

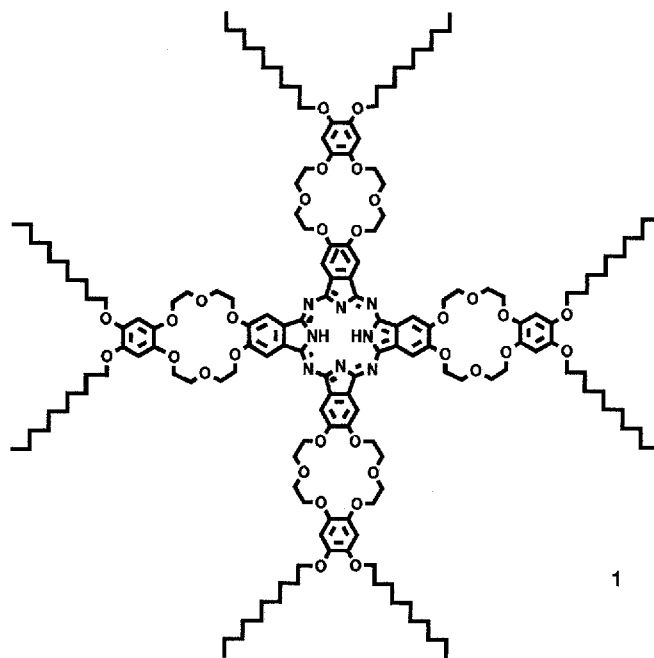
Hiermit wurde die erste asymmetrische Synthese einer dieser biologisch faszinierenden Verbindungen vorgestellt, wobei die Synthese einige bemerkenswerte Charakteristika aufweist. Drei verschiedene Palladium-katalysierte Schritte wurden durchgeführt: Allylalkylierung, Wacker-Oxidation und carbonylierende Kupplung. Vor allem die Regio- und Diastereoselektivität, mit der die Allylalkylierung verläuft, verdienen besondere Aufmerksamkeit. Während man einen Einfluß des Nucleophils auf die Regioselektivität erwarten konnte, ist dies bei der Olefinegeometrie nicht unbedingt der Fall. Da anders als mit anderen Sauerstoffnucleophilen<sup>[19]</sup> ausschließlich das (*E*)-Produkt **10a** gebildet wurde, liegt die Vermutung nahe, daß eine Wechselwirkung der Silanolgruppe mit dem Epoxysauerstoffatom die Bildung des sterisch und thermodynamisch bevorzugten *syn*-Komplexes begünstigt. Der Einsatz der carbonylierenden Kupplungsreaktion in einem der letzten Schritte der Synthese sollte auch andere Verbindungen dieser Klasse zugänglich machen. Schließlich bietet **16** die Möglichkeit, an entscheidender Position selektiv zu modifizieren.

Eingegangen am 26. Mai 1994 [Z 6969]

## Durch Selbstorganisation zu einem mehradrigen molekularen Kabel mit einer Länge von einigen Mikrometern\*\*

Cornelus F. van Nostrum, Stephen J. Picken und Roeland J. M. Nolte\*

Das Design von Molekülen und molekularen Systemen, aus denen Strukturen im Nanometerbereich aufgebaut werden können, stößt seit einigen Jahren auf großes Interesse<sup>[1–3]</sup>. Eine der Herausforderungen in diesem Zusammenhang ist die Konstruktion molekularer Kabel und molekularer Kanäle, die zum Transport von Elektronen bzw. Ionen fähig sind. Beispielsweise wurde über Phthalocyanine mit langen Kohlenwasserstoff-Seitenketten berichtet, die leitfähige Mesophasen bilden, in denen die Moleküle säulenartig gestapelt sind. Die Elektronenleitung innerhalb der Stapel ist schnell, zwischen ihnen dagegen langsam<sup>[4, 5]</sup>. Bereits früher konnten wir zeigen, daß sich Kronenether so stapeln lassen, daß zur Leitung von Ionen geeignete Kanäle entstehen<sup>[6, 7]</sup>. Nun beschreiben wir eine neuartige flüssigkristalline Verbindung, **1**, die in Chloroform durch Selbstor-



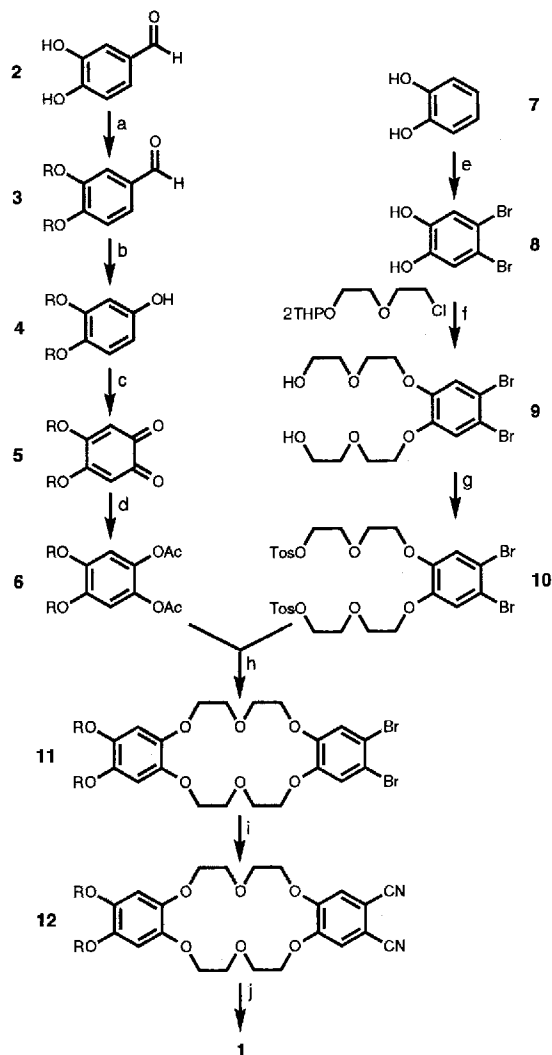
ganisation molekulare Kabel bildet. Diese Kabel enthalten eine zentrale Ader aus gestapelten Phthalocyaninmolekülen, vier molekulare Kanäle aus gestapelten Kronenether-Makrocyclen und einen umgebenden Kohlenwasserstoffmantel. Isolierte Kabel von molekularer Dicke und mehrere Mikrometer lang lassen sich elektronenmikroskopisch erkennen.

Das Phthalocyanin **1** wurde aus dem Kronenether **12** durch Cyclisierung erhalten (Schema 1), der wiederum aus **11** und die-

[\*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, C. F. van Nostrum  
Department of Organic Chemistry, NSR Center  
University of Nijmegen  
NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 80/553450  
Dr. S. J. Picken  
AKZO Research Laboratories, Arnhem

[\*\*] Diese Untersuchungen wurden vom IOP (Innovatie-gericht Onderzoek-programma) des holländischen Wirtschaftsministeriums unterstützt. Wir danken R. van Puijenbroek (AKZO) für die Durchführung der SAXS-Messungen.

- [1] S. D. Levine, R. E. Adams, R. Chen, M. L. Cotter, A. F. Hirsch, V. V. Kane, R. M. Kanojia, C. Shaw, M. P. Wachter, E. Chin, R. Huettemann, P. Ostrowski, J. L. Mateos, L. Noriega, A. Guzmán, A. Mijarez, L. Tovar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3404; R. M. Kanojia, M. P. Wachter, S. D. Levine, R. E. Adams, R. Chen, E. Chin, M. L. Cotter, A. F. Hirsch, R. Huettemann, V. V. Kane, P. Ostrowski, C. J. Shaw, J. L. Mateos, L. Noriega, H. Guzmán, A. Mijarez, L. Tovar, E. Shefter, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1310; F. C. Seaman, A. J. Malsom, N. K. Fischer, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 464; L. Quijano, J. S. Calderon, G. F. Gomez, M. V. Rosario, T. Rios, *ibid.* **1985**, *24*, 2337; Y. Oshima, G. A. Cordell, H. S. Fong, *ibid.* **1986**, *25*, 2567.
- [2] G. B. Marcelle, N. Bunyapraphatsara, G. A. Cordell, H. S. Fong, K. C. Nicolaou, R. E. Zipkin, *J. Nat. Prod.* **1985**, *48*, 739; R. M. Kanojia, E. Chin, C. Smith, R. Chen, D. Rowand, S. D. Levine, M. P. Wachter, R. E. Adams, D. W. Hahn, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 796.
- [3] K. C. Nicolaou, D. A. Claremon, W. E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6611; R. Chen, D. S. Rowand, *ibid.* **1980**, *102*, 6609; V. V. Kane, D. L. Doyle, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3031; R. C. Cookson, N. J. Liverton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 1589; P. Kocienski, C. Love, R. Whitby, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2867. Zum Versuch einer asymmetrischen Totalsynthese, der nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlicht wurde siehe G. Pain, D. Desmaële, J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3085.
- [4] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765.
- [5] B. M. Trost, D. M. T. Chan, T. N. Nanninga, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 58. Durch die Verwendung von 10 *m* *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Lösung erübrigt sich die Aufkonzentrierung der normalerweise gebräuchlichen verdünnten Lösungen.
- [6] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512.
- [7] G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3819.
- [8] M. Caron, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1557.
- [9] J. Tsuji in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. V. Ley), Pergamon, Oxford, **1991**, 449–468.
- [10] Siehe B. M. Trost, A. Tenaglia, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2931.
- [11] B. M. Trost, N. Ito, P. D. Greenspan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1421.
- [12] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- [13] F. K. Sheffy, J. P. Godschalk, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4833; S. Katsumura, S. Fujiwara, S. Ise, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1173; siehe auch J. H. Merrifield, J. P. Godschalk, J. K. Stille, *Organometallics* **1984**, *3*, 1108.
- [14] Übersicht: J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [15] D. L. Comins, A. Dehghani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6299.
- [16] W. D. Wulff, G. A. Peterson, W. E. Banta, K.-S. Chan, K. L. Faron, S. R. Gilbertson, R. W. Kaesler, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 277.
- [17] W. S. Mahoney, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 291.
- [18] Wie bei allen bisherigen Synthesen wird Zoapatanol als eine Mischung von Epimeren an C-6 erhalten, dessen Konfiguration auch im Naturstoff noch nicht endgültig bestimmt ist. Die Diastereomere ließen sich nicht trennen. Bei 30 MHz zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Vorliegen zweier Diastereomere durch die Verdopplung der Signale der Methylgruppen an C-2 und C-6 an. Das Diastereomerenverhältnis ist laut NMR 1:1.
- [19] Carbonsäuren reagierten als Nucleophile, jedoch nur mäßig regioselektiv; das *E/Z*-Verhältnis lag bei 4.5:1.



Schema 1. R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>. a) DMF, *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br (2.1 Äquiv.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.2 Äquiv.), N<sub>2</sub>, 16 h (84%); b) CHCl<sub>3</sub>/MeOH (1/1, v/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.75 Äquiv.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.2 Äquiv.), 5 h (65%); c) THF/H<sub>2</sub>O (2.7/1, v/v), K(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO (2.5 Äquiv.), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.6 Äquiv.), Bu<sub>4</sub>NCl (0.4 Äquiv.), 2 h (80%); d) AcOH/Ac<sub>2</sub>O (1/1, v/v), Rückfluß, Zn (4 Äquiv.), Rückfluß, 30 min (88%); e) CCl<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub> (2 Äquiv.), 0 °C → Raumtemp., 16 h (91%); f) *n*BuOH, NaOH (2 Äquiv.), N<sub>2</sub> Rückfluß, 16 h, HCl (2.1 Äquiv.), Raumtemp., 1 h (49%); g) Pyridin, *p*TosCl (2.4 Äquiv.), -10 °C, 2 h, Raumtemp., 16 h (93%); h) 6, *n*BuOH, NaOH (2.5 Äquiv.), N<sub>2</sub>, Rückfluß, 10 (1 Äquiv.), Rückfluß, 16 h (58%); i) DMF/Pyridin (200/1, v/v), CuCN (3 Äquiv.), N<sub>2</sub>, Rückfluß, 40 h; anschließend NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, 2 h (75%); j) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Rückfluß, 40 h (30%).

ses aus den Bausteinen 6 und 10. 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 2 diente als Ausgangsmaterial für den Baustein 6. Es wurde dazu mit Decylbromid alkyliert (3) und anschließend in einer Oxidation vom Baeyer-Villiger-Typ zu 3,4-Bis(decoxy)phenol 4 umgesetzt<sup>[8]</sup>. Dessen Umsetzung mit Fremys Radikal<sup>[9]</sup> unter Phasentransfer-Bedingungen ergab 4,5-Bis(decoxy)-1,2-benzochinon 5, das durch Reduktion mit Zink/Essigsäure/Essigsäureanhydrid in 1,2-Bis(acetoxy)-4,5-bis(decoxy)benzol 6 überführt wurde (Tabelle 1). Die Gesamtausbeute an 6, bezogen auf 2, betrug 38 %. Die Synthese des zweiten Bausteins, 10, gelang mit Standardverfahren. Brenzcatechin 7 wurde nach Bromierung und anschließender Alkylierung mit Tetrahydropyranyl(THP)-geschütztem Diethylenylcolmonochlorid sowie In-situ-Entfernung der Schutzgruppe in Verbindung 9 überführt. Deren Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid ergab 10 als hochviskoses Öl in einer Gesamtausbeute von 42 % (Tabelle 1). Die beiden Bausteine wurden durch Hydrolyse von 6 und Reaktion des

Tabelle 1. Charakteristische physikalische Daten von 6, 10 und 1.

6: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2800–3100 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, ArH), 1760 (C=O), 1605, 1510 (Ar), 1230, 1180 cm<sup>-1</sup> (ArO); <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.68 (s, 2H, ArH), 3.94 (t, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.26 (s, 6H, Ac), 1.2–1.9 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); MS (CI):  $m/z$ : 506 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse: C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>: ber. C 71.11, H 9.95, gef. C 71.42, H 9.82 %

10: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2800–3100 (CH<sub>2</sub>, ArH), 1350, 1170 (SO<sub>3</sub>), 1245, 1190 (ArO), 655 cm<sup>-1</sup> (ArBr); <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.13–7.85 (m, 8H, ArH), 7.03 (s, 2H, ArH), 3.6–4.25 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); MS (FAB):  $m/z$ : 752 [ $M^+ + 1$ ]

1: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3294 (NH), 2925, 2853 (CH<sub>2</sub>), 1603, 1529, 1413 (Ar), 1490, 1391, 1369, 1101 (Phthalocyanin), 1280 (ArO), 1134 (COC), 1022 (NH), 863 cm<sup>-1</sup> (ArH); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 53 °C):  $\delta$  = 6.64 (s, 8H, ArH), 3.6–4.9 (m, 80H, CH<sub>2</sub>O), 1.2–1.8 (m, 128H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); Elementaranalyse: C<sub>168</sub>H<sub>250</sub>N<sub>8</sub>O<sub>32</sub>: CHCl<sub>3</sub>: ber. C 67.36, H 8.40, N 3.72, gef. C 67.18, H 8.28, N 3.74 %

resultierenden Brenzcatechins in situ mit 10 verknüpft. Die beiden Bromatome von 11 konnten mit Kupfercyanid in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) durch Nitrilgruppen ersetzt werden. Der resultierende Kronenether 12 ließ sich schließlich durch Refluxieren in *N,N*-Dimethylaminoethanol in das Phthalocyanin 1 überführen (Gesamtausbeute ausgehend von 6 und 10 13 %). Verbindung 1 wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt. Spektroskopische Daten und Elementaranalyse stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein (Tabelle 1).

Wie durch Differentialkalorimetrie (DSC), Polarisationsmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) nachzuweisen war, zeigt das Kronenether-Phthalocyanin 1 thermotropes flüssigkristallines Verhalten. Beim Erwärmen tritt bei 148 °C eine Umwandlung in eine hochviskose, doppelbrechende Mesophasen auf ( $\Delta H = 130$  kJ mol<sup>-1</sup>). Beim Abkühlen läßt sich eine ausgeprägte Hysterese beobachten: Der Übergang zur kristallinen Phase findet erst bei 105 °C statt. Unterhalb der Zersetzungstemperatur der Verbindung (320 °C) konnte kein Übergang in die isotrope Phase festgestellt werden. Die große Zahl der Signale in den SAXS-Messungen bei Raumtemperatur deutet auf eine kristalline Phase hin. Bei 170 °C liefert die Mesophasen ein intensives Signal, das einem Abstand von 35.10 Å entspricht, sowie ein stark verbreitertes Signal, einem Abstand von 4.5 Å entsprechend. Bei ersterem dürfte es sich um den (100)-Reflex einer hexagonalen, columnaren Phase mit einem Abstand der Säulen voneinander von 40.5 Å handeln.

Im allgemeinen sind mit Alkoxygruppen oder Kronenether-einheiten substituierte Phthalocyanine in organischen Lösungsmitteln hervorragend löslich. Überraschenderweise ist 1 hingegen lediglich in siedendem Chloroform oder siedendem Toluol löslich. Beim Abkühlen einer Lösung von 1 in Chloroform (bei einer Konzentration von 7 mg mL<sup>-1</sup> oder darüber) bildet sich ein Gel. Das UV/VIS-Spektrum einer verdünnten Lösung (11 µM) von 1 in Chloroform bei 50 °C zeigt eine aufgespaltene Q-Bande bei 660 und 700 nm, wie sie üblicherweise bei nicht aggregierten, metallfreien Phthalocyaninen auftritt. Wird die Lösung jedoch auf Raumtemperatur abgekühlt, tritt eine Blauverschiebung der Banden und eine Verbreiterung der Signale ein, wie sie für aggregierte Phthalocyanine charakteristisch ist (Abb. 1).

Die Struktur der Aggregate wurde mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) aufgeklärt. Verbindung 1 (7 mg) wurde in 1 mL Chloroform erhitzt, und nach Abkühlen der Lösung wurde ein Tropfen des entstandenen Gels auf ein Kohlenstoff-belegtes Kupfernetz aufgebracht. Nach einer Minute wurde das Lösungsmittel mit einem Filterpapier entfernt und das Netz mit Platin in einem Winkel von ungefähr 45° schattiert. In Abbildung 2 sind zwei repräsen-

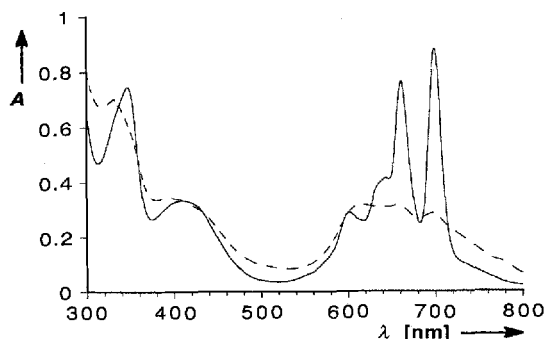


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von **1** in Chloroform (11  $\mu\text{M}$ ) bei 25 °C (---) und 50 °C (—).

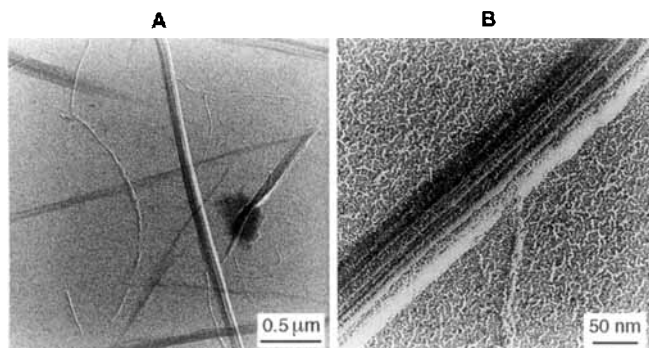


Abb. 2. TEM-Aufnahmen eines Gels von **1** in Chloroform. A) Isolierte Einzelstränge und Bündel paralleler Stränge von **1**. B) Die Vergrößerung zeigt individuelle Stränge aus Molekülen **1** mit Durchmessern von 60 Å.

tative Aufnahmen wiedergegeben. Bei geringer Vergrößerung lassen sich Fasern mit einer Länge von einigen Mikrometern beobachten, die ein Netz bilden. Bei stärkerer Vergrößerung läßt sich erkennen, daß diese Fasern aus Bündeln einzelner, paralleler Stränge bestehen. Die Dicke dieser Stränge entspricht dem Durchmesser eines Moleküls **1**, der anhand eines Kalottenmodells zu 50–60 Å geschätzt wurde. Es lassen sich mehrere isolierte Stränge mit dem gleichen Durchmesser erkennen. Bei niedrigeren Konzentrationen von **1** in Chloroform, d. h. ohne Gelbildung, liegen weiterhin Fasern vor, sie sind jedoch kleiner und bilden kein Netz.



Abb. 3. Schematische Darstellung des mehradrigen molekularen Kabels, das durch Selbstorganisation des Kronenether-Phthalocyanins **1** gebildet wird. In der Mesophase rotieren die individuellen Moleküle vermutlich um ihre Stapelachse [10].

Aus diesen Beobachtungen läßt sich der Schluß ziehen, daß das Kronenether-Phthalocyanin **1** durch Selbstorganisation extrem hohe Stapel von molekularer Dicke bildet, die mehr als  $10^4$  Moleküle enthalten. Solche großen Phthalocyanin-Aggregate waren unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Offensichtlich sind die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen so groß, daß deren vollständige Solvation bei Raumtemperatur verhindert wird. Wie Abbildung 3 schematisch zeigt, kann ein Stapel aus

Molekülen **1** als mehradriges molekulares Kabel angesehen werden. Angesichts der strukturellen Ähnlichkeit mit den von uns früher untersuchten Kronenether-substituierten Phthalocyaninpolymeren<sup>[7]</sup> ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß dieses molekulare Kabel Ionen und Elektronen leiten kann. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, daß der Übergang von **1** vom festen Zustand in die Mesophase mit einer Änderung der Ionen- und Elektronenleitfähigkeit einhergeht. Diese Vorgänge werden von uns derzeit detailliert untersucht, ebenso wie die Polymerisation eines Dihydroxysilylderivats von **1** zu einem polymeren molekularen Kabel.

Eingegangen am 26. März,  
veränderte Fassung am 21. Juni 1994 [Z 6799]

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
- [3] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, 364, 516.
- [4] J. Simon, P. Bassoul in *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, New York, **1993**, S. 223–299.
- [5] P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9028.
- [6] M. F. M. Roks, R. J. M. Nolte, *Macromolecules* **1992**, 25, 5398.
- [7] O. E. Sielcken, L. A. van de Kuil, W. Drenth, J. Schoonman, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3086.
- [8] M. Matsumoto, H. Kobayashi, Y. Hotta, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4740.
- [9] H. Zimmer, D. C. Lankin, S. W. Horgan, *Chem. Rev.* **1971**, 71, 229.
- [10] A. P. M. Kentgens, B. A. Markies, J. F. van der Pol, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8800.

## Synthese und Struktur des „offenen“ Calcocens [(*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ca · thf]\*\*

Jason S. Overby und Timothy P. Hanusa \*

Auf dem Gebiet der Organometallverbindungen der schweren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium konzentrierten sich die Aktivitäten bisher auf Komplexe mit alkylsubstituierten Cyclopentadienylliganden<sup>[1]</sup>. Über Verbindungen mit anderen anionischen ungesättigten Liganden ist dagegen weit weniger bekannt<sup>[2,3]</sup>, und keine dieser Verbindungen wurde bisher strukturell charakterisiert. Als Alternative zum Cyclopentadienylliganden wäre sein acyclisches Analogon Pentadienyl am interessantesten, da dieser Ligand auf mehrere, grundsätzlich ineinander überführbare Arten an Metalle binden kann ( $\eta^1$ -,  $\eta^3$ -,  $\eta^5$ -Koordination)<sup>[4,5]</sup>. Pentadienylkomplexe vieler Übergangsmetalle sowie einiger f- und p-Elemente sind vor allem von Ernst et al. beschrieben worden<sup>[6]</sup>. Wir stellen nun Synthese und Struktur des ersten Bis(pentadienyl)-Komplexes von Calcium vor. Dieser weist sowohl überraschende Ähnlichkeiten als auch Unterschiede zu seinen Übergangsmetallanalog auf.

Die Umsetzung zweier Äquivalente K[2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] mit CaI<sub>2</sub> in THF bei niedrigen Temperaturen ergibt den gelben Komplex [(2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ca · thf]. Die Verbindung ist in THF mäßig und in Kohlenwasserstoffen nur in Spuren löslich. Außerdem wird eine beträchtliche Menge (ca. 20 %) des dimerisierten Liganden, 2,4,7,9-Tetra-*tert*-Butyl-1,3,7,9-decatetraen, gebildet, was beweist, daß in diesem System die Radikalreaktion mit der

[\*] Prof. T. P. Hanusa, J. S. Overby  
Department of Chemistry, Vanderbilt University  
Nashville, TN 37235 (USA)  
Telefax: Int. + 615/322-4936

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petrol Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.