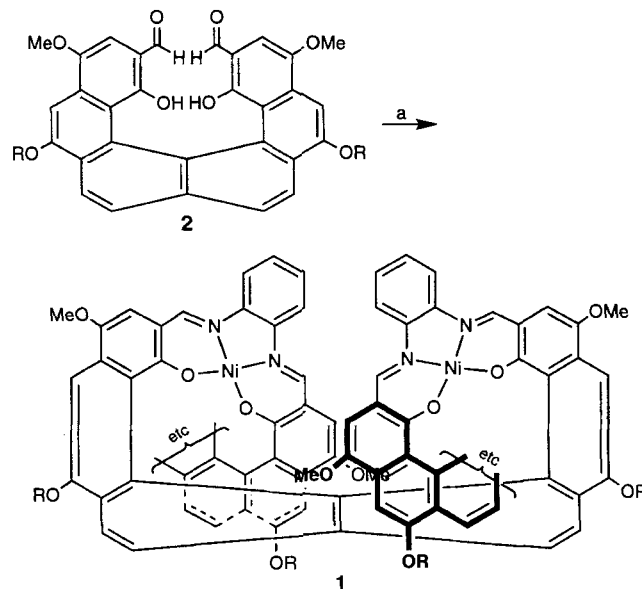


- Colloids Surf.* **1982**, 5, 209; N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, 20, 163; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 341; J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, 76, 271; N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1758; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 400.
- [5] M. T. Reetz, R. Breinbauer, M. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, 267, 367.
- [7] J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J. H. Wendorff, J. Pebler, S. A. Quaiser, W. Helbig, M. T. Reetz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 2520.
- [8] Es ist auch möglich, eine Partialoxidation der Co-Cluster mit substöchiometrischen Mengen an O<sub>2</sub> gezielt durchzuführen.
- [9] Wir danken C. Herwig, H. Petersen, S. Zahn und M. Becker (Universität Marburg) für die Durchführung der Messungen.
- [10] Eine geringfügige Vergrößerung der Teilchen (um etwa 18%, abgeschätzt anhand der Eigenschaften von Bulk-Co und CoO) ist zu erwarten, doch konnten im Rahmen der Ungenauigkeit der TEM-Analyse derartig kleine Unterschiede nicht eindeutig nachgewiesen werden.
- [11] N. C. Trombs, H. P. Rooksby, *Nature* **1950**, 165, 412.
- [12] Beim Bulk-CoO liegt das Cobalt in der Regel infolge von Gitterdefekten substöchiometrisch vor, wobei der erforderliche Ladungsausgleich durch eine partielle Erhöhung der Oxidationsstufe einiger weniger Cobaltionen im Gitter von +2 nach +3 erreicht wird. Es handelt sich also um einen homöotopen Mischkristall aus CoO und wenig (grünem) Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 91–100. Aufl., **1985**, S. 127, 1148). Wir können bei den CoO-Clustern das Vorliegen geringer Mengen an Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht ausschließen. Interessanterweise zeigen die bei partieller Oxidation (z. B. 50%) [8] erhaltenen Proben bei den Beugungsaufnahmen sowohl das Vorliegen von Co und CoO als auch von Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korundstruktur, hexagonal dichte Packung).
- [13] Einige tensidstabilisierte Metalloxyde in Mikroemulsionen sind bekannt: J. B. Nagy, A. Claerbout in *Surfactants in Solution*, Vol. 11 (Hrsg.: K. L. Mittal, D. O. Shah), Plenum, New York, **1991**, S. 363; J. B. Nagy, *Colloids Surfaces* **1989**, 35, 201; A. Claerbout, J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 63, 705; siehe auch N. Moumen, M. P. Pilini, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1128, zit. Lit.
- [14] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, R. Breinbauer, B. Tesche, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2728.
- [15] E. F. Gallei, H.-P. Neumann, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 924.



Schema 1. Synthese des helicalen, konjugierten Leiterpolymers 1. a) *o*-Phenylen-diamin, Ethanol, Rückfluß, dann Ni(OAc)<sub>2</sub>, THF/EtOH, Rückfluß (95%). R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OnBu.

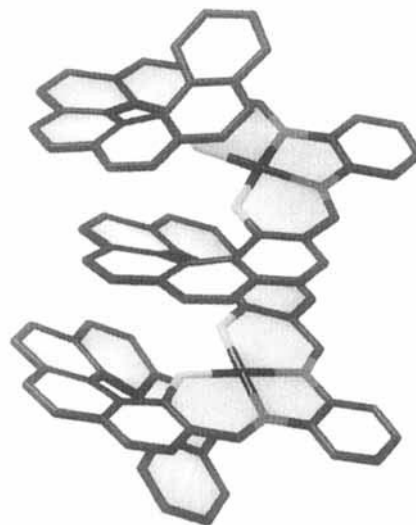


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von 1 mit drei Helicen- und zwei Salopheneinheiten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Seitenketten verzichtet.

## Synthese eines helicalen, konjugierten Leiterpolymers\*\*

Yujia Dai, Thomas J. Katz\* und David A. Nichols

Wir berichten hier über die Synthese des ersten Polymers (1) mit einem ununterbrochenen Netz konjugierter Doppelbindungen und einer einheitlichen helicalen Verdrehung<sup>[1,2]</sup>. Der Schlüsselschritt der Synthese ist die Reaktion eines [6]Helicens, das an beiden Enden Salicylaldehyd-Funktionalitäten trägt, mit 1,2-Phenyldiamin und Nickelacetat (Schema 1). „Nickelsalophen“-Einheiten<sup>[5,6]</sup> werden so mit Helicen<sup>[7]</sup> zu durchgehend konjugierten Ringsystemen verknüpft, wobei die p-Orbitale der miteinander verbundenen Ringe annähernd parallel angeordnet sind (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Im Unterschied zu anderen Leiterpolymeren<sup>[9]</sup> ist 1 chiral, und anders als in den bekannten optisch aktiven konjugierten Polymeren wie den Polythiophe-

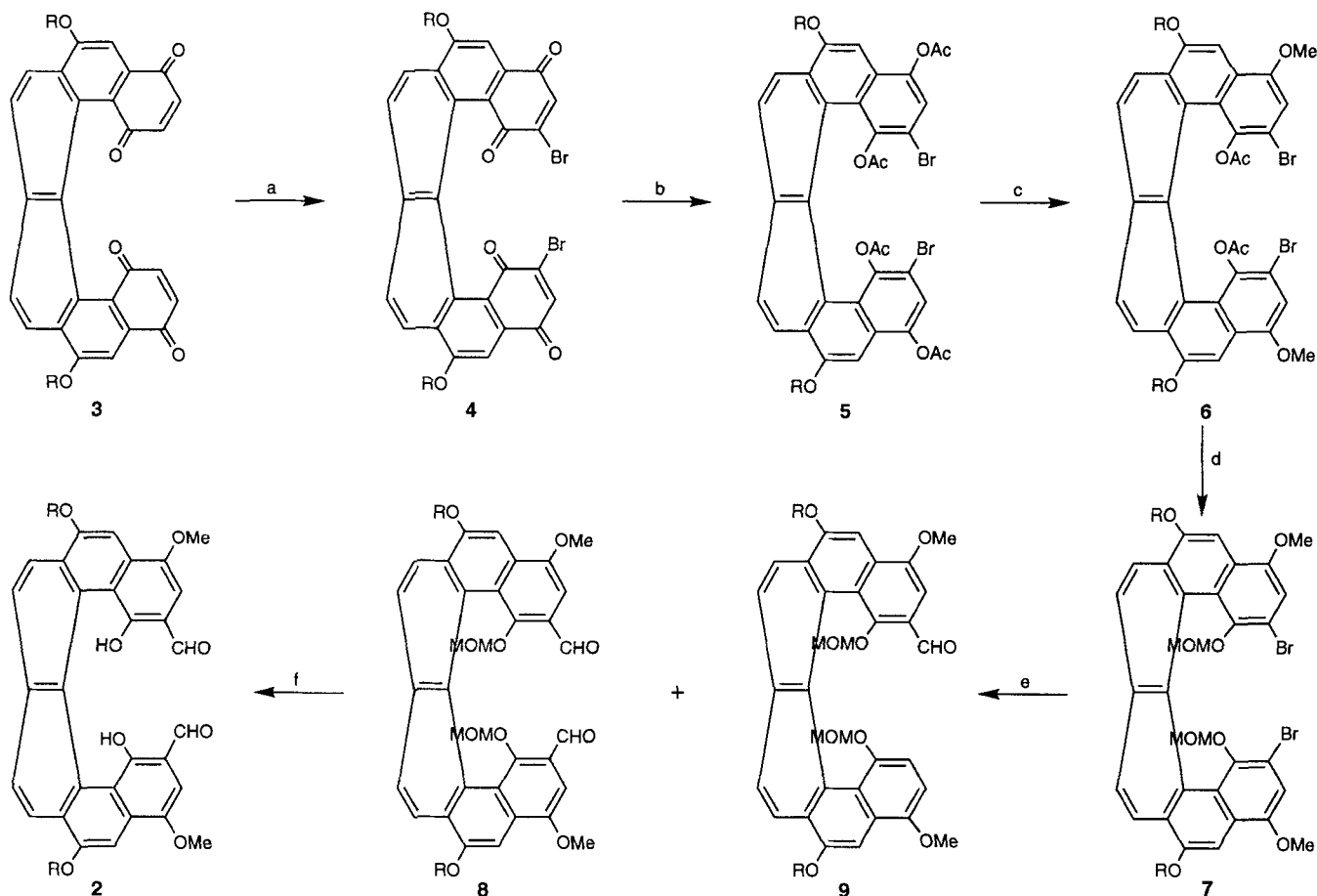
nen<sup>[10]</sup> bleibt hier die helicale Struktur unaggregierter Moleküle in Lösung erhalten.

Der zur Synthese von 1 verwendete helicale Bis(salicylaldehyd) 2 wurde aus dem optisch aktiven helicalen Bis(chinon) 3<sup>[11]</sup> hergestellt (Schema 2). In Schema 2 sind insbesondere die Selektivität der HBr-Addition bei der Umsetzung von 3 nach 4<sup>[12,13]</sup> als auch die der Abspaltung der Hälfte der Acetatgruppen in 5<sup>[4]</sup> zu beachten. Das nach Schema 1 erhaltene dunkelrote Polymer 1 wurde gereinigt, indem es aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Zugabe von Hexan ausgefällt wurde. Es ist in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, Benzol, Aceton und Methanol löslich. Damit besteht hier das Problem der schlechten Löslichkeit nicht, das ein grundlegender Nachteil bei vielen planaren Leiterpolymeren ist<sup>[9]</sup>.

Als Beweise für die Struktur von 1 wurden die folgenden Sachverhalte herangezogen: 1) Die Reaktionsbedingungen sind für die Synthese von Verbindungen wie 1 typisch<sup>[6,7a-c]</sup>. 2) Das

[\*] Prof. T. J. Katz, Dr. Y. Dai, D. A. Nichols  
Department of Chemistry, Columbia University  
New York, NY 10027 (USA)  
Telefax: Int. + 212/932-1289  
E-mail: TJK1@COLUMBIA.EDU

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE92-24634) und der Kanagawa Academy of Science and Technology gefördert. Wir danken Dr. Y. Itagaki (Suntory Institute for Bioorganic Research, Osaka, Japan) für das Massenspektrum, Dr. James C. Carnahan (General Electric Co., Schenectady, New York) für die GPC-Analyse von 1 und Dr. Ullrich Scherf dafür, daß er uns über seine Ergebnisse mit Leiterpolymeren vorab informiert hat.



Schema 2. Synthese von **2**. a) HBr, EtCO<sub>2</sub>H, dann Tetrachlor-1,4-benzochinon (25–30%); b) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *n*Bu<sub>4</sub>NBr, H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dann Ac<sub>2</sub>O, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (78–82%); c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, 25 °C, dann MeI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aceton, Rückfluß (81%); d) KOtBu, THF, 25 °C, dann MeOCH<sub>2</sub>Cl (MOMCl), THF, 25 °C (92%); e) *n*BuLi, THF, –78 °C, dann Me<sub>2</sub>NCHO, –78 → 25 °C (80% **8**, 16% **9**); f) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HOAc, H<sub>2</sub>O, 60 °C (100%). R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>*n*</sub>Bu.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** in CDCl<sub>3</sub> zeigt vier eindeutig zuzuordnende, breite Signale, wobei die Verbreiterung wahrscheinlich auf die Viskosität von **1** zurückzuführen ist. Die Signalintensitäten sind mit der Struktur in Einklang<sup>[14]</sup>. Die Signallagen sind mit Ausnahme derer der äußersten Abschnitte der Seitenketten<sup>[15]</sup> gegenüber denen von **2** und Nickelsalophen um ca.  $\Delta\delta = 1$  zu höherem Feld verschoben, was wahrscheinlich auf Ringströme in der Nachbarschaft zurückzuführen ist<sup>[16]</sup>. Die Signale, die den CHO- und OH-Signalen in **2** entsprechen, sind fast nicht zu erkennen. 3) Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** in CDCl<sub>3</sub> besteht aus breiten Multipletts, vermutlich weil **1** als Oligomergemisch vorliegt und weil sich in Oligomeren die Kohlenstoffatome in Rand- und Mittellagen unterscheiden. Die Signallagen stimmen im wesentlichen mit denen von **2** überein, mit folgenden Unterschieden: Das Aldehydsignal, das bei **2** bei  $\delta = 193.7$  liegt, ist äußerst schwach, und eines der Tieffeldsignale im Spektrum von **2**, das dem Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zum Phenolat ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}^-$ ) zugeordnet werden kann, ist verschoben<sup>[17]</sup>. Die Signale bei  $\delta = 124$  und  $143$  werden der Phenyleneinheit zugeordnet. 4) Das IR-Spektrum von **1** (KBr) zeigt eine Bande bei  $1596\text{ cm}^{-1}$  für die C=N-Streckschwingung der Nickelsalopheneinheiten<sup>[18]</sup>. Es treten weder Banden für Carbonyl- noch OH-Streckschwingungen auf. 5) Das Massenspektrum (matrixunterstützte Laserdesorption/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie)<sup>[19]</sup> besteht aus einer Serie von Peakpaaren mit einem Abstand von  $90.0 \pm 0.2\text{ Da}$ , die in Intervallen von  $837.6 \pm 0.2\text{ Da}$  mit abnehmender Intensität zehnmal

auftreten. Dieser Wert entspricht exakt der Masse einer Wiederholungseinheit von **1** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NiO}_8$ ).

Anhand des Massenspektrums lassen sich auch die Endgruppen identifizieren: Die paarweise auftretenden Signale sind zwei Reihen von Polymeren zuzuordnen. Das Signal für das leichteste Ion der einen Reihe entspricht  $(\mathbf{2} + \text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$ , was darauf schließen läßt, daß ein Moleküle dieses Ions noch die *o*-Hydroxybenzaldehyd-Funktionalität von **2** aufweist, das andere hingegen als Hydroxynickelsalz vorliegt. Die Ionen der zweiten und wahrscheinlich vorherrschenden Reihe<sup>[20]</sup> enthalten zusätzlich eine Phenylendiamin-Einheit (abzüglich eines Moleküls Wasser), was auf eine Schiff-Base hinweist. Zwei schwache, aber auffällige Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Oligomere bei  $\delta = 4.5$  und  $4.6$  sind gegenüber den anderen OCH<sub>2</sub>-Signalen zu tieferem Feld verschoben, so daß ihre Lagen denen der OCH<sub>2</sub>-Protonen in Nachbarschaft zum Aren im Edukt **2** entsprechen. Ihre Intensität läßt auf ein Zahlenmittel der Molekülmasse  $M_n$  von ca. 7000 schließen<sup>[23]</sup>. Dieser Befund deckt sich mit dem Ergebnis der gelpermationschromatographischen Analyse einer Lösung von **1** in THF, wonach  $M_n$  etwa 7400 beträgt. Die Werte wurden anhand eines schon früher publizierten Zusammenhangs der Molekülmassen starrer langgestreckter Polymere und Polystyrole korrigiert<sup>[24, 25]</sup>.

Die optischen Eigenschaften von **1** (Abb. 2) unterscheiden sich von denen einfacherer Verbindungen. Das Merkmal im langwelligen Bereich des UV-Spektrums ist eine Bande bei

594 nm mit  $\epsilon = 9300$ . Zwar entspricht die Signallage den d-d-Übergängen in einfachen Salophenen<sup>[26]</sup>, doch ist die Intensität (bezogen auf eine Monomereinheit im als unendlich angesehenen Polymer<sup>[27]</sup>) etwa sechszigmal höher. Dementsprechend ver-

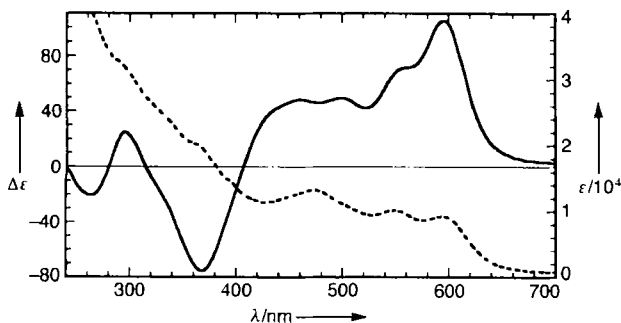


Abb. 2. CD- (---) und UV-Spektrum (---) von 1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

muten wir, daß es sich hierbei um die Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande der Nickelsalophen-Einheit handelt, die verglichen mit der der Ausgangsverbindung (480 nm)<sup>[26b, 28]</sup> um 114 nm zu größeren Wellenlängen verschoben ist, möglicherweise weil die Energie des HOMO durch elektronenliefernde Substituenten erhöht ist. Der Circular dichroismus (CD) ist bei dieser Wellenlänge außerordentlich groß. Am längstwelligen Maximum (595 nm, keine Exciton-Aufspaltung) beträgt  $\Delta\epsilon = 105$ <sup>[27]</sup> und ist damit deutlich größer als bei einfacheren Metall-Schiff-Base-Komplexen ( $\Delta\epsilon \approx 3$ )<sup>[26b, 29, 30]</sup>.

Eingegangen am 29. April 1996 [Z. 9074]

**Stichworte:** Helicale Strukturen · Polymere · Schiff-Base-Komplexe

- [1] Ein weiteres wurde von Fiesel, Huber und Scherf beschrieben: R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 18.
- [2] Verwandte Materialien wie polymere helicale Metallocene [3] und Aggregate helicaler Moleküle [4] sind bereits synthetisiert worden.
- [3] T. J. Katz, A. Sudhakar, M. F. Teasley, A. M. Gilbert, W. E. Geiger, M. P. Robben, M. Wuensch, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3182.
- [4] C. Nuckolls, T. J. Katz, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3767.
- [5] Nickel-*N,N'*-bis(*o*-oxybenzyliden)phenylendiamin-, (*N,N'*-disalicyliden-1,2-phenylendiaminato)nickel(II) oder *N,N',O,O'*-[2,2'-[1,2-Phenylenebis(nitrilomethylidene)]bis(phenolato)](2-)-nickel.
- [6] a) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84; b) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 83; c) J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 67.
- [7] Verknüpfungen von Metallen mit Salophenen, anderen Schiff-Basen oder Salicylaldehyd-Oximen zum Aufbau von Polymeren sind bereits untersucht worden: a) H. Chen, J. A. Cronin, R. D. Archer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2306, zit. Lit.; b) R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 49; c) R. Müller, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2241; d) M. J. S. Dewar, A. M. Talati, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1592.
- [8] A. Radha, M. Seshasayee, K. Ramalingam, G. Aravamudan, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *C41*, 1169, zit. Lit.
- [9] a) U. Scherf, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 1; b) A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282; c) L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649.
- [10] a) M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *256*, 439; b) B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4908; c) G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 157; d) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1704; e) Q.-S. Hu, D. Vitharana, G.-Y. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. R. Lee, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1082.
- [11] a) N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1093; b) N. D. Willmore, Dissertation, Columbia University, **1994**.

- [12] Die Bromaddition mit HBr in  $\text{EtCO}_2\text{H}$  findet selektiv an C-2 des 6-Methoxynaphthochinons statt. Die Verwendung von Luft als Oxidationsmittel war in unserem Fall unbefriedigend. D. W. Cameron, G. I. Feutrell, P. G. Griffiths, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 1513.
- [13] Im Fall des Bis(chinons) 3 konnten N. D. Willmore [11 b] und A. L. Rheingold zeigen, daß Prolinol unter Bildung des Stickstoff-Analogons von 4 selektiv an den „inneren“ Kohlenstoffatomen addiert wird.
- [14] Die Signale bei  $\delta = 8.3, 6.6, 6.4, 5.0, 4.7, 2.3$  und  $2.0, 0.6$  (Intensitätsverhältnis 4.0:3.0:8.3:7.7) entsprechen den Protonen an sechs aromatischen Positionen und einem  $\text{CH}=\text{N}$ -Proton sowie den Protonen an neun aliphatischen Positionen in Nachbarschaft zu Sauerstoff und an sieben anderen aliphatischen Positionen.
- [15] Die Propylsignale sind gegenüber denen von 2 um  $\Delta\delta < 0.2$  verschoben.
- [16] Da die Signale alle zu höherem Feld verschoben werden, kommt die Wechselwirkung mit ungepaarten Spins als Ursache nicht in Betracht: a) D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 397; b) Lit. [6b].
- [17] Wahrscheinlich um  $\Delta\delta \approx 4$  zu höherem Feld.
- [18] Der von uns gemessene Wert für Nickelsalophen beträgt  $1609 \text{ cm}^{-1}$ . a) M. R. Mahmoud, S. A. Ibrahim, N. M. Ismail, *Monatsh. Chem.* **1985**, *116*, 167; b) R. Nagar, R. C. Sharma, R. K. Parashar, *Spectrochim. Acta Part A* **1990**, *46*, 401.
- [19] Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure verwendet. Beobachtet wurden  $M^+$ -Ionen. Siehe F. Hellenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193 A.
- [20] Dies läßt sich aus dem Ergebnis der Elementaranalyse für Stickstoff schließen: ber. für  $\text{C}_{378}\text{H}_{368}\text{N}_{14}\text{Ni}_8\text{O}_{68}$  (entsprechend der ersten Reihe,  $M_r = 6664$ ): C 68.12, H 5.57, N 2.94, Ni 6.95%; gef. C 64.51, H 5.24, N 3.89, Ni 7.99%; ber. für  $\text{C}_{388}\text{H}_{374}\text{N}_{16}\text{Ni}_8\text{O}_{67}$  (entsprechend der zweiten Reihe,  $M_r = 6755$ ): C 68.28, H 5.58, N 3.32, Ni 6.95%. Die C,H,N-Analysen wurden von Desert Analytics, Tucson, AZ, durchgeführt, die Nickelanalysen von Galbraith Laboratories, Knoxville, TN. Daß die gemessenen C-Werte bei hoch ungesättigten Polymeren häufig zu niedrig sind, zeigen die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse von fünf anderen Beispielen, bei denen die C-Werte um  $3.2 \pm 1.3\%$  (absolute Werte) zu klein waren [21, 22].
- [21] J. J. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723.
- [22] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *ibid.* **1994**, *116*, 7895.
- [23] Wenn die chemische Verschiebung dieser  $\text{OCH}_2$ -Signale in den Oligomeren eine Folge der Position dieser Gruppen in den äußeren Bereichen der Endgruppen ist, wo sie sich nicht in Nachbarschaft eines Helixens befinden und es eine solche Gruppe an jedem Ende gibt, deutet die Intensität (0.24 Protonen pro [6]Heliceneinheit) auf eine durchschnittliche Kettenlänge hin, die 8.3 Heliceneinheiten enthält. Wenn beide  $\text{ArOCH}_2$ -Gruppen an jedem Ende zu diesem Signal beitragen, wäre die durchschnittliche Kettenlänge doppelt so groß, und  $M_n$  läge dann bei etwa 14000.
- [24] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360.
- [25] Absorptionsdetektor (254 nm). Die Gewichtsverteilung ist bimodal: Man findet einen intensiven Peak mit  $M_n = 29000$  (korrigiert,  $M_w/M_n = 8.3$ ) und einen neunmal kleineren mit  $M_n = 1000$  (korrigiert,  $M_w/M_n = 1.2$ ).
- [26] a) S. M. Crawford, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 255; b) B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 627.
- [27] Dabei wurde angenommen, daß die Gewichtskonzentration von  $0.0189 \text{ g L}^{-1}$  einer molaren Konzentration von  $2.26 \times 10^{-5} \text{ M}$  entspricht.
- [28] S. Di Bella, I. Fragalà, I. Ledoux, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9481.
- [29] a) R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5861; b) J. P. Costes, J. M. Dominguez-Vera, J. P. Laurent, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2179; c) A. Pasini, M. Gullotti, R. Ugo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 346; d) R. D. Peacock, B. Stewart, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 129.
- [30]  $[\alpha]_D = +490 \text{ d Grad cm}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $c = 8.6 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).