m_m \cdot \cos \theta / m_e^2 \quad (4)$$

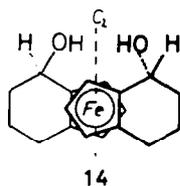
* "Chromophor" wird hier synonym mit "Übergang" bzw. "Bande" verwendet.

Wird nämlich durch Betrachtung eines diedrischen Moleküls der Einfluss des Winkels θ zwischen m_e und m_m ausgeschaltet, sollte bei Übergängen vom Typ III g höchstens 0.01 betragen (bei Annahme einer gleichförmigen Lockerung der Übergangsverbote), beim Typ II dagegen deutlich über 0.01 liegen.

FORMELÜBERSICHT I



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃
	=O		H
2			
3	-S-(CH ₂) ₃ -S-		H
4	=O		COCH ₂ CH ₂ COOH ₃
5	=O		COCH ₂ CH ₂ COOCH ₃
6	-S-(CH ₂) ₃ -S-		COCH ₂ CH ₂ COOCH ₃
7	=O		-C(-S(CH ₂) ₃ S-)CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
8	H	H	COCH ₂ CH ₂ COOCH ₃
9	-S-(CH ₂) ₃ -S-		$\underbrace{-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}}_{\text{O}}$
10	-S-(CH ₂) ₃ -S-		CH=CHCH ₂ COOCH ₃
11	=O		$\underbrace{-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}}_{\text{O}}$
12	OH	H	$\underbrace{-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}}_{\text{O}}$
13	=O		CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH



Das zweite Kriterium ist folgendes: Wird in der Beziehung (1) für m_e die Dipolstärke D_i substituiert und durch Untersuchung von diedrischen Molekülen $\cos \theta = 1.0$, so sollte beim Typ II bei logarithmischer Auftragung entsprechend $R_i = m_m \cdot D_i^{1/2}$ ($\log R_i$ gegen $\log D_i$) eine Gerade vom Anstieg 0.5 und dem Abschnitt $\log m_m$ resultieren (vgl.¹²). Bei Banden vom Typ III sollte R_i direkt proportional D_i sein (unter der erwähnten Annahme, dass die Übergangsverbote durch die dissymmetrische Störung in einer bestimmten Verbindungsklasse gleichförmig gelockert werden). In einem logarithmischen Diagramm wäre bei diesem Typ eine Gerade vom Anstieg 1.0 und einem Abschnitt in der Grösse

$$\log \frac{\text{"Bindungslänge"} \cdot \text{Ladung eines Elektrons } (4.8 \cdot 10^{-10} \text{ esu})}{\text{Bohr Magneton } (9.3 \cdot 10^{-21} \text{ esu})} \quad (5)$$

zu erwarten. Um die beiden Kriterien zur Unterscheidung zwischen Typ II und III anwenden zu können, mussten zumindest zwei optisch aktive Ferrocenderivate mit Diedersymmetrie und hinreichenden Unterschieden bezüglich ihrer optischen (ϵ und $\Delta\epsilon$) Eigenschaften gefunden werden.

Homoanular substituierte, chirale Ferrocenderivate gehören der Punktgruppe C_2 an. Es können nur tetrasubstituierte Ferrocene mit zwei Paaren von Substituenten zur höchsten, bei chiralen Ferrocenen möglichen Symmetriegruppe (nämlich $C_2 \equiv D_1$) zählen. Dieser Forderung genügen das Bisketon **1** und das daraus abgeleitete Biscarbinol **14***.

Da, wie oben erwähnt, der CD der "Ferrocenbande" in zwei "Komponenten" aufgespalten ist, wurde die Summe der Absolutwerte der Rotationsstärken dieser Komponenten für die Anwendung der beiden Kriterien herangezogen. Dieses Vorgehen scheint berechtigt, da man diesen Wert ja der Gesamtintensität (Dipolstärke) der Absorptionsbande gegenüberstellt.

KONFIGURATIVE KORRELATION UND OPTISCHE REINHEIT VON BIS(α -OXOTETRAMETHYLEN)FERROCEN (**1**)

Das Bisketon **1** war nicht optisch rein erhalten worden— seine Racematspaltung konnte nur teilweise erreicht werden—und seine Konfiguration war aufgrund eines optischen Vergleiches (mit dem Monoketon **2**) abgeleitet worden.¹⁴ Es schien daher eine eindeutige chemische Korrelation wünschenswert.

Hierfür war das Keton (+)-**2** der in der Formelübersicht gezeigten (gesicherten) Konfiguration (1S)^{3, 15, 16} geeignet. Der kürzeste Zugang zur Säure **13** wäre die direkte Friedel-Crafts-Alkylierung von **2** mit γ -Brombuttersäuremethylester; es konnten bei dieser Umsetzung jedoch nicht einmal Spuren des erwarteten Produkts erhalten werden. Deshalb haben wir die folgenden Wege verfolgt: Friedel-Crafts-Succinoylierung gab in guter Ausbeute die Säure **4**. Zum Schutz der C=O-Gruppe(n) bei weiteren Umsetzungen sollte das Thioketal dargestellt werden. Da jedoch in der Ferrocenreihe Thioketale von Typ **3** u.W. noch nicht beschrieben sind, untersuchten wir die Darstellung am Keton **2**, das mit 1,3-Propandithiol in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in glatter Reaktion **3** ergab. Wendet man diese Reaktion auf den Methyl-ester **5** von **4** an, so entsteht ein Gemisch der beiden Monoketale **6** und **7**; die Konstitution von **6** folgt eindeutig aus der Entschwefelung mit Raneynickel (ausgehend

* Dies gilt für jede Konformation dieser Verbindungen entlang der Ring-Fe-Achse; wie kürzlich gezeigt werden konnte, ist bei **1** die freie Drehbarkeit um diese Achse kaum eingeschränkt.¹³

von optisch aktivem **2** wird die inaktive Verbindung **8** erhalten). Leider entsteht das gewünschte Isomere **7** nur in geringen Mengen; **7** liefert nach Umsetzung mit Raney-Nickel und anschliessender Verseifung die gewünschte Säure **13**, welche die Schlüsselsubstanz für die Cyclisierung darstellt.

Um vom Hauptprodukt **6** aus zur Säure **13** zu gelangen, untersuchten wir zwei Möglichkeiten: Verseifung von **6** und anschliessende Reduktion mit NaBH_4 gab (nach Ansäuern) das Lacton **9**, dessen Thioketalfunktion mit $\text{HgCl}_2/\text{CdCO}_3$ mit nur mässigen Ausbeuten (zu **11**) entfernt werden konnte. Die hydrogenolytische Spaltung des Lactons **11** mit $\text{PtO}_2/\text{Eisessig}$, wie sie für γ -Ferrocenylbutyrolacton¹⁷ beschrieben wurde, ist wegen der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe nicht ratsam; mit PtO_2 in EtOH erhielten wir komplexe Gemische, jedoch führte die Hydrierung mit $\text{PdO}_2/\text{BaSO}_4$ (10%) in CH_3OH (vgl. ¹⁸) in mässigen Ausbeuten zu **13**.

Die zweite Variante besteht in der Veresterung der bei der Boranat-Reduktion von **6** (nach vorheriger Verseifung) gebildeten Hydroxysäure mit CH_2N_2 und anschliessender Dehydratisierung mit KHSO_4 zu **10**. Abspaltung des Thioketals ($\text{HgCl}_2/\text{CdCO}_3$), Hydrierung mit PtO_2 in EtOH und Ester-Verseifung führt wiederum zu **13**. Dieser Weg bietet aber gegenüber dem vorher beschriebenen keine Vorteile.

Schliesslich haben wir auf den Schutz der Carbonylfunktion in **4** verzichtet: NaBH_4 -Reduktion von **4** gab das Hydroxy-lacton **12**, das mit MnO_2 das Keto-lacton **11** liefert; **11** wurde, wie oben beschrieben, hydrogenolytisch in **13** umgewandelt. Die Cyclisierung von **13** gelang glatt mit Polyphosphorsäure, während der bei Ferrocenylbuttersäuren bisher gut bewährte¹⁹ Ringschluss mit Trifluoressigsäureanhydrid zu komplexen Gemischen führt. Ausgehend von optisch aktivem Keton **2** ($[\alpha]_D = +580^\circ$, $p = 100\%$)* gelangten wir dann in einer Gesamtausbeute von 3.5% zum Bisketon **1** ($[\alpha]_D = +1300^\circ$); die bei der Cyclisierung in etwa gleicher Menge entstehende *Meso*-Verbindung¹⁴ konnte leicht durch DC abgetrennt werden.

Die früher durch optischen Vergleich abgeleitete Konfiguration von **1** wurde demnach eindeutig bewiesen.

Das *endo-endo*-Carbinol **14** wurde durch LiAlH_4 -Reduktion von **1** dargestellt.²⁰

ERGEBNISSE

Für die Verbindungen **1** und **14** wurden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Daten gefunden:

TABELLE I. CD-, UV- UND KURVENANPASSUNGSDATEN FÜR **1** UND **14**

Verbindung	$\Delta\epsilon$ (nm)	ϵ (nm)	R_1 $\cdot 10^{40}$	R_{II}^* (cgs)	$\log (R_I + R_{II})$	$\log D$
1	+3.4 (485)	460 (490)	+13.6	-3.02	-38.81	-36.09
14	+0.46 (460)	120 (440)	-2.0	+2.03	-39.40	-36.65

* Auf die Angabe von R_{III} aus der Kurvenanpassung⁴ wurde verzichtet, da diese Komponente um einen Faktor 10^{-2} kleiner als R_I bzw. R_{II} ist; R bzw. D wurden nach Formel (1) bzw. (2) berechnet.

* Da für **2** und damit auch für **1** die optische Reinheit p auf dem Kriterium der erschöpfenden Racematspaltung beruht, haben wir p auch mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode²¹ abgeschätzt (vgl. exp. Teil). Es wurde hierbei die richtige Grössenordnung erhalten, was ja für das vorliegende Problem wesentlich ist.

Als Anisotropiefaktoren wurden mit Beziehung (3) $g_1 = 7.4 \cdot 10^{-3}$ und $g_{14} = 3.8 \cdot 10^{-3}$, mit (4) $g_1 = 7.66 \cdot 10^{-3}$ und $g_{14} = 7.26 \cdot 10^{-3}$ erhalten. Bei logarithmischer Auftragung hat eine Gerade durch die Werte für 1 und 14 einen Anstieg von 1.05₃. Der Ausgleich für eine Gerade vom Anstieg 1.0 gibt $\log R = \log D - 2.77_3$. Setzt man in den Ordinatenabschnitt für Elektronenladung und Bohr-Magneton (vgl. Beziehung (5)) ein, so erhält man eine "Bindungslänge" von 1.15 Å, ein Wert, der mit dem halben Abstand zwischen den Fünfring-Ebenen im Ferrocen vergleichbar ist.

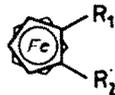
Die beiden Kriterien erfüllen damit die Bedingungen für elektrisch und magnetisch verbotene Übergänge. Somit liegt in der "Ferrocenbande" ein Chromophor vom Typ III vor.

DISKUSSION

Stellt man nun dieses Ergebnis den aus theoretischen Modellbetrachtungen über die Bindung bzw. die elektronische Struktur des Ferrocens abgeleiteten Vorstellungen über die "Ferrocenbande" gegenüber, so erhält man folgendes Bild:

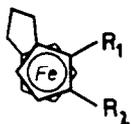
Wie eingangs erwähnt, tragen wohl alle Modelle dem elektrischen Übergangsverbot

FORMELÜBERSICHT 2



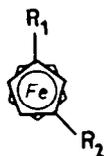
Verbindung Nr.	R ₁	R ₂
15 ³⁶	—COCH(<i>exo</i> -C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ — —CO—CH—CH— (CH ₂) ₄	
16 ³⁷		
17 ³⁸	COCH ₃	C ₆ H ₅
18 ³⁸	COOCH ₃	C ₆ H ₅
19 ³⁸	COOH	C ₆ H ₅
20 ³⁸	CH ₃	C ₆ H ₅
21 ¹⁹	—CO—HN—CH ₂ —CH ₂ CH ₂ —	
22 ³⁹	CONH ₂	CH ₃
23 ³⁶	—CH ₂ CH(<i>endo</i> -C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ —	
24 ³⁷	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
25 ³⁷	—CH(<i>endo</i> -CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	
26 ³⁸	NH ₂	CH ₃
27 ³⁷	—C(=CH ₂)CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	
28 ⁴⁰	C≡CH	CH ₃
29 ⁴¹	(C≡C) ₂ CH ₂ OH	CH ₃
30 ⁴¹	(C≡C) ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
31 ⁴¹	(C≡C) ₂ C ₆ H ₄ —OCH ₃ —(p)	CH ₃
32 ⁴¹	(C≡C) ₂ —(α-Methylferrocenyl)	CH ₃
33 ⁴¹	(C≡C) ₂ C ₆ H ₄ —NO ₂ —(p)	CH ₃
34 ³⁸	COC ₆ H ₅	CH ₃
35 ⁴¹	5-Methylthienyl-2	CH ₃
36 ⁴²	SO ₂ NHCH(C ₆ H ₅)COOH	H
43 ¹⁹	—CH=CH—CH ₂ CH ₂ —	
44 ⁴³	α-Methylferrocenyl	CH ₃
45 ⁴⁰	COOH	CH ₃
46	CD ₃	CH ₃

FORMELÜBERSICHT 3



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂
37 ⁴⁴	H	CH ₃
38 ⁴⁴	H	COOCH ₃
39 ⁴⁴	H	COCH ₃
40 ⁴⁴	CH ₃	H
41 ⁴⁴	COOCH ₃	H
42 ⁴⁴	COCH ₃	H

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂
47 ⁴⁵	COOH	CH ₃
48 ⁴⁵	C≡CH	CH ₃
49 ⁴⁵	C≡N	CH ₃



Rechnung, bezüglich der magnetischen Übergangsverbote besteht jedoch keine Übereinstimmung*:

(a) Ein magnetisches Übergangsverbot beinhalten die Modelle von Liehr–Ballhausen²² (E_{2g}), Dahl–Ballhausen²³ (A_{1u}, E_{2u}), Shustorovich–Dyatkina²⁴ (E_{2g}), Moffitt²⁵ (E_{2u} oder E_{2g}), Ruch²⁶ (Δ) und Heilbronner–Cais²⁷ (E_{2g}).

(b) Magnetisch erlaubt ist die “Ferrocenbande” bei Prins²⁸ (E_{1g}), Robertson–McConnell²⁹ (E_{1g}) und McGlynn³⁰ (E_{1g}).

(c) In den Modellen von Dunitz–Orgel³¹ (E_{1g}, E_{2g}), Scott–Becker³² (E_{1g}, E_{2g}), Hendrickson–Gray³³ (E_{1g}, E_{2g}) und Schraml³⁴ (E_{1g}, E_{2g}) besteht die “Ferrocenbande” aus einem magnetisch erlaubten und einem magnetisch verbotenen Teil.

Die Modelle der Gruppe (a) geben übereinstimmend für die “Ferrocenbande” einen Übergang von einem besetzten Niveau der Symmetrief e_{2g} zu einem unbesetzten (a_{1g}) an; diese Interpretation steht in Einklang mit UV-spektroskopischen Untersuchungen,^{6, 7} mit einer Mössbauer–Effekt-Studie unter Anwendung eines magnetischen Feldgradienten³⁵ sowie mit dem Befund aus einer MCD–Untersuchung,⁸ nach der mindestens ein an dem Übergang beteiligtes Niveau entartet sein sollte.

Prägt man nun diesem System eine Störung von der Symmetrie D_1 [$\equiv C_2(x)$] auf (dies ist ja bei **1** und **14** der Fall), so wird (anteilig mit der Intensität der Störung) die

* Elektrisch erlaubt sind unter der Symmetrie D_{3d} die Übergänge der Symmetrie A_{2u} und E_{1u} , magnetisch erlaubt A_{2g} und E_{1g} ; unter D_{2d} sind elektrisch Σ^+ , magnetisch Σ^- und Π sowohl elektrisch als auch magnetisch erlaubt.

† Den experimentell wohl eindeutigsten Befund für die Anordnung der höchsten besetzten Niveaus in diesem Sinne bietet die kürzlich veröffentlichte Photoelektronen-spektroskopische Untersuchung des Ferrocens: D. W. Turner, “Molecular Photoelectron Spectroscopy”, p. 362, Wiley-Interscience, London, 1970.

Entartung des E_{2g} -Zustandes aufgehoben ($E_{2g} \rightarrow A + B$), woraus dann zwei CD-Komponenten mit entgegengesetztem Vorzeichen resultieren können.

Die optische Aktivität von Banden des Typs III rührt einerseits von der statischen Störung her, die von der chiralen Umgebung (zum Chromophor externe elektrische bzw. magnetische Momente) verursacht werden, andererseits kann es zur Kopplung mit magnetisch bzw. elektrisch erlaubten Zuständen durch Schwingungen kommen.

An dieser Stelle sei nun geprüft, inwieweit chirale Ferrocenderivate der Symmetrie

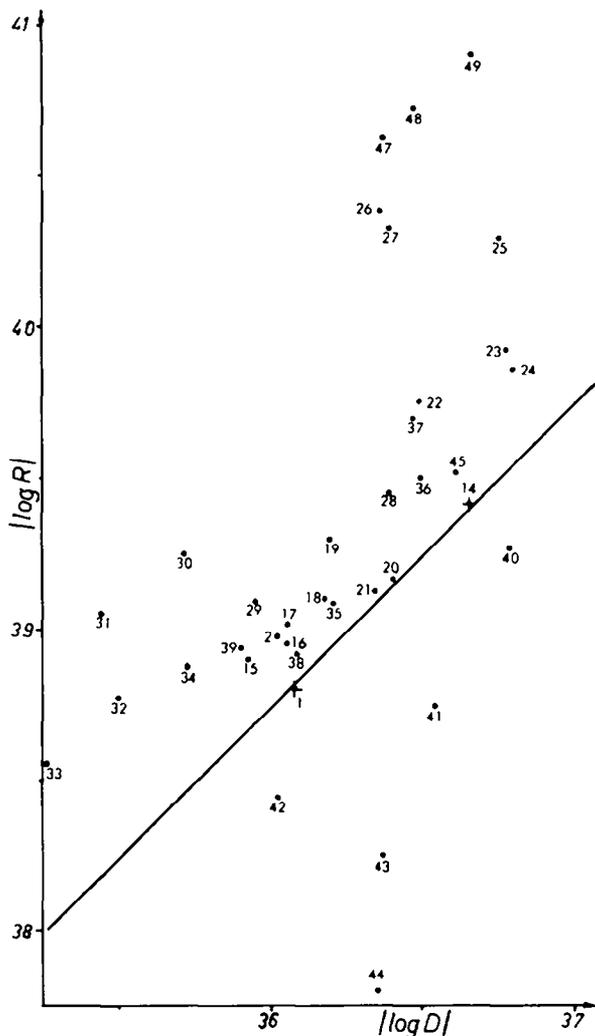


ABB. 1 "Logarithmisches Diagramm" für die Verbindungen 1, 2, 14–45 und 47–49 (Formelübersicht 2, 3).

C_1 in die oben entwickelten Befunde bzw. Vorstellungen einzuordnen sind. Die Abb. 1 zeigt die mit Hilfe der Verbindung 1 und 14 erhaltene Gerade im $\log R$ — $\log D$ —Diagramm, in welches die Wertpaare einiger Derivate eingetragen wurden.

Bis auf wenige Ausnahmen wird die Bedingung, dass das Wertepaar

$|\log R_i| - |\log D_i|$ einer Verbindung "oberhalb" der durch **1** und **14** gegebenen Geraden liegen soll ($\cos \theta$ kann ja nur kleiner als 1.0 sein, wodurch $|\log R_i|$ grösser wird), gut erfüllt. So finden sich die Ketone **1**, **2**, **15**, **16**, **17**, **34** und **39** in einem relativ engen Raum, ebenso die "Kohlenwasserstoffe" **23** und **24**. Auch die zwischen diesen Extremen liegenden Derivate mit funktionellen Gruppen, wie Thienyl (**35**), Carboxyl (**45**), Phenyl (**20**) und Äthynyl (**28**), erfüllen die Proportionalität zwischen R_i und D_i . Eine solche erkennt man auch bei dem Diinen **29–33**; daraus geht auch hervor, dass es sich beim Zustandekommen der optischen Aktivität der "Ferrocenbande" eher um eine statische Störung durch externe Momente handelt: Die Variation einer funktionellen Gruppe, die durch ein starres Konjugationssystem von mehreren Å Länge vom Chromophor getrennt ist (H in **30**, NO_2 in **33**), führt zu einer erheblichen Variation von R_i und D_i . Obwohl die α -substituierten [3]-Ferrocenophane **40–42** deutlich "unterhalb" der entsprechenden β -Derivate **37–39** liegen, zeigen auch diese die erwähnte Proportionalität. Sehr stark ändert sich die Situation bei Derivaten wie **43** und **44**, bei denen das magnetische Übergangsverbot praktisch aufgehoben ist. Bei **43** fällt der gravierende Unterschied zur analogen Verbindung **27** auf. Bei **44** könnte es sich, wie schon früher vermutet, um eine Intensivierung der optischen Aktivität durch ein Kopplungsphänomen handeln. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch Derivate wie **36**, bei welchen die "Ferrocenbande" von einem Chiralitätszentrum gestört wird^{42, 46} (der Ferrocenylrest ist ja in diesen Verbindungen nicht chiral!).

Ein weiterer interessanter Aspekt folgt aus dem Vergleich der α -substituierten Verbindungen mit solchen aus der β -Reihe, wie **47–49**. Erstere liegen auf einem "Band" parallel zur Geraden, letztere erfüllen diese Parallelität ebenfalls gut, nur mit einem deutlich grösseren Abstand davon. Da der Abstand eines Wertepaars von der Geraden dem Winkel θ zwischen den Übergangsmomenten proportional sein sollte, ist dieser Befund ein Hinweis auf die unterschiedliche "Störqualität" von Resten in Abhängigkeit von ihrer Position (α - oder β -).

Aus diesem Material, das einen repräsentativen Querschnitt durch die bisher bekannten Verbindungen darstellt, kann man folgendes ableiten: Bis auf wenige Ausnahmen erfährt der hochsymmetrische "Ferrocenübergang" (-Chromophor) durch eine chirale Umgebung (wie sie durch geeignete Substitution hervorgerufen wird) lediglich eine Störung. Hierbei wird die lokale Symmetrie weitgehend aufrechterhalten.

Welche Konsequenzen hat nun das Ergebnis dieser Untersuchungen für eine Korrelation von chiroptischen Eigenschaften mit der absoluten Konfiguration? Absorptionsbanden, die zum Typ III zählen, bieten kaum die Möglichkeit, von einem theoretischen Modell her diese Korrelation durchzuführen¹⁰. Man ist deshalb auf die Herleitung empirischer Regeln aus einem möglichst umfangreichen Material beschränkt. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt praktisch alle bekannten optisch aktiven Ferrocenderivate hinsichtlich ihrer Konfiguration chemisch korreliert sind, ist die Erstellung bindender Regeln nicht notwendig. Solche Regelmässigkeiten⁴⁰ hatten zu Beginn unserer Untersuchungen gute Dienste geleistet, sie wurden später dann in den meisten Fällen verifiziert.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass sich auch ein einfacher chiraler Ferrocen-"Kohlenwasserstoff", das Dimethylferrocen- d_3 (**46**), zwanglos in den früher beschriebenen Zusammenhang⁴⁰ eingefügt.

Beschränkt man sich auf den Bereich der "Ferrocenbande", so ist einleuchtend, dass durch ihre Aufspaltung in zwei CD-Komponenten wechselnder Intensität eine Korrelation mit der Konfiguration nur auf strukturell sehr ähnliche Verbindungen Anwendung finden sollte.

Betrachtet man den $[\alpha]_D$ -Wert, so ist es zunächst von Interesse, abzuschätzen, welche Übergänge Vorzeichen und Grösse dieser Drehung bestimmen. Wir haben hierzu für das Keton **2** und die Säure **45**, die hinsichtlich der Grösse ihrer optischen Effekte in verschiedenen Grössenbereichen liegen, die Drehwerte mit Hilfe der Beziehung (6) berechnet.

$$[\alpha]_D = \frac{9600 \cdot \pi \cdot N}{M \cdot h \cdot c} \cdot \sum_i \frac{\lambda_i^2 \cdot R_i'}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = \sum_i [\alpha]_D^i \quad (6)^{47}$$

Hierin bedeutet R_i' die Rotationsstärke einer exp. CD-Bande bei der Wellenlänge λ_i ; $\lambda = 589 \text{ nm}$. Die Glieder $[\alpha]_D^i$ dieser Summe wurden in Abb. 2 bei den entsprechenden λ_i -Werten zusammen mit dem berechneten Drehwert (dessen aus der Ferrocenbande stammender Anteil mit "f" bezeichnet wird) und den experimentell erhaltenen Werten aufgetragen:

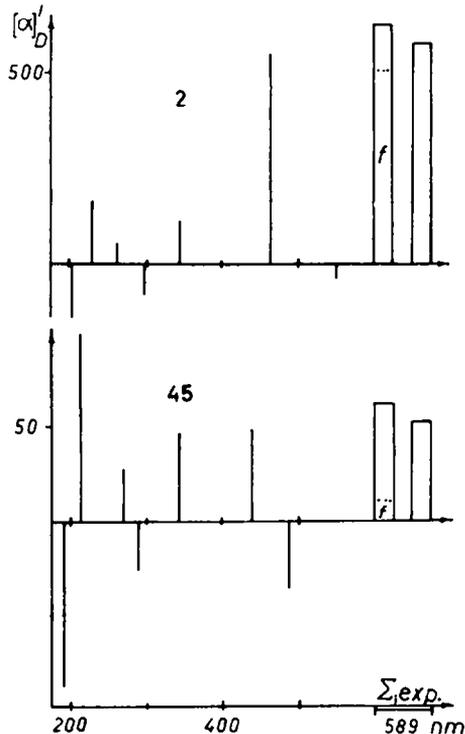


ABB. 2 Drehungsbeiträge $[\alpha]_D^i$ zu $[\alpha]_D$.

Demnach stammt bei **2** praktisch die gesamte Drehung aus dem benachbarten Cottoneneffekt der "Ferrocenbande"; der "Restanteil", den man auch als "Gerüstanteil" bezeichnen könnte, ist von der gleichen Grössenordnung wie bei Verbindung

45, bei welcher "f" nur einen geringen Bruchteil ausmacht. Dies deutet auf die schon früher^{40,46} vermutete Überlagerung einer "Konformationschiralität" und einer "Gerüstchiralität" hin (vgl. vor allem auch⁴⁸!).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler Mikroskop ermittelt, alle Reaktionen unter N₂ ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung und Trennung der Produkte durch präparative Schichtchrom. (DC) an Kieselgel-G (Merck) in Benzol/Äthanol = 30/1. Die UV-, IR- und NMR-Spektren wurden mit den Geräten Spectronic 505 (Bausch and Lomb) bzw. Cary Mod. 15, mit dem Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) und einem Spektrometer A 60-A (Varian) in Äthanol (UV) bzw. CCl₄ (IR) und CDCl₃/TMS (NMR) aufgenommen, die Massenspektren (MS) mit dem Spektrometer CH-7 (Varian-MAT) gemessen. Die optischen Drehungen wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) bei 200°C (d = 1 dm, c um 1.0) ermittelt, die CD-Daten mit einem Roussel-Jouan-Dichrograph, Mod.B, aufgenommen, als Lösungsmittel wurde Äthanol verwendet.

(+)-(1*S*,1'*S*)-1,2-1',2'-Bis(α -oxotetramethylen)ferrocen (1). Eine Mischung von 28 mg (0.084 mMol) (+)-13 mit 1 g Polyphosphorsäure wurde 30 Min. bei 50° gerührt. Übliche Aufarbeitung lieferte 16 mg (60% d.Th.) des Gemisches der isomeren Ketone, aus welchem durch präp.DC 7mg (26%) 1 erhalten wurden. Dieses Produkt war nach IR, UV und MS mit einer authentischen Probe¹⁴ identisch.

Optische Reinheit von 1,2-(α -oxotetramethylen)ferrocen (2). Eine Mischung von 2-d₈¹ (racem.) und (+) 2 zeigte laut MS einen Deuterierungsgrad von 31.45% und ein $[\alpha]_D$ von +230°. Umkristallisieren aus n-Hexan lieferte ein Kristallit (43.2% D, $[\alpha]_D = +48^\circ$) und eine Mutterlauge (26.47% D, $[\alpha]_D = +340^\circ$). Hieraus errechnen sich nach²¹ für optisch reines 2 480° bzw. 470°. Dies gibt die Grössenordnung der durch erschöpfende Racematspaltung ermittelten Drehung (580°)¹⁹ wieder. Die Abweichung kann jedoch kaum aus einer verschiedenen Löslichkeit von unmarkierter und markierter Verbindung resultieren: Umkristallisieren von rac. 2 + 2-d₈ gab ein Kristallit und eine Mutterlauge mit 38.75 bzw. 38.30% D. Die Anwendung der Methode auf das Keton 1 versagte, da hier die Verschiebung des Deuteriumgehaltes nach einem Trennschritt bei der Mischung von der gleichen Grössenordnung war wie im Experiment selbst.

Propylendithioketal des 1,2-(α -Oxotetramethylen)ferrocens (3). 450 mg (1.77 mMol) rac. 2 wurde in 5 ml Eisessig gelöst, mit 1 ml Propandithiol und 0.7 ml BF₃·Et₂O versetzt und 15 Stdn. bei 20° belassen. Zersetzen mit Ascorbinsäure-hältigem Eiswasser, Ausäthern, Waschen mit Wasser, 1*n*-NaOH, Wasser, Trocknen mit MgSO₄, Abdampfen und anschliessende Chromatographie an Al₂O₃ (Benzol) gab 430 mg (71% d.Th.) gelber Kristalle vom Schmp. 117–122°. Molgew. 344 (MS); NMR: im Einklang mit der Struktur. C₁₇H₂₀FeS₂.

Analog wurde auch das Äthylendithioketal von 2 (Schmp. 94–97°, 76% d.Th., C₁₆H₁₈FeS₂) dargestellt.

(+)-(1*R*)-1,2-(α -Oxotetramethylen)-1'-(α' -Oxo- γ' -carboxy-propyl)ferrocen (4). Zu einer Suspension von 300 mg (3 mMol) Bernsteinsäureanhydrid und 800 mg (6 mMol) AlCl₃ in 6 ml trockenem CH₂Cl₂ wurde bei 20° eine Lösung von 406 mg (1.6 mMol) (+)-2 ($[\alpha]_D = +580^\circ$, p = 100%) in 6 ml CH₂Cl₂ zuge tropft und anschliessend 10 Stdn. gerührt. Zersetzen mit wässr. Ascorbinsäurelösung, Ausäthern, Extrahieren mit ges. Bicarbonatlösung, Ausäthern, Ansäuern mit H₃PO₄ (1:1) und Extrahieren mit Äther, Trocknen mit MgSO₄, Abdampfen und Umkristallisieren aus Benzol lieferte 402 mg (73% d.Th.) roter Kristalle, Schmp. 228–230°C. $[\alpha]_D = +300^\circ$, Molgew. 344 (MS), NMR: im Einklang mit der Struktur. C₁₈H₁₈FeO₄.

Das rückgewonnene Keton 2 (40 mg) zeigte keine Änderung seiner optischen Aktivität (vgl.¹).

(+)-(1*R*)-1,2-(α -Oxotetramethylen)-1'-(α' -Oxo- γ' -carboxymethoxypropyl)ferrocen (5). Übliche Veresterung von 300 mg (0.87 mMol) (+)-4 mit äther. CH₂N₂-Lösung lieferte 305 mg (96%, d.Th.) eines roten Öles. IR: 1670 (C=O) und 1740 cm⁻¹ (COOCH₃), Molgewicht 368 (MS), $[\alpha]_D = +360^\circ$, $\Delta\epsilon_{463} = +1.75$. C₁₉H₂₀FeO₄.

Mono-Propylendithioketale von 5: 6 und 7. 305 mg (0.83 mMol) 5 in 5 ml Eisessig wurdem mit 150 mg (1.4 mMol) Propandithiol und 0.1 ml BF₃·Et₂O 70 Stdn. bei 20° behandelt. Nach Aufarbeitung (vgl. bei 3) wurde das Gemisch durch präp. DC aufgetrennt (Benzol). 6: 197 mg (50% d.Th.), R_f ~ 0.2, Schmp. 83–85°, MS: 458 (M), 235 (C₁₁H₁₅S₂) und 115 (CO(CH₂)₂COOCH₃) als Schlüsselbruchstücke, $[\alpha]_D = +145^\circ$. C₂₂H₂₆FeO₃S₂. 7: 17.2 mg (4.5%, d.Th.) R_f ~ 0.1 (ölig), Molgew. 458 (MS), C₂₂H₂₆FeO₃S₂. Weiters wurden noch 43 mg des Bis-Dithioketals von 5 isoliert (R_f ~ 0.8), das (analog zu 9) zu 5 verseift wurde.

1,2-Tetramethylen-1'-(γ' -carboxymethoxy-propyl)ferrocen (8). Umsetzung von 20 mg (0.045 mMol) (+)-6

mit 20 mg Raney-Ni in 5 ml siedendem CH_3OH (30 Min.) lieferte 11 mg (69% d.Th.) optisch inaktives **8** (Strukturbeweis für **6**) Molgew. 354 (MS) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FeO}_3$.

Propylendithioaketal des 1,2-(α -Oxotetramethylen)-1'-(δ' -Oxo-tetrahydrofuryl)-ferrocens (**9**). 100 mg **6** (0.22 mMol) wurden mit methanolischer KOH verseift, die entstandene Säure in einer Mischung von 4 ml Äthanol, 1 ml MeOH, 2 ml THF und 0.5 ml 2% KOH gelöst und mit 30 mg NaBH_4 (0.785 mMol) 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Es wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und vorsichtig mit eiskalter 2% H_3PO_4 angesäuert. Nach 5 Min. wurde auf Neutralanteile aufgearbeitet, wobei man nach DC-Reinigung 42 mg (44% d.Th.) des öligen Lactons **9** erhielt. IR: 1790 cm^{-1} (Lacton-C=O), Molgew. 428 (MS). $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{S}_2$.

Propylendithioaketal des 1,2-(α -Oxotetramethylen)-1'-(γ' -carbomethoxy-propenyl)-ferrocens (**10**). 150 mg (0.33 mMol) **6** wurden in Analogie zu **9** verseift und mit NaBH_4 reduziert. Hierauf wurde die alkalische Lösung mit äther. CH_2N_2 -Lösung überschichtet und unter heftigem Rühren langsam mit eiskalter 2% H_3PO_4 versetzt. Aufarbeitung auf Neutralstoffe lieferte nach Reinigung 50 mg (34% d.Th.) des Hydroxyesters, der unmittelbar mit KHSO_4 in siedendem Benzol (10 Min.) dehydratisiert wurde. Nach Reinigung (DC) wurden dabei 21 mg (43% d.Th.) eines sehr oxidationsempfindlichen Öls vom Molgew. 430 (MS) erhalten. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{FeO}_2\text{S}_2$.

1,2-(α -Oxotetramethylen)-1'-(δ' -oxotetrahydrofuryl)-ferrocen (**11**). (a) Oxidation von 102 mg (0.3 mMol) **12** mit 200 mg MnO_4^- (20 Min. in siedendem Benzol) gab 61 mg (60% d.Th.) eines roten Öls. IR: 1795 cm^{-1} (Lacton-C=O), 1680 cm^{-1} (C=O), Molgew. 338 (MS), $[\alpha]_D = +180^\circ$. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeO}_3$ (b) Eine Lösung von 10 mg (0.023 mMol) **9** in 2 ml Aceton wurde mit 10 mg HgCl_2 , 5 mg CdCO_3 und 1 ml THF 30 Min. am Wasserbad erwärmt. Übliche Aufarbeitung lieferte 6 mg (90% d.Th.) von **11**.

1,2-(α -Endo-oxytetramethylen)-1'-(δ' -oxotetrahydrofuryl)-ferrocen (**12**). 152 mg (0.44 mMol) der Säure **4** wurden mit NaBH_4 reduziert (vgl. bei **9**) und die Hydroxysäure mit Phosphorsäure in das Lacton **12** überführt. Dabei erhielt man 102 mg (67% d.Th.) eines gelben Öls. IR: 3560 (OH), 1790 cm^{-1} (Lacton-C=O), Molgew. 340 (MS). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FeO}_3$.

1,2-(α -Oxotetramethylen)-1'-(δ' -carboxypropyl)-ferrocen (**13**). (a) 61 mg (0.18 mMol) **11** wurden mit Pd-BaSO_4 (10%)/ H_2 bei 20° , 1 Atm. in CH_3OH hydriert. Isolierung der entstandenen Säure ergab 28 mg (46% d.Th.) eines gelben Öls, $[\alpha]_D = +435^\circ$. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FeO}_3$. Der Methylester von **11** (dargestellt mit CH_2N_2) hatte ein Molgew. von 354 (MS). $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FeO}_3$. (b) 10 mg (0.022 mMol) **7** wurden wie bei **8** beschrieben mit Raney-Ni entschwefelt und anschließend mit wässr. KOH (20%) verseift: 5.5 mg 73% d.Th.). (c) Hydrolyse von 21 mg (0.049 mMol) **10** mit $\text{HgCl}_2/\text{CdCO}_3$ in der bei **11** beschriebenen Weise und anschließende Hydrierung mit PtO_2/H_2 in Äthanol (1 Stde., 20° , 1 Atm.): Ausbeute 3.4 mg (20% d.Th.), (d) 15 mg (0.034 mMol) **7** wurden, wie für **8** beschrieben, mit Ni entschwefelt und nach üblicher Verseifung 7 mg (58% d.Th.) **13** erhalten.

(-)-(1S,1'S)-1,2-1',2'-Bis-(α -endo-oxytetramethylen)-ferrocen (**14**). **14** wurde nach²⁰ durch LiAlH_4 -Reduktion von (+)-**1** und anschließende Auftrennung der epimeren Carbinole dargestellt, $[\alpha]_D = -140^\circ$. identisch mit einer authentischen Probe.²⁰

(-)-(1S)- α -Dimethylferrocen- d_3 (**46**). 50 mg (0.205 mMol) Säure (+) - **45** (p = 100%) wurden mit dem Komplex aus 42 mg LiAlD_4 und 70 mg AlCl_3 30 Min. in siedendem Äther reduziert. Übliche Aufarbeitung gab 43 mg (97% d.Th.) gelber Kristalle Schmp. 34° , Mol. 217 (MS), $[\alpha]_D = -5 \pm 3^\circ$, (c = 2.0).

Danksagung—Unser Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. K. Schlögl für die Ermöglichung dieser Arbeit. Für Messungen haben wir bestens zu danken: Frl. U. Wagner (CD), Frau A. Fuchs (UV), Frl. H. Martinek (NMR), Herrn Dr. A. Nikiforov und Herrn Bieler (MS). Für die Zuteilung von Rechenzeit an der RA IBM 360/-44 danken wir dem Institut für Statistik der Universität Wien. Nicht zuletzt sei den Herren Prof. Dr. E. Ruch, Berlin, und Doz. Dr. P. Schuster, Wien, für anregende Diskussionen gedankt.

LITERATUR

134. Mitt.: H. Falk, H. Lehner, J. Paul und U. Wagner, *J. Organometal. Chem.* **102**, 115 (1971)
- 2 J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **6**, 26 (1959)
- 3 K. Schlögl in *Topics in Stereochemistry* hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Bd. I, p. 39. Interscience, New York 1967; *Pure Appl. Chem.* **23**, 413 (1970)
- 4 H. Falk und O. Hofer, *Monatsh. Chem.* **100**, 1499 (1969)
- 5 H. Falk und O. Hofer, *Ibid.* **100**, 1507 (1969)
- 6 D. R. Scott und R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **35**, 516 (1964)
- 7 A. T. Armstrong, F. Smith, E. Elder und S. P. McGlynn, *Ibid.* **46**, 4321 (1967)
- 8 H. Falk, *Monatsh. Chem.* **100**, 411 (1969)
- 9 S. F. Mason, *Quart. Rev.* **17**, 20 (1963)

- ¹⁰ O. E. Weigang jr., *J. Chem. Phys.* **43**, 1127 (1965)
- ¹¹ W. Moffitt and A. Moscowitz, *Ibid.* **30**, 648 (1959); C. W. Deutsche, D. A. Lightner, R. W. Woody and A. Moscowitz, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **20**, 407 (1969)
- ¹² D. J. Sandman, K. Mislow, W. P. Giddings, J. Dirlan und G. C. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4877 (1968); S. F. Mason, *Mol. Phys.* **5**, 343 (1962); G. M. Robinson und O. E. Weigang jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3709 (1969)
- ¹³ S. Sorriso und H. Lumbroso, *Tetrahedron* **26**, 2695 (1970)
- ¹⁴ H. Falk und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **96**, 266 (1965)
- ¹⁵ K. Schlögl und H. Falk, *Angew. Chem.* **76**, 570 (1964), *Internat. Ed.* **3**, 512 (1964)
- ¹⁶ H. Falk und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **102**, (1971)
- ¹⁷ J. W. Huffman und D. J. Rabb, *J. Org. Chem.* **26**, 3588 (1961)
- ¹⁸ P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, 1967
- ¹⁹ K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, *Monatsh. Chem.* **95**, 576 (1964)
- ²⁰ H. Egger und H. Falk, *Tetrahedron Lett.* 437, (1966)
- ²¹ M. Raban und K. Mislow in *Topics in Stereochemistry* Bd. II, p. 199. hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel. Interscience, New York 1967; H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2482 (1966)
- ²² A. D. Liehr und C. J. Ballhausen, *Acta Chem. Scand.* **11**, 207 (1957)
- ²³ J. P. Dahl und C. T. Ballhausen, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd.* **5**, 35 (1961)
- ²⁴ E. M. Shustorovich und M. E. Dyatkina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **128**, 1234 (1959); **131**, 113 (1960)
- ²⁵ W. E. Moffitt, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3386 (1954)
- ²⁶ E. Ruch, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 638 (1956)
- ²⁷ E. Heilbronner und M. Cais, unpubliziert: Vortrag von M. Cais beim *Symposium on Aromaticity*, Jerusalem, April 1970
- ²⁸ R. Prins und J. D. Van Voorst, *J. Chem. Phys.* **49**, 4665 (1968)
- ²⁹ R. E. Robertson und H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **64**, 70 (1960)
- ³⁰ A. T. Armstrong, D. G. Carroll und S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **47**, 1104 (1967)
- ³¹ J. D. Dunitz und L. E. Orgel, *Ibid.* **23**, 954 (1955)
- ³² D. R. Scott und R. S. Becker, *J. Organometal. Chem.* **4**, 409 (1965)
- ³³ Y. S. Šohn, D. N. Hendrickson und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3233 (1970)
- ³⁴ J. Schraml und J. Voitländer, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1424 (1965)
- ³⁵ R. L. Collins, *J. Chem. Phys.* **42**, 1072 (1965)
- ³⁶ H. Falk und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **96**, 1065 (1965)
- ³⁷ H. Lehner und K. Schlögl, *Ibid.* **102**, (1971)
- ³⁸ H. Lehner und K. Schlögl, *Ibid.* **101**, 895 (1970)
- ³⁹ P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Ibid.* **99**, 2175 (1968)
- ⁴⁰ H. Falk und K. Schlögl, *Tetrahedron* **22**, 3047 (1966)
- ⁴¹ H. Falk, H. Lehner und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **101**, 967 (1970)
- ⁴² H. Falk, C. Krasa und K. Schlögl, *Ibid.* **100**, 1552 (1969)
- ⁴³ K. Schlögl und M. Walser, *Ibid.* **100**, 1515 (1969)
- ⁴⁴ H. Falk und O. Hofer, *Ibid.* **100**, 1540 (1969)
- ⁴⁵ G. Haller und K. Schlögl, *Ibid.* **98**, 603 (1967)
- ⁴⁶ H. Falk, C. Krasa und K. Schlögl, *Ibid.* **100**, 254 (1969)
- ⁴⁷ L. Rosenfeld, *Z. Physik* **52**, (1928)
- ⁴⁸ E. Ruch und A. Schönhofer, *Theor. Chim. A.* **19**, 225 (1970)
- ⁴⁹ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, *J. Chem. Soc.* 1094 (1952)