

EXPERIMENTELLE TESTS VON APPROXIMATIVEN  
CHIRALITÄSFUNKTIONEN

Wolf Jürgen Richter

Max-Planck-Institut für Kohleforschung  
D-4330 Mülheim/Ruhr,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

This review summarizes the performed experimental tests of approximative chirality functions. The tests are classified by the symmetry of the skeletons, and by the restrictions imposed on the ligands. Some of the experimental tests require the knowledge of ligand-specific parameters, whereas other don't.

Zusammenfassend soll dargestellt werden, für welche Gerüstsymmetrien und Ligandenvariationen approximative Chiralitätsfunktionen experimentell getestet wurden und zu testen sind. Dabei wird unterschieden zwischen solchen Tests, welche Ligandenparameter explizit verwenden, und denen, die ohne diese auskommen.

Basierend auf den beiden Nherungsanstzen für Chiralitätsfunktionen, die von Ruch und Schönhofer im Rahmen der Theorie der Chiralitätsfunktionen entwickelt wurden<sup>1,2)</sup>, soll im folgenden zusammenfassend dargestellt werden, für welche Moleküle bzw. für welche Gerstsymmetrien und Ligandenvariationen diese Näherungsansätze experimentell getestet wurden. Das Modell und die Näherungsansätze werden als bekannt vorausgesetzt<sup>3)</sup>.

Eine Klassifizierung der experimentellen Tests ist von der Theorie her durch die Gerüstsymmetrie der jeweiligen Stammverbindung gegeben. Für jede Gerüstsymmetrie lässt sich ein spezifischer experimenteller Test entwickeln, der auf einen der einen der beiden Näherungsansätze Bezug nimmt.

Wie in Abb. 1 aufgeführt, sollen jeweils die Gerüstsymmetrie, der Polynomansatz und die chemische Realisierung diskutiert werden.

Für die einfachste Gerüstsymmetrie  $C_2$  mit zwei Gerstpltzen ergibt sich der Polynomansatz als:

$$\tilde{\chi} = \mu(1_1) - \mu(1_2)$$

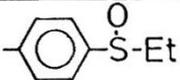
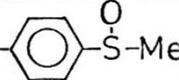
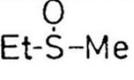
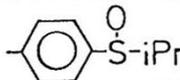
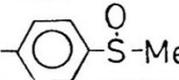
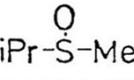
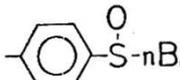
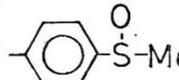
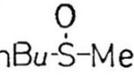
Ein experimenteller Test resultiert aus der Superponierung von approximativen Chiralitätsfunktionen von drei Molekülen mit  $C_2$ -Symmetrie, die durch Verteilung dreier Liganden auf die jeweils zwei Gerüstplätze ( $\binom{3}{2}$ ) entstehen. Der Funktionswert der drei Näherungsfunktionen eines solchen "Tripels" wird identisch Null, und zwar nach beiden Ansätzen. Die spezifische Natur der verschiedenen Liganden wird bei diesem Test eliminiert.

Eine chemische Realisierung von Molekülen mit der Gerüstsymmetrie  $C_2$  ist mit chiralen Sulfoxiden gegeben ( $R_1R_2S=O$ ), wenn man die  $S=O$ -Gruppe als Gerüst und  $R_1$ ,  $R_2$  als Liganden auffaßt. In der Literatur finden sich folgende, zu Tripeln zu-

sammenfassbare Sulfoxide<sup>4)</sup>:

Tabelle 1:

Molare und "optimale" Drehungen von Sulfoxiden

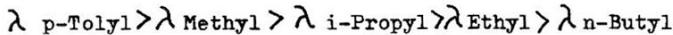
|   |   |   |                     |
|---|---|---|---------------------|
|  |  |  | $\frac{S}{3}$       |
| $M_i$ 296.5°<br>$M_i^{opt}$ 302.2   | 217.1°<br>211.4   | -96.6°<br>-90.9   | -5.7° (EtOH)<br>0   |
|  |  |  | $\frac{S}{3}$       |
| $M_i$ 327.0°<br>$M_i^{opt}$ 309.4°  | 217.1°<br>234.7°  | -57.2°<br>-74.8°  | +17.6° (EtOH)<br>0  |
|  |  |  | $\frac{S}{3}$       |
| $M_i$ 366.0°<br>$M_i^{opt}$ 362.4°  | 223.0°<br>226.6°  | -132.2° <sup>a)</sup><br>-135.8°  | +3.6° (Aceton)<br>0 |

a) Mit einer Lorenz-Korrektur von 1,03 auf Aceton umgerechnet.

Bei allem Vorbehalt gegen die aus verschiedenen Literaturstellen entnommenen Drehungen ist das Fehlermaß  $\frac{S}{3}$  bezogen auf die einzelnen Drehwinkel relativ klein und die Näherung damit relativ gut.

Auch scheint der Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Liganden zumindest im Transparenzbereich die vom Modell geforderte "Ähnlichkeit der Liganden" nicht wesentlich zu verletzen. Aus den Drehwerten lassen sich unter Verwendung des Polynomansatzes ligandenspezifische Parameter ermitteln, die allerdings erst an breiterem experimentellen Material ge-

testet werden müßten:



Das obige Vorgehen für einen experimentellen Test wird analog auf Moleküle der Gerüstsymmetrie  $C_{3v}$  und  $T_d$  übertragen: Bei Molekülen mit der Gerüstsymmetrie  $C_{3v}$  können wir die 3 Gerüstplätze mit Liganden besetzen; der Näherungsansatz für eine Chiralitätsfunktion in Polynomform lautet:

$$\tilde{\chi} = (\mu^{(1_1)} - \mu^{(1_2)}) \cdot (\mu^{(1_1)} - \mu^{(1_3)}) \cdot (\mu^{(1_2)} - \mu^{(1_3)})$$

Ein experimenteller Test ergibt sich durch Superponierung von Chiralitätsbeobachtungen bzw. Funktionswerten der approximativen Chiralitätsfunktionen an einem "Quadrupel". Ein Quadrupel nennen wir entsprechend die vier nicht-isomeren Verbindungen, die durch Verteilung von 4 Liganden auf jeweils 3 Gerüstplätze entstehen ( $\binom{3}{4}$ ).

Die Klasse der Phosphane bzw. Phosphinoxide stellt eine mögliche chemische Realisierung dar, wenn wir das freie Elektronenpaar bzw. das am Phosphor gebundene Sauerstoffatom zum Gerüst rechnen.

Auszugsweise seien 2 Quadrupel von optisch aktiven Phosphanen aus<sup>5)</sup> angeführt; entsprechend ist  $\phi = \frac{8}{4}$  ein Maß für die Güte des Näherungsansatzes: Tabelle 2



Tabelle 2

Gemessene und berechnete (optimale) molare Drehungen von Phosphanen

|                               |          |             |             |             |             |        |             |
|-------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|-------------|
|                               |          | <u>1</u>    | <u>2</u>    | <u>3</u>    | <u>4</u>    | $\Phi$ | $\bar{M}_i$ |
| R <sub>1</sub>                | t. Butyl | Phenyl      | Phenyl      | Phenyl      | Phenyl      | 2.925  | 75.5        |
| R <sub>2</sub>                | i-Propyl | i-Propyl    | t. Butyl    | t. Butyl    | t. Butyl    |        |             |
| R <sub>3</sub>                | Methyl   | Methyl      | Methyl      | i-Propyl    | i-Propyl    |        |             |
| M <sub>i</sub>                | +14.5°   | +25.5°      | +92.1°      | +69.4°      | +69.4°      | 2.925  | 75.5        |
| M <sub>i</sub> <sup>opt</sup> | +11.575° | +29.425°    | +89.175°    | +72.325°    | +72.325°    |        |             |
|                               |          | <u>1</u>    | <u>5</u>    | <u>6</u>    | <u>7</u>    | $\Phi$ | $\bar{M}_i$ |
| R <sub>1</sub>                | t. Butyl | cycl. Hexyl | cycl. Hexyl | cycl. Hexyl | cycl. Hexyl | 3.225  | 53.81       |
| R <sub>2</sub>                | i-Propyl | i-Propyl    | t. Butyl    | t. Butyl    | t. Butyl    |        |             |
| R <sub>3</sub>                | Methyl   | Methyl      | Methyl      | i-Propyl    | i-Propyl    |        |             |
| M <sub>i</sub>                | +14.5°   | -24.7°      | -64.5°      | -38.2°      | -38.2°      | 3.225  | 53.81       |
| M <sub>i</sub> <sup>opt</sup> | +11.275° | -21.475°    | -67.725°    | -34.975°    | -34.975°    |        |             |

(1)

(2)

Wir sehen an den Beispielen, daß die Superponierung der Chiralitätsbeobachtungen im Vergleich mit dem Funktionswert der approximativen Chiralitätsfunktionen, der identisch Null ist, eine befriedigende Näherung darstellt; diese Näherungsansätze scheinen demnach einen wesentlichen Teil des Chiralitätsphänomens angemessen zu beschreiben.

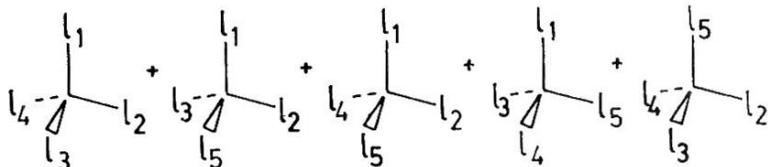
Die Ermittlung von ligandenspezifischen Parametern unter Zugrundelegung des Polynomansatzes führt jedoch nur beim ersten Quadrupel zum Erfolg. Eine Erklärung für das Versagen beim zweiten Quadrupel ist problematisch, es sei denn durch die Annahme, daß der cyclische Hexylligand in Abhängigkeit von den beiden anderen Liganden am Phosphoratom jeweils ein anderes Axial/Äquatorial-Konformationsgleichgewicht einnimmt. Dadurch sind die vom Modell geforderten Ligandeneigenschaften nicht mehr erfüllt. Entsprechendes Verhalten wird auch bei Phosphin-oxiden beobachtet<sup>5</sup>.

Mit dem Gerüst der Symmetrie  $T_d$  erreichen wir eine Substanzklasse, die von den zahlreichen optisch aktiven Methanderivaten gebildet wird. Auch andere Verbindungen der vierten Gruppe wie etwa die Silane gehören zu dieser Klasse. Besitzen die vier Liganden am tetraedrigen Kohlenstoffgerüst die Symmetrie  $C_{3v}$  oder  $C_{2v}$ , so sprechen wir diese als  $T_d$ -Derivate an. Diese Symmetrieforderung beschränkt das mögliche Ligandensortiment bei einem experimentellen Test. Der Polynomansatz für Methanderivate lautet:

$$\tilde{X} = (\mu^{(1_1)} - \mu^{(1_2)})(\mu^{(1_1)} - \mu^{(1_3)})(\mu^{(1_1)} - \mu^{(1_4)}) \cdot (\mu^{(1_2)} - \mu^{(1_3)})(\mu^{(1_2)} - \mu^{(1_4)})(\mu^{(1_3)} - \mu^{(1_4)})$$

Der experimentelle Test wird danach entsprechend konzipiert. Durch Verteilung der fünf Liganden auf die jeweils vier Gerüstplätze entstehen fünf Verbindungen, ein Pentupel. Die algebraische Summe der Chiralitätsbeobachtungen wird wieder verglichen mit der Nullidentität, die aus der Anwendung von approximativen Chiralitätsfunktionen für ein Pentupel von  $T_d$ -

derivaten folgt.



Bei kleiner Abweichung ( $\phi = \frac{8}{5}$  klein gegenüber dem statistischen Mittelwert  $\bar{M}_1$ ) sehen wir die Voraussage des Modells als erfüllt an. Anschließend wird der Polynomansatz zur Berechnung ligandenspezifischer Zahlen getestet.

Als experimentelle Basis dienen Aminoalkohole<sup>6</sup> sowie einfache Alkohole und Kohlenwasserstoffe<sup>7</sup>.

Einige der experimentellen Beispiele seien hier kurz diskutiert:

Für Pentupel mit den Liganden  $R_1 = H$ ,  $R_2 = \text{Methyl}$ ,  $R_3 = \text{Ethyl}$ ,  $R_4 = n\text{-Propyl}$ ,  $R_5 = \text{OX}$  mit  $X = H, \text{SiMe}_3, \text{COCF}_3, \text{COCH}_3, \text{CONHPh}$  und  $\text{CH}_3$  finden wir folgende Ergebnisse:

Tabelle 3 (folgende Seite)

Es zeigt sich, daß bei allen 6 Pentupeln die Übereinstimmung zwischen Experiment und aussagender Theorie bei Verwendung von Näherungsansätzen befriedigend bis gut ist, d.h.  $\phi = \frac{8}{5}$  ist klein gegenüber dem Mittelwert  $\frac{3}{8} \bar{M}_1$ .

Bei Verwendung des Polynomansatzes erweist sich die Hälfte der Pentupel als nicht beschreibbar, und zwar solche, deren Verbindungen eine  $\text{OCOR}$ -Gruppierung enthalten. Inwieweit besondere Konformationen dieses Liganden zu einer Verletzung der Symmetriebedingungen führt ( $C_{3v}$  oder  $C_{\infty v}$ ), kann aus den vorliegenden physikalischen Daten nicht gefolgert werden. Für Pentupel mit einer OH- oder Ethergruppe (freie Drehbarkeit) erhalten wir Parameter, die eine gute Näherung der Chiralitätsbeobachtungen ermöglichen.

Tabelle 3 Gemessene und berechnete (optimale) molare Drehwinkel

| Nr. | Ligand              |                  |                    |                    |                     |                    | $\sum \frac{\Phi}{8}$ | $\bar{\Phi}$ |
|-----|---------------------|------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|--------------|
| 1   | OH                  | -2.1°<br>-2.268° | +8.0°<br>+8.268°   | +12.8°<br>+12.532° | +11.1°<br>+11.368°  | +9.74°<br>+9.472°  | 3.28                  | 0.268        |
| 2   | OSiMe <sub>3</sub>  | -2.79°<br>-4.28° | +7.8°<br>+9.29°    | +46.7°<br>+45.21°  | +38.4°<br>+39.86°   | +9.74°<br>+8.25°   | 7.9                   | 1.49         |
| 3   | OCOCF <sub>3</sub>  | -0.2°<br>-0.724° | -2.55°<br>-2.026°  | +9.93°<br>+9.406°  | +19.4°<br>+19.924°  | +9.74°<br>+9.216°  | 3.13                  | 0.504        |
| 4   | OCOCCH <sub>3</sub> | -4.9°<br>-5.48°  | -0.51°<br>+0.076°  | +18.6°<br>+18.014° | +21.02°<br>+21.606° | +9.74°<br>+9.154°  | 4.1                   | 0.586        |
| 5   | OCONHPh             | -9.1°<br>-8.016° | -9.34°<br>-10.424° | +31.1°<br>+32.184° | +46.5°<br>+45.416°  | +9.74°<br>+10.824° | 7.93                  | -1.084       |
| 6   | OCH <sub>3</sub>    | -0.7°<br>-0.93°  | +10.4°<br>+10.63°  | +20.9°<br>+20.67°  | +18.4°<br>+18.63°   | +9.74°<br>+9.51°   | 4.65                  | 0.26         |

Ähnliches folgte aus der Untersuchung am Aminoalkohol<sup>6</sup>, wo ebenfalls gefunden wird, daß eine postulierte Behinderung der freien Drehbarkeit eines oder mehrerer Liganden die Nicht-Beschreibbarkeit eines Pentupels durch ligandenspezifische Zahlen zu erklären vermag.

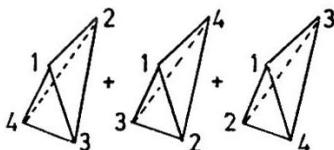
Für eine Reihe von Aminoalkoholderivaten lassen sich ebenfalls ligandenspezifische Parameter bestimmen, jedoch lassen sich diese nicht auf die Klasse der Alkohole aus<sup>7</sup> übertragen. Über optisch aktive Silane liegen bisher zu wenig experimentelle Daten vor, als daß über die Güte der Näherung durch approximative Chiralitätsfunktionen geurteilt werden könnte.

Alle bisherigen Beispiele mit  $C_s$ ,  $C_{3v}$  und  $T_d$  Gerüstsymmetrie lassen einen "Modellinvarianten" Test zu, der von der Kenntnis ligandenspezifischer Zahlen unabhängig ist. Dies ändert sich bei experimentellen Tests an Molekülen mit der Gerüstsymmetrie  $D_{2d}$ . Diese sind chemisch realisiert durch die Klasse der Allenene, beobachtet durch Runge<sup>8</sup>, und durch die Bis-Spiroindane von Schlögl et al.<sup>9</sup>.

Für Gerüste mit  $D_{2d}$ -Symmetrie besteht der Polynomansatz aus zwei Komponenten, die unabhängig voneinander zur Chiralitätsbeobachtung beitragen; der zweite Summand resultiert aus der Tetraedrigkeit des Allens :

$$\tilde{\chi} = (\lambda(1_1) - \lambda(1_2))(\lambda(1_3) - \lambda(1_4)) + \epsilon(\mu(1_1) - \mu(1_2))(\mu(1_1) - \mu(1_3))(\mu(1_1) - \mu(1_4))(\mu(1_2) - \mu(1_3))(\mu(1_2) - \mu(1_4))(\mu(1_3) - \mu(1_4))$$

Bei Verwendung des verkürzten Polynomansatzes<sup>8</sup> ergibt sich ein immanenter Test durch Superponierung der Chiralitätsbeobachtung an den drei Permutationsisomeren des Gerüsts mit  $D_{2d}$ -Symmetrie und vier verschiedenen Liganden: der Wert der Chiralitätsfunktionen ergibt Null und kann mit dem experimentellen Ergebnis verglichen werden.



Ein solcher Test ist nach unserer Kenntnis bisher nicht realisiert worden; es zeigt sich jedoch, das mit dem verkürzten Ansatz für Allenderivate ligandenspezifische Parameter erhältlich sind, mit denen die Chiralitätsbeobachtungen an zahlreichen Verbindungen gut approximiert werden.

Offensichtlich ist die vom Modell geforderte Trennung in Gerüst und Ligand für diese Molekülklasse besonders angemessen und findet ihre physikalische Entsprechung in der Aufteilung des Moleküls in Gerüstchromophor und in Substituenten als Störungen des Chromophors. Quantenmechanische Störungsberechnungen liefern eine physikalische Interpretation der ligandenspezifischen Parameter, die zunächst rein empirisch ermittelt wurden.<sup>10</sup>

Bei den Derivaten des Bis-Spiroindans führt ein analoger experimenteller Test zu ähnlich guten Ergebnissen<sup>9</sup>, solange der Test auf disubstituierte Verbindungen beschränkt bleibt; trisubstituierte Derivate zeigen zum Teil erhebliche Abweichungen. Allerdings ist die Zahl dieser Derivate noch zu gering, um daraus ein generelles Versagen des Modells schließen zu können.

Allgemein liefert der Polynomansatz für Derivate mit  $D_{2d}$ -Gerüstsymmetrie eine gute bis ausgezeichnete Näherung für Chiralitätsbeobachtungen im Transparenzbereich.

Als letzte experimentelle Beispiele seien Moleküle mit der Gerüstsymmetrie  $D_{2h}$  und  $C_{5h}$  angeführt.

Für  $D_{2h}$ -Derivate lautet der Polynomansatz:

$$\tilde{\chi} = \lambda(l_1) - \lambda(l_2) - \lambda(l_3) + \lambda(l_4) + \epsilon (\mu(l_1) - \mu(l_4)) (\mu(l_2) - \mu(l_3)) \\ \cdot (\mu(l_1) - \mu(l_2) - \mu(l_3) - \mu(l_4))$$

Experimentelle Untersuchungen an [2.2]Metacyclophanen zeigen, daß eine Beschreibung der Chiralitätsbeobachtungen unter Verwendung des Polynomansatzes erhebliche Unzulänglichkeiten aufweist<sup>11</sup>. Diese Unstimmigkeiten führen zu dem Schluß, daß diese approximative Chiralitätsfunktion keine adäquate Näherung darstellt und zumindest erweiterungsbedürftig ist. Nun ist einerseits unbestritten, daß nicht schon das Polynom niedrigsten Grades eine angemessene Beschreibung der Chiralitätsbeobachtungen darstellt und somit auch höhere Terme der Chiralitätsfunktion hinzugezogen werden können. Zum anderen wäre noch zu zeigen, daß die Annahme der Gerüstsymmetrie  $D_{2h}$  gerechtfertigt ist.

Die Problematik des verwendeten Näherungssatzes wird auch von Haase eingehend diskutiert; auf jeden Fall ist eine breitere experimentelle Basis für einen Test wünschenswert<sup>12</sup>.

Für Cyclopentanderivate mit einer hypothetischen  $D_{5h}$ -Gerüstsymmetrie lassen sich nur für die 1,2- und 1,3-disubstituierte Derivate einfache und damit auch einfach testbare Näherungsansätze gewinnen<sup>13</sup>. Bei der Gerüstbezeichnung aus Abb.2 lauten die Polynomansätze:

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{1,7} &= \epsilon (\lambda(1_1) - \lambda(1_2)) (\lambda(1_1) - \lambda(1_3)) \\ \tilde{\chi}_{1,8} &= \epsilon' (\lambda'(1_1) - \lambda'(1_2)) (\lambda'(1_1) - \lambda'(1_3))\end{aligned}$$

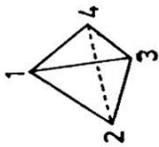
Bei einem ersten experimentellen Test finden wir für die 1,2-disubstituierten Cyclopentanderivate ( $\tilde{\chi}_{1,7}$ ) eine recht gute Übereinstimmung mit den Folgerungen aus dem Polynomansatz, für die 1,3-disubstituierten Derivate dagegen nur eine mäßige. Hierfür ist vermutlich die quasi-axiale/quasi-äquatoriale Konformation der 1,3-disubstituierten Derivate verantwortlich; Diese Konformation ist chiral und kann damit zur optischen Aktivität beitragen.

Beispiel 1

GERÜST

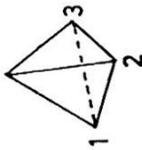
POLYNOM

BEISPIEL



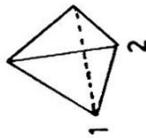
$$\tilde{\chi} = \epsilon(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_4) \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)$$

Methanderivate  
Silane



$$\tilde{\chi} = \epsilon(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)$$

Phosphine  
Phosphinoxide



$$\tilde{\chi} = \epsilon(\lambda_1 - \lambda_2)$$

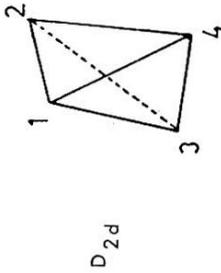
Sulfoxide

Abbildung 2

GERÜST

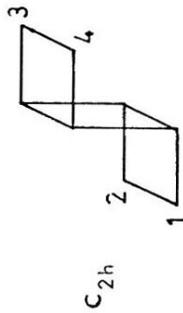
POLYNOM

BEISPIEL



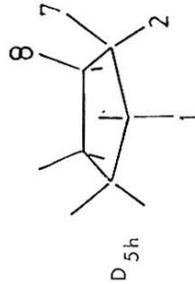
$$\begin{aligned} \tilde{X} = & \rho(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) \\ & + \varepsilon(\mu_1 - \mu_2)(\mu_1 - \mu_3)(\mu_1 - \mu_4) \\ & \cdot (\mu_2 - \mu_3)(\mu_2 - \mu_4)(\mu_3 - \mu_4) \end{aligned}$$

Allene  
Spiroindane



$$\begin{aligned} \tilde{X} = & \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 + \lambda_4 \\ & + \varepsilon(\mu_1 - \mu_4)(\mu_2 - \mu_3) \\ & \cdot (\mu_1 - \mu_2 - \mu_3 + \mu_4) \end{aligned}$$

m-Cyclophane



$$\begin{aligned} \tilde{X}_{1,7} = & \varepsilon(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3) \\ \tilde{X}_{1,8} = & \varepsilon(\lambda_1' - \lambda_2')(\lambda_1' - \lambda_3') \end{aligned}$$

Cyclopentanderivate

Literatur

- 1 E. Ruch und A. Schönhofer, *Theor.Chim.Acta* 10, 91 (1968)
- 2 E. Ruch und A. Schönhofer, *Theor.Chim.Acta* 19, 225(1970)
- 3 E. Ruch, *Angew.Chem.* 89, 67 (1977)
- 4 P.H. Laur in "Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry"  
Vol.3, A. Senning, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York,  
1972, Chapter 24
- 5 W.J. Richter, *Z.Naturf.*, in Vorbereitung
- 6 W.J. Richter, B. Richter und E. Ruch, *Angew.Chem.* 85, 21.  
(1973)
- 7 W.J. Richter, *Z.Naturf.*, 33b, 165 (1968)
- 8 W. Runge und G. Kresze, *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 5597 (1977)  
sowie Literatur daraus
- 9 H. Neudeck und K. Schlögl, *Chem.Ber.* 110, 2624 (1977)
- 10 D. Haase und E. Ruch, *Theor.ChimActa* 29, 247 (1973)
- 11 H. Keller, Chr. Krieger, E. Langer, H. Lehner und  
D. Derflinger, *Ann.Chem.* 1977, 1296
- 12 D. Haase, *Ber.Bunsenges.* 82, 436 (1978)
- 13 W.J. Richter und B. Richter, *Isr.J.Chem.* 15, 57 (1976/77)