

# Polarographie der Ferrocen-Analoga des Chalkons und Berechnung der Konstanten $\sigma$ und $\sigma^0$ für die Ferrocenylgruppe

<sup>a</sup>S. STANKOVIANSKY, <sup>a</sup>A. BEŇO, <sup>b</sup>Š. TOMA und <sup>a</sup>E. GONO

<sup>a</sup>Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava 1

<sup>b</sup>Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava 1

Eingegangen am 16. Februar 1970

Es wurde die polarographische Reduktion von zwölf Derivaten des 3-Ferrocenyl-1-(X-phenyl)-2-propen-1-ons, die in Stellung 3 und 4 am Benzolkern substituiert sind, einem Studium unterworfen. Sämtliche Derivate bieten in Abhängigkeit vom pH-Wert in Britton-Robinsonschen Pufferlösungen eine bis drei kathodische Stufen dar. Diese besagen zwei Einelektronen-Stufen der Reduktion der C=C-Bindung und die Zweielektronen-Reduktion der CO-Gruppe.

Es wurden die Werte der Halbstufenpotentiale der Derivate des 1-Ferrocenyl-3-(X-phenyl)-2-propen-1-ons, des 1-(X-Phenyl)-3-phenyl-2-propen-1-ons und des 1-Phenyl-3-(X-phenyl)-2-propen-1-ons gemessen, die mit den Hammettschen und Taftschen Konstanten der Substituenten in Korrelation gebracht wurden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden für die Berechnung der Konstanten  $\sigma$  und  $\sigma^0$  der Ferrocenylgruppe benutzt, für den Fall, daß diese ein Substituent am Benzolkern ist. Ebenso wurde die Konstante  $\sigma^0$  für die 3,4-Methylenedioxy-Gruppe berechnet.

The polarographic reduction of twelve derivatives of 3-ferrocenyl-1-(X-phenyl)-2-propene-1-ones, wherein the benzene nucleus is substituted in positions 3 and 4, was investigated. In the Britton-Robinson buffer solutions all derivatives yield in dependence on the pH value, one to three cathodic steps. These represent two one-electron steps of the reduction of the bonding C=C and the two-electron reduction of the group CO.

The values of the half-wave potentials of the derivatives of 1-ferrocenyl-3-(X-phenyl)-2-propene-1-ones, 1-(X-phenyl)-3-phenyl-2-propene-1-ones and of 1-phenyl-3-(X-phenyl)-2-propene-1-ones were determined and these were then correlated with the Hammett and Taft constants of the substituents. The results thus obtained were then used for calculation of the constants  $\sigma$  and  $\sigma^0$  of the ferrocenyl group in case that this group substitutes the benzene nucleus. By analogy, the constant  $\sigma^0$  was calculated for the 3,4-methylenedioxy group.

Der an der Quecksilbertropfelektrode erfolgenden Reduktion der Ferrocen-Analoga des Chalkons, welche eine Carbonylgruppe neben einer Ferrocenylgruppe ( $\text{Fc} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}-$ ) aufweisen, haben Tirouflet und Boichard [1-3] beträchtliche Aufmerksamkeit gewidmet. Diese Stoffe reihen wir unter die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten

Ketone (Chalkone) ein, mit deren Reduktion sich andere Autoren in den Arbeiten [4—9] befassen. Unter einigen Analoga des Chalkons wurden Derivate des Chinolins [10], des Furans und Thiophens [11], heterocyclische *o*-Hydroxychalkone [12, 13] und Cinnamaldehyd [14] einem Studium unterzogen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit der polarographischen Reduktion der Derivate des Ferrocens des Typs  $\text{FcCH}=\text{CHCO}_6\text{H}_4\text{X}$  (*I*) beschäftigt. In Abhängigkeit vom pH der Lösungen haben wir die Reduktion der C=C- und CO-Gruppe untersucht. Zugleich wurden unter denselben Bedingungen (pH 2,48 und 50% 2-Propanol) die Werte der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  der Stoffe des Typs  $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$  (*II*),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_6\text{H}_4\text{X}$  (*III*) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$  (*IV*) gemessen. Die erhaltenen Werte haben wir zur Berechnung der  $\sigma$ - und  $\sigma^0$ -Konstanten der Ferrocenylgruppe und des Wertes  $\sigma^0$  für die 3,4-Methylendioxy-Gruppe benutzt, womit das Hauptziel dieser Arbeit umrissen ist.

## Experimenteller Teil

### Chemikalien

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Derivate der Ferrocene wurden durch die basische katalysierte Kondensation aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen nach dem in [15, 16] angeführten Verfahren hergestellt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurde die Reinheit der hergestellten Stoffe durch die Bestimmung der Schmelzpunkte nachgeprüft. Die in dieser Arbeit für die Herstellung der Lösungen benutzten Chemikalien wiesen die Reinheit p. a. auf (Lachema, Brno); 2-Propanol wurde vor der Verwendung durch zweifache fraktionierte Destillation gereinigt.

### Geräte

Die polarographischen Kurven wurden auf dem Polarographen OH-102 (Radelkis, Budapest) registriert, unter Verwendung eines modifizierten Gefäßes nach Kalousek mit getrennter skE-Elektrode. Die Kapillare besaß bei einer Arbeitshöhe des Hg-Reservoirs  $h = 69$  cm eine Ausflußgeschwindigkeit  $m = 2,15$  mg  $\text{s}^{-1}$  und eine Tropfzeit  $t_1 = 2,8$  s in 0,1 M-KCl bei 0,0 V. Zwecks Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur von 20°C wurde ein Thermostat Wobser U8 (Mechanik Prüfgeräte VEB, Medingen-Dresden) benutzt. Die pH-Werte der Puffer- sowie der zu polarographierenden Lösungen wurden mit Hilfe des pH-Meters PHM-26 (Radiometer, Copenhagen) unter Benutzung der Glaselektrode G 202 B und der skE K 401 gemessen. Die Werte  $E_{1/2}$  wurden mittels des Dreielektrodensystems, bezogen auf die nichtpolarisierte skE-Elektrode, mit Hilfe des QTK-Kompensators (Metra, Blansko) mit einer Genauigkeit von  $\pm 2$  mV gemessen.

### Arbeitsverfahren

Von sämtlichen in dieses Studium einbezogenen Derivaten wurden 1 mM-Lösungen in 2-Propanol zubereitet. Nach deren Vermischen mit Britton—Robinsonschen Pufferlösungen mit einem pH 2—12 wurde eine Konzentration des Depolarisators von 0,1 mM erzielt. Die Konzentration des 2-Propanols beim Studium der Reduktion betrug 30% in der zu polarographierenden Lösung. Sauerstoff wurde aus den Lösungen mittels Stickstoff beseitigt, der durch eine alkalische Pyrogallol-Lösung, durch die er 5 Minuten hindurchgeperlt wurde, gereinigt wurde.

Für die Berechnung der Konstanten  $\sigma$  und  $\sigma^0$  wurden die Werte  $E_{1/2}$  im Medium von 50% 2-Propanol gemessen, nachdem die Derivate mit Ferrocenylsubstituenten bei weitem weniger löslich sind. Im sauren Medium trübten sich die Lösungen mit einer Konzentration des Depolarisators von 0,05 mM. 2-Propanol haben wir aus dem Grunde verwendet, weil die untersuchten Derivate in diesem Lösungsmittel beständiger waren als in anderen [17].

### Ergebnisse und Diskussion

Der Verlauf der polarographischen Reduktion der untersuchten Derivate (I) und des Grundderivats ist übereinstimmend (Abb. 1). Im sauren Bereich  $\text{pH} < 4$  entsteht nur eine Stufe ( $i_{\text{I}}$ )<sub>1</sub>, die ihren Charakter bis in den alkalischen Bereich ( $\text{pH} 10$ ) beibehält, von wo an sie in der zweiten Stufe ( $i_{\text{I}}$ )<sub>2</sub>, die von  $\text{pH} > 4$  an entsteht, aufgeht. Beide Stufen weisen annähernd gleich hohe Grenzströme auf, die

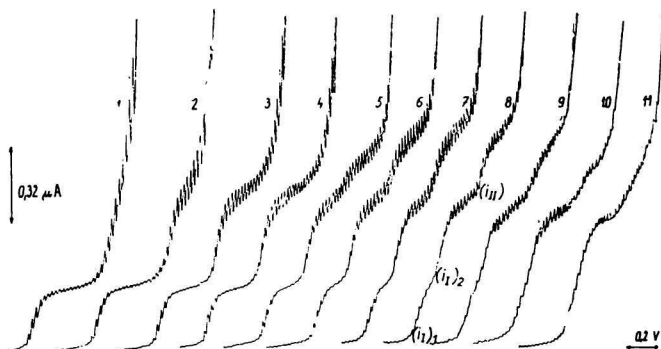


Abb. 1. Polarographische Aufnahme der Abhängigkeit der Reduktion des Derivats  $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$  vom pH in Britton–Robinsonscher Pufferlösung.

1 · 10<sup>-4</sup> M Ferrocenylchalon in 30% 2-Propanol.

pH-Werte: 1. 3,85; 2. 5,42; 3. 6,62; 4. 7,08; 5. 8,19; 6. 8,95; 7. 9,70; 8. 10,62; 9. 11,07; 10. 11,65; 11. 12,90.

Kurvenbeginn: (1) von -0,5; (2) -0,6; (3) -0,7; (4-6) -0,8; (7-11) -1,0 V.

sich nach dem Ineinanderfließen in eine Stufe mit anwachsendem pH mäßig erniedrigen. Die dritte Stufe ( $i_{\text{II}}$ ) beginnt im schwachsauren Medium in Erscheinung zu treten, wo sie jedoch mit der Stufe ( $i_{\text{I}}$ )<sub>2</sub> verschmilzt. Ausgeprägt gelangt sie im neutralen und im alkalischen Bereich ( $\text{pH} 10$ ) zum Ausdruck, sie wird jedoch mit einer weiteren Erhöhung des pH deformiert.

Die Halbstufenpotentiale der Stufe ( $i_{\text{I}}$ )<sub>1</sub> verschieben sich mit anwachsendem pH zu negativeren Werten um 66 mV je Einheit des pH. Die Werte der  $E_{1/2}$ -Stufen ( $i_{\text{I}}$ )<sub>2</sub> und der Stufen nach dem Ineinanderfließen sind annähernd konstant. Bei der Stufe ( $i_{\text{II}}$ ) im pH-Intervall 9,5–11,5 vermag man eine geringe Verschiebung des  $E_{1/2}$  zu negativeren Werten zu beobachten. In den übrigen pH-Bereichen sind die Werte der  $E_{1/2}$  konstant (Abb. 2).

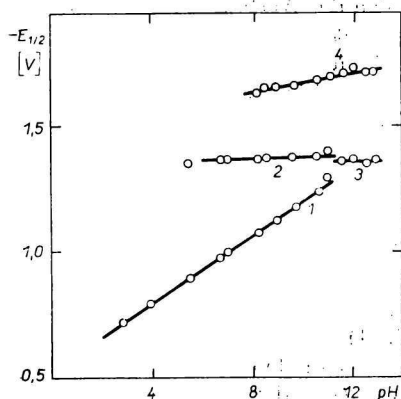


Abb. 2. Abhängigkeit der Verschiebung des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  des 3-Ferrocenyl-1-phenyl-2-propen-1-ons vom pH-Wert.

1. Stufe ( $i_{11}$ ); 2. Stufe ( $i_{12}$ ); 3. Stufe nach dem Ineinanderfließen von ( $i_{11}$ ) mit ( $i_{12}$ ); 4. Stufe ( $i_{11}$ ).

Die Grenzströme der dem Studium unterworfenen Derivate weisen einen diffusen Charakter auf, d. i. eine lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Höhe des Hg-Reservoirs und von der Konzentration des Depolarisators. Einige polarographische Charakteristika der Stoffe (I) befinden sich in Tabelle 1.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den Arbeiten [9, 10, 14, 18], so gelangt man zu übereinstimmenden Schlußfolgerungen. Es geht aus ihnen hervor, daß die polarographische Reduktion der Ferrocen-Analoga des Chalkons ähnlich verläuft wie bei den Benzol-Analoga, was auf nahegelegene Eigenschaften des Ferrocenyl- und des Benzol-Skeletts hindeutet. Neben den durch das Reduzieren der

Tabelle 1

Polarographische Charakteristika der Derivate des 3-Ferrocenyl-1-(X-phenyl)-2-propen-1-ons (I)

Nr.	X	$-E_{1/2}$ (pH 2,48) [V (skE)]	$\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$ [mV/pH]	$\alpha$	$\bar{i}_d/c$ [ $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{l}^{-1}$ ]
1	H	0,698	75	0,91	2,2
4	4-OCH <sub>3</sub>	0,743	80	0,94	2,7
5	4-CH <sub>3</sub>	0,725	80	0,83	2,6
7	4-F	0,688	80	0,91	2,6
8	3-OCH <sub>3</sub>	0,682	70	0,85	2,5
9	4-Cl	0,661	65	0,87	2,5
10	4-Br	0,660	70	0,77	2,4
11	3-Cl	0,640	70	0,94	2,4
12	3-Br	0,640	65	0,71	2,8
13	4-CN	0,594	75	0,65	2,5
14	4-Fe	0,722	65	0,71	2,2
15	3-Fe	0,711	65	0,77	2,3

Diese Werte gelten für das Medium 50% 2-Propanol. Den Übertragungskoeffizienten der Ladung  $\alpha$  haben wir aus dem Richtungskoeffizienten in der Halbstufe (nach v. Stackelberg) [30] berechnet.

Mehrfachbindung und der Carbonylgruppe entstehenden Hauptbestandteilen sind als Reduktionsprodukte auch Dimere vorhanden, d. i. Produkte der Reduktion mit Lösungsmittel und mit Quecksilber [9].

Die Stufen  $(i_{I})_1$  und  $(i_{I})_2$  gehören zu den beiden Einelektronen-Stufen der Reduktion der Mehrfachbindung über die Radikal-Zwischenstufe. Vom  $\text{pH} > 10$  angefangen verläuft die Reduktion in einer Zweielektronen-Stufe. Die Stufe  $(i_{II})$  stellt die Zweielektronen-Reduktion der Carbonylgruppe dar, bei welcher wir bei den untersuchten Derivaten keine Aufteilung in zwei Einelektronen-Stufen wahrgenommen haben, wie dies beim Dihydrochalkon [9] und bei den Benzophenonderivaten [28, 29] der Fall war. Daß es sich um eine Zweielektronen-Reduktion handelt, wurde dadurch bestätigt, daß wir unter übereinstimmenden Bedingungen das Ferrocen-Derivat polarographiert haben, welches eine reduzierte Mehrfachbindung aufwies. Es wurde festgestellt, daß die der Reduktion der CO-Gruppe in den Systemen  $-\text{COCH}=\text{CH}-$  und  $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$  zugehörigen Stufenhöhen annähernd die gleichen sind (Abb. 3), insbesondere in pH-Bereichen um 10, wenn diese Stufen gut entwickelt sind.

Kompliziertere Verhältnisse bei den studierten Derivaten stellen sich dann ein, sobald die 2-Propanol-Konzentration höher als 30% ist. Dann fließen die Stufen  $(i_{I})_2$  und  $(i_{II})$  ineinander und es ist nicht möglich, diese eindeutig zu definieren. Diese Tatsache kann nur als eine Folge der hohen Lösungsmittelkonzentration erklärt werden.

Bei der Gegenüberstellung der Stoffe (I) und (II) kann man konstatieren, daß die Werte  $E_{1/2}$  der Derivate (II) um 30–50 mV negativer sind. Es kann dies durch die Interaktion  $e_{2g}$  des Orbitals des Eisens mit positiver Ladung am Carbonylkohlenstoff [19], an welchem sich dadurch die Elektronendichte erniedrigt, verursacht worden sein, was zur Folge hat, daß derartige Derivate schwieriger reduziert werden können. Falls das Ferrocenyl von der CO-Gruppe durch eine Mehrfachbindung getrennt ist, dann ist eine derartige Interaktion nicht möglich.

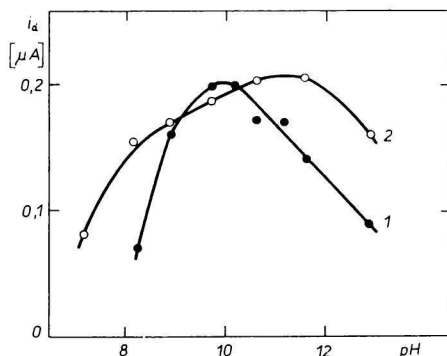


Abb. 3. Vergleich der Größe der Grenzströme der CO-Gruppen.

1.  $10^{-4}$  M 3-Ferrocenyl-1-phenyl-2-propan-1-on (I) und 1-Ferrocenyl-3-phenylpropan-1-on (2) in Abhängigkeit vom pH.

Die Derivate (II), (III) und (IV) haben wir polarographisch nicht näher untersucht, weil diese den Gegenstand der Arbeiten [3, 9, 11, 20] darstellen. Wir haben lediglich die Werte deren  $E_{1/2}$  (Tabelle 2) unter folgenden Bedingungen gemessen:  $\text{pH} 2,48$ ;  $c = 0,1$  mM und 50% 2-Propanol. Zwecks Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse war es erforderlich, die Alkoholkonzentration auf 50% zu erhöhen, weil die am Benzolring Ferrocenyl enthaltenden Derivate eine wesentlich geringere Löslichkeit aufweisen.

Tabelle 2

Werte der Halbstufenpotentiale der Stufe ( $i_1$ )<sub>1</sub> der Stoffe des Typs II, III und IV bei pH 2,48

Nr.	X	$-E_{1/2}$ [V]		
		II	III	IV
1	H	0,722	0,611	0,611
2	4-NH <sub>2</sub>	0,792	0,714	0,678
3	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,789	0,716	0,676
4	4-OCH <sub>3</sub>	0,751	0,655	0,639
5	4-CH <sub>3</sub>	0,737	0,638	0,628
6	3,4-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0,738	—	0,630
7	4-F	0,716	0,602	0,605
8	3-OCH <sub>3</sub>	—	0,591	—
9	4-Cl	0,694	0,576	0,588
10	4-Br	0,675	0,574	—
11	3-Cl	—	0,548	0,570
12	3-Br	—	0,550	—
13	4-CN	0,640	0,502	0,538
14	4-Fc	0,739	0,636	0,628
15	3-Fc	0,731	0,624	0,619

II:  $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ , III:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{X}$ , IV:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ .

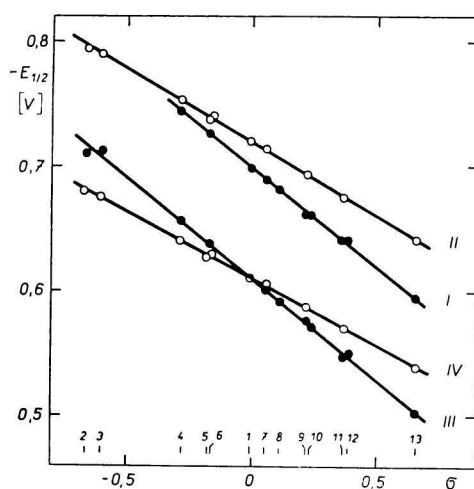


Abb. 4. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  von den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten.

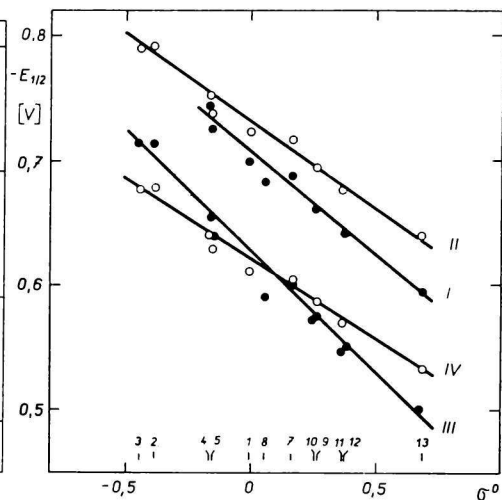


Abb. 5. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  von den  $\sigma^0$ -Konstanten der Substituenten.

Für die Beurteilung des Einflusses der Substituenten haben wir die Werte  $E_{1/2}$  mit den  $\sigma$ - und  $\sigma^0$ -Konstanten (Abb. 4 und 5) korreliert. Es wurden lineare Beziehungen mit den zugehörigen Werten der Richtungskoeffizienten (Tabelle 3) fest-

Tabelle 3

Werte der berechneten Konstanten  $\varrho$  und  $\varrho^0$  der Stoffe des Typs *I*, *II*, *III* und *IV*

Serie	$\varrho_{\pi,R}$	$r$	$s$	$\varrho_{\pi,R}^0$	$r$	$s$
<i>I</i>	+0,158	0,998	0,002	+0,164	0,985	0,008
<i>II</i>	+0,115	0,998	0,003	+0,135	0,987	0,008
<i>III</i>	+0,164	0,999	0,003	+0,193	0,988	0,011
<i>IV</i>	+0,106	0,986	0,008	+0,125	0,991	0,006

 $r$  = Korrelationskoeffizient,  $s$  = Schätzwert der Standardabweichung.*I*:  $\text{FcCH}=\text{CHCO}_6\text{H}_4\text{X}$ .

gestellt. Durch eine Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse mit den Werten  $\varrho_{\pi,R}$  aus den Arbeiten [15, 20, 21] stellen wir fest, daß sie niedriger sind. Im Einklang mit ihnen sind jedoch die Werte  $\varrho_{\pi,R}$  für jene Derivate höher, bei denen der substituierte Benzolkern neben der CO-Gruppe liegt (*I*, *III*). Dies deutet auf eine erniedrigte Empfindlichkeit des Reaktionszentrums bei den Stoffen (*II*) und (*IV*) hin. Falls man den Übertragungskoeffizienten  $\pi$  über die Doppelbindung berechnet, so erhält man für die Benzol-Analoga des Chalkons (aus dem Quotienten  $\varrho_{\pi,R}(\text{IV})/\varrho_{\pi,R}(\text{III})$ ) den Wert  $\pi = 0,647$ , der um etwas niedriger ist als er von *Jaffé* [22] angeführt wird.

Tabelle 4

Werte der Hammettschen und Taftschen Konstanten für die Ferrocenylgruppe

Serie	$\sigma_p$	$\sigma_m$	$\sigma_p^0$	$\sigma_m^0$
<i>I</i>	-0,147	-0,078	-0,09	-0,03
<i>II</i>	-0,174	-0,094	-0,06	-0,02
<i>III</i>	-0,153	-0,080	-0,08	0,00
<i>IV</i>	-0,168	-0,082	-0,06	+0,01
Durchschnitt	$-0,160 \pm 0,019$	$-0,083 \pm 0,011$	$-0,07 \pm 0,02$	$-0,015 \pm 0,02$

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse haben wir uns schließlich für die Berechnung der Hammettschen  $\sigma_p$ -,  $\sigma_m$ - und der Taftschen  $\sigma_p^0$ -,  $\sigma_m^0$ -Konstanten der Ferrocenylgruppe zunutze gemacht (Tabelle 4). Bei deren Berechnung wurde die Methode der kleinsten Quadrate [22] benutzt, und das Verlässlichkeitsintervall der erhaltenen Größen wurde nach [23] berechnet. Sämtliche bekannten Konstanten  $\sigma$  und  $\sigma^0$  wurden aus der Arbeit [27] übernommen.

Durch den Vergleich der Durchschnittswerte der von uns berechneten Konstanten  $\sigma$  mit jenen Konstanten, die aus den Dissoziationskonstanten der Säuren [24, 25] sowie auch aus den kinetischen Messungen der Michael-Addition für die von uns

Tabelle 5

## Berechnete Werte der Konstanten

$\sigma_{Fcp}$	$\sigma_{Fcm}$	Lit.
-0,180	-0,15	[24]
-0,170	-0,07	[25]
-0,155	-0,01	[26]
-0,160	-0,08	diese Arbeit

untersuchten Derivate [26] erhalten wurden, stellt sich eine gute Übereinstimmung heraus (Tabelle 5). Die berechnete Konstante  $\sigma^0$  für die 3,4-Methylenedioxy-Gruppe weist einen Wert von  $-0,068 \pm 0,015$  auf. Sämtliche berechneten Werte der Konstanten deuten auf den Elektronendonator-Charakter der Ferrocenylgruppe hin.

## Literatur

1. Tirouflet J., Boichard J., *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **250**, 1861 (1960).
2. Tirouflet J., Laviron E., Metzger J., Boichard J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 3277 (1960).
3. Boichard J., *Thèse*. Faculté des Sciences de l'Université, Dijon 1952.
4. Pasternak R., *Helv. Chim. Acta* **31**, 753 (1948).
5. Geissman T. A., Friess S. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3893 (1949).
6. Lavrušin V. F., Bezuglij V. D., Belous G. G., *Ž. Obšč. Chim.* **33**, 1711 (1963).
7. Čársky P., Zuman P., Horák V., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 4316 (1965).
8. Šestáková I., *Dissertation*. Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1967.
9. Ryvolová-Kejharová A., Zuman P., *J. Electroanal. Chem.* **21**, 197 (1969).
10. Aryian Z. S., Mooney B., Stonehill H. I., *J. Chem. Soc.* **1962**, 2239.
11. Belous G. G., Lavrušin V. F., Bezuglij V. D., *Ž. Obšč. Chim.* **37**, 2169 (1967).
12. Tirouflet J., Corvaisier A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 535.
13. Meunier J. M., Person M., Founari P., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2872.
14. Barnes D., Zuman P., *J. Electroanal. Chem.* **16**, 575 (1968).
15. Toma Š., *Chem. Zvesti* **19**, 703 (1965).
16. Toma Š., Perjéssy A., *Chem. Zvesti* **23**, 343 (1969).
17. Gono E., unveröffentlichte Ergebnisse.
18. Zuman P., Barnes D., Ryvolová-Kejharová A., *Discussions Faraday Soc.* **45**, 202 (1968).
19. Hill E. A., Richards J. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4216 (1961).
20. Bezuglij V. D., Lavrušin V. F., Belous G. G., *Ž. Obšč. Chim.* **35**, 606 (1965).
21. Zuman P., *Substituent Effects in Organic Polarography*, S. 61. Plenum Press, New York 1967.
22. Jaffé H. H., *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
23. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů. (Fehler bei den chemischen Analysen.)* S. 106. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1961.
24. Perevalova E. G., Grandberg K. I., Žarikova N. A., Gubin S. P., Nesmejanov A. N., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1966**, 832.



25. Rosenblum M., *Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Part 1*, S. 211. J. Wiley, New York 1965.
26. Toma Š., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 2771 (1969).
27. McDaniel D. M., Brown H. C., *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
28. Zuman P., Exner O., Rekker R. F., Nauta W. T., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 3213 (1968).
29. Schubertová N., Hrdlovič P., *Chem. Zvesti* **23**, 495 (1969).
30. Von Stackelberg M., *Z. Elektrochem.* **45**, 446 (1939).

Übersetzt von K. Ullrich