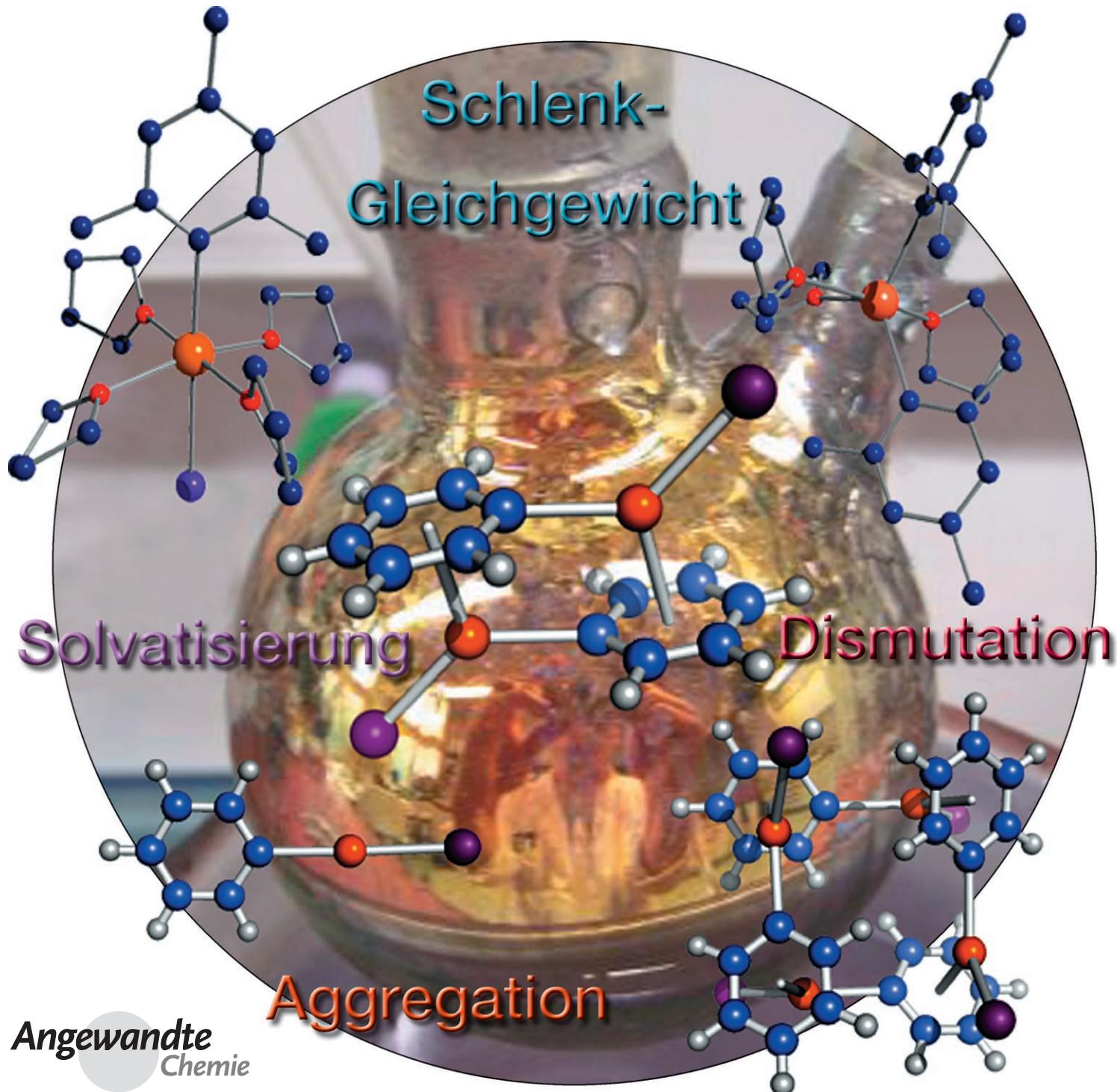
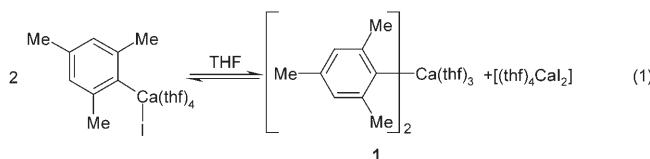


THF-Komplexe von extrem löslichem Bis(2,4,6-trimethylphenyl)calcium und Tris(2,6-dimethoxyphenyl)dicalciumiodid**

Reinald Fischer, Martin Gärtner, Helmar Görls, Lian Yu, Markus Reiher* und Matthias Westerhausen*



Die Chemie der schweren Erdalkalimetalle steht erst am Anfang, während die Organomagnesiumchemie^[1] und die organische Chemie der Alkalimetalle^[2] eine lange Tradition aufweisen. Die Direktsynthese der Arylcalciumiodide gelingt nach einer Aktivierung von Calciummetall im flüssigen Ammoniak.^[3] Diese Arylcalciumverbindungen sind hoch reaktiv und neigen oberhalb –35 °C zu Etherspaltungsreaktionen.^[4] Die Ether- und Substratspaltungen durch Arylcalciumverbindungen ergeben sauerstoffzentrierte Käfige wie in $[(2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3)_6\text{Ca}_4\text{O}]$ (mittlere Ca-C-Bindungslänge 275 pm)^[5] und $[(\text{thf})_2\text{CaPhI}_3 \cdot (\text{thf})\text{CaO}]$ (mittlere Ca-C-Bindungslänge 259 pm)^[4] mit zentralen Ca_4 -Tetraedern. Im Zuge dieser Zersetzungreaktionen können Methylgruppen in *ortho*-Stellung deprotoniert und dabei Benzylcalciumderivate gebildet werden.^[6] Folglich müssen Arylcalciumhalogenide bei sehr tiefen Temperaturen gehandhabt und gelagert werden. Niemeyer und Mitarbeiter^[7] isolierten ein sterisch abgeschirmtes Pentafluorphenylcalciumtriazenid mit einer Ca-C-Bindungslänge von 249.9(11) pm. Die Einbettung des Arylrestes in einen Kronenether wie in 2-(Phenylcalcio)-1,3-xylylen-[18]Krone-5 erhöhte ebenfalls die thermische Stabilität, aber wegen der geringen Löslichkeit erfolgte die Charakterisierung über Derivatisierungsreaktionen.^[8] Die Condensation von Calcium mit Benzol oder Alkylbenzolen führte zur Bildung von Arylcalciumhydriden durch die Insertion eines Calciumatoms in eine C-H-Bindung.^[9] Es wurden jedoch weder NMR-spektroskopische Daten noch Strukturparameter ermittelt. Für Mesitylcalciumiodid wurden in den NMR-Spektren zwei Signalsätze beobachtet und im Sinne eines Schlenk-Gleichgewichtes interpretiert [Gl. (1)].^[6] Bisher wurde jedoch noch kein Diarylcalciumderivat strukturanalytisch charakterisiert.



Eine langsame fraktionierende Kristallisation einer Mesitylcalciumiodid-Lösung führte zwischen –30 und –50 °C zur Abscheidung von $[(\text{thf})_4\text{CaI}_2]$. Nach dem Entfernen des Di-halogenids kristallisierte $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Mes})\text{I}]$ ($\text{Mes} = 2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) innerhalb von mehreren Tagen bei –78 °C. Nach dem Einengen des Filtrats wurde die nun sehr konzentrierte und viskose Mutterlauge bei –90 °C gelagert, wobei $[(\text{thf})_3\text{CaMes}_2]$ (**1**) kristallisierte. Dieses Diarylcalcium ist wesentlich reaktiver als die Arylcalciumiodide und zersetzt Ether bereits oberhalb –55 °C. Deshalb mussten die Kristalle bei sehr tiefer Temperatur isoliert und gehandhabt werden. Die gute Löslichkeit der Arylcalciumderivate in THF widerspricht früheren Untersuchungen, bei denen die Charakterisierung wegen der Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln oft über Derivatisierungsreaktionen erfolgte.

Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Verbindung weist eine C_2 -symmetrische Struktur mit den Mesitylgruppen in der äquatorialen Ebene auf.

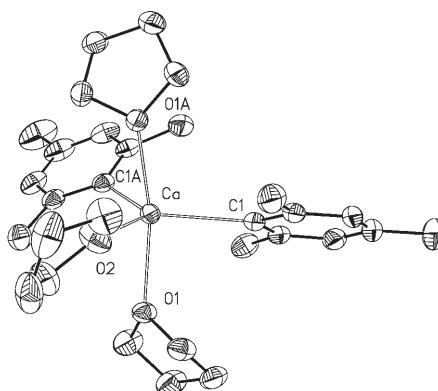


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 40%, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Symmetriäquivalente Atome sind durch ein nachgestelltes A gekennzeichnet ($-x+1, y, -z+0.5$). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ca-C1 252.0(3), Ca-O1 241.1(2), Ca-O2 236.7(3); Ca-C1-C2 125.6(2), Ca-C1-C6 120.8(2), C2-C1-C6 113.7(3), C1-Ca-O1 89.10(9), C1-Ca-O2 120.21(8), C1-Ca-O1A 101.23(9), O1-Ca-O1A 159.5(1), O1-Ca-O2 79.76(6).

[*] B.Sc. L. Yu, Prof. Dr. M. Reiher
Laboratorium für Physikalische Chemie
ETH Zürich, Hönggerberg Campus
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-63-31594
E-Mail: markus.reiher@phys.chem.ethz.ch
Dr. R. Fischer, Dipl.-Chem. M. Gärtner, Dr. H. Görls,
Prof. Dr. M. Westerhausen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-9-48102
E-Mail: m.we@uni-jena.de

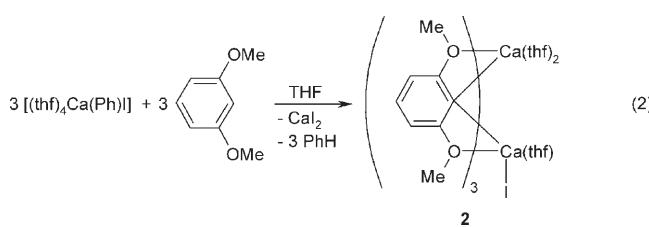
[**] Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn-Bad Godesberg) und der Schweizer Nationalfonds (Proj. No. 200021-113479/1) haben diese Arbeiten großzügig finanziell unterstützt. M.G. dankt dem Verband der Chemischen Industrie (VCI, Frankfurt/Main) für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Wegen der kleinen Koordinationszahl fünf findet man eine kurze Ca-C1-Bindung (252.0(3) pm); in $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Mes})\text{I}]$ mit einem oktaedrisch koordinierten Metallzentrum beträgt die Ca-C-Bindungslänge 257.4(4) pm.^[6] Aus sterischen Gründen ist die axiale Ca-O1-Bindung von **1** (241.1(2) pm) deutlich länger als die äquatoriale Ca-O2-Bindung (236.7(3) pm). Während die Bindungswinkel in der äquatorialen Ebene nahe bei 120° liegen, weichen die axialen THF-Moleküle von den idealen Positionen ab. Die sperrigen Mesitylreste drücken diese Liganden in Richtung der äquatorialen THF-Base und verursachen so O1-Ca-O1'- und O1-Ca-O2-Winkel von 159.5(1)° bzw. 79.76(6)°.

Der Einbau von Lewis-basischen Gruppen in den *ortho*-Substituenten sollte das Schlenk-Gleichgewicht beeinflussen. Deswegen wurde Calciumpulver mit 1-Iod-2,6-dimethoxybenzol umgesetzt. Beim Kühlen der Reaktionslösung bildeten sich kristallines $[(\text{thf})_4\text{CaI}_2]$ sowie das arylreiche

$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OMe)}_2)_3\text{Ca}(\text{thf})\text{I}]$ (**2**), wenn auch in geringer Ausbeute. Aus diesem Grund wurde 1,3-Dimethoxybenzol mit Phenylcalciumiodid deprotoniert und der Zweikernkomplex **2** entsprechend Gleichung (2) isoliert.



Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Die Calciumatome werden von den drei Arylgruppen verbrückt, während das Iodatom eine terminale Position

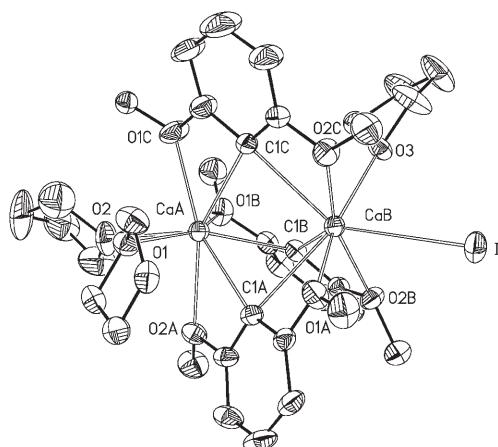


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: CaA-C1A 261.3(6), CaA-C1B 271.5(6), CaA-C1C 267.8(5), CaB-C1A 275.0(6), CaB-C1B 269.6(5), CaB-C1C 273.4(6), CaB-I 330.6(1), CaA-O1 246.9(4), CaA-O2 251.5(4), CaA-O1B 247.6(4), CaA-O1C 240.9(4), CaA-O2A 249.5(4), CaB-O3 242.4(4), CaB-O1A 248.6(4), CaB-O2B 243.9(4), CaB-O2C 241.5(4), CaA...CaB 333.4(2).

einnimmt (CaB-I 330.6(1) pm). Die achtfach koordinierten Calciumatome weisen eine mittlere Ca-C-Bindungslänge von 269.8 pm auf. Die 2,6-Dimethoxyphenyl-Reste treten als Chelatbasen auf und erzwingen einen kurzen Ca...Ca-Kontakt (333.4(2) pm). Die Ca-O-Abstände zu den Methoxygruppen und zu den THF-Liganden liegen in demselben Bereich.

Das Einengen der Arylcalciumiodid-Lösungen führte zu ölichen Rückständen. NMR-spektroskopischen Daten zufolge ist der THF-Gehalt zu niedrig, um Arylcalciumderivate als monomere THF-Addukte zu lösen. Bisher konnten wir jedoch keine Kristalle oligomerer Arylcalciumverbindungen für Röntgenbeugungsexperimente isolieren.^[10]

Mögliche Molekülstrukturen für oligomere Arylcalciumiodide und für Diarylcalcium wurden mit quantenchemischen Rechnungen^[11] (siehe die Hintergrundinformationen) in

Bezug auf Lösungsmittelleffekte, Solvationsenergien (Koordination von vier Ethermolekülen an PhCaI und Ph₂Ca) und Dimerisierung sowie Tetramerisierung untersucht. DFT-Rechnungen (BP86/TZVPP) zeigen, dass die Koordination von vier Ethermolekülen an das Calciumatom eine Molekülstruktur für $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ liefert, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.^[3] Die Koordination von Ethermolekülen ist stark exotherm (Energien für $[(\text{Me}_2\text{O})_n\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$: $n=1, -62.3$; $n=2, -150.4$; $n=3, -189.1$; $n=4, -227.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die vier möglichen Strukturen von dimerem PhCaI und ihre Energiebeiträge wurden mit BP86/TZVPP, B3LYP/TZVPP und MP2/RI/TZVPP ermittelt. Abbildung 3 erklärt das Koordinationsverhalten der Phenylringe

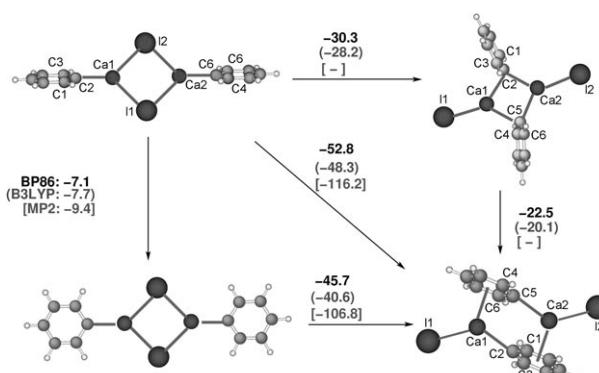


Abbildung 3. Mit BP86/TZVPP berechnete dimere Strukturen und entsprechende elektronische Energiedifferenzen [kJ mol^{-1}] bei 0 K. Zusätzlich sind die Energieunterschiede aus B3LYP/TZVPP-Optimierungen in runden Klammern angegeben. Zum Vergleich sind die Energiedifferenzen aus MP2/RI/TZVPP-Einelpunktrechnungen für die Strukturen in eckigen Klammern hinzugefügt. Aus diesen Daten lassen sich auch die Energieunterschiede verschiedener Koordinationsarten des Iodliganden und des Phenylrestes ableiten. Eine MP2-Optimierung für die rechts oben dargestellte Struktur war nicht möglich.

in Ph₂Ca. Die größte Reaktionsenergie liegt in DFT-Rechnungen (nahezu unabhängig vom gewählten Dichtefunktional) bei etwa -50 kJ mol^{-1} , während MP2-Rechnungen Werte von -116 kJ mol^{-1} liefern. Da MP2 in der Lage ist, Beiträge aus Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Phenylgruppen und den Calciumatomen zu beschreiben, sollten diese Ergebnisse zuverlässiger sein. Außerdem führt die Dimerisierung vom linearen PhCaI (und analog von Ph₂Ca) zu der in Abbildung 4 gezeigten stabilsten Struktur mit einer Stabilisierung um -200 kJ mol^{-1} auf der Basis von DFT-Rechnungen. Dieser Wert ist etwa halb so groß wie die Solvationsenergie von insgesamt acht Ethermolekülen, die an zwei Monomere binden. Nichtsdestotrotz ist die Dimerisierungsenergie in der gleichen Größenordnung wie die Solvationsenergie, weil bei den DFT-Methoden die Dispersionsbeiträge vernachlässigt werden, die die Dimerisierung um weitere ca. 77 kJ mol^{-1} begünstigen (wie durch den Vergleich mit MP2-Daten für die Dimerisierung ermittelt wurde; Abbildung 4). Zusätzlich würde die Solvation des Dimers mit Ethermolekülen diese Struktur ebenfalls stabilisieren, was hier aber nicht betrachtet wurde. PhCaI und Ph₂Ca verhalten sich sehr ähnlich. Überraschenderweise sind die verbrü-

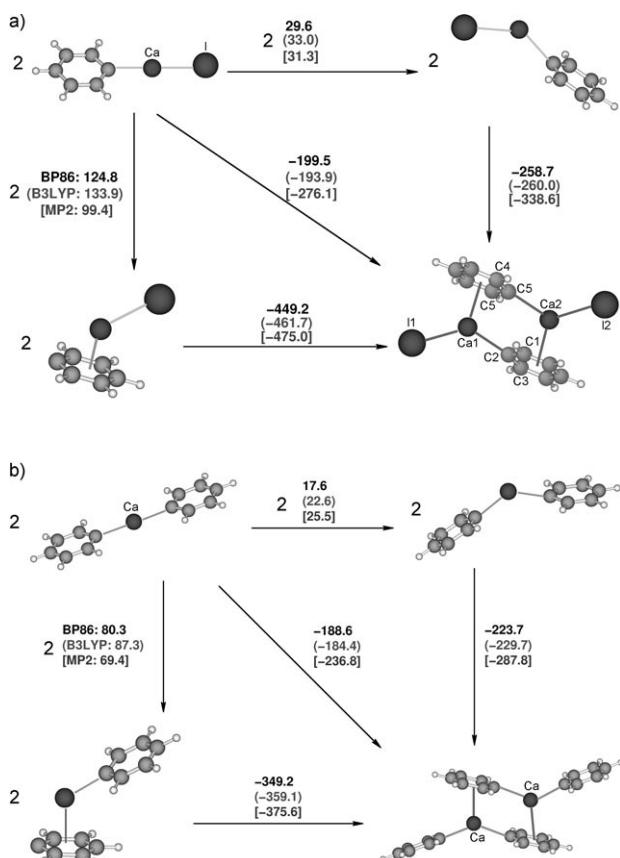


Abbildung 4. Elektronische Energieunterschiede [kJ mol^{-1}] für die Bildung von PhCal- (oben) und Ph_2Ca -Dimeren (unten) bei 0 K mit BP86/TZVPP- und B3LYP/TZVPP-Rechnungen (in runden Klammern). Außerdem sind die Energieunterschiede aus MP2/RI/TZVPP-Einzelpunktrechnungen für die Strukturen in eckigen Klammern angegeben. Die allgemeinen Trends sind sehr ähnlich, obgleich die absoluten Werte der Reaktionsenergien für Ph_2Ca kleiner sind als für PhCal. Der Faktor 2 auf einigen Reaktionspfeilen kennzeichnet, dass sich die Energieangabe auf das Monomer bezieht und bei der Dimerisierung mit 2 multipliziert werden muss.

ckenden σ -gebundenen Phenylgruppen im η^6 -Modus an das jeweils benachbarte Calciumatom koordiniert, was für PhCal einen Energiegewinn von 130 kJ mol^{-1} (DFT) bis 170 kJ mol^{-1} (MP2) liefert, wobei der größere Wert aus den oben dargelegten Gründen genauer sein sollte. Darüber hinaus kann dieses Strukturmotiv zur Bildung von Tetrameren führen (Abbildung 5), die wiederum mit etwa

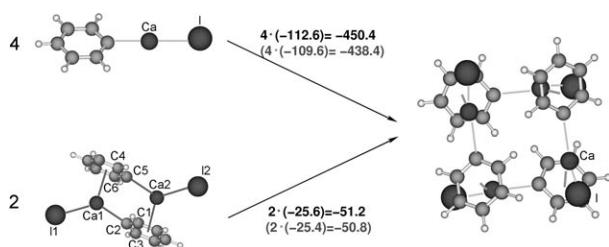


Abbildung 5. Elektronische Energieunterschiede [kJ mol^{-1}] für die Bildung eines cyclischen Tetramers von PhCal aus BP86/TZVPP- und B3LYP/TZVPP-Rechnungen (in Klammern) bei 0 K.

-25 kJ mol^{-1} pro Dimer exotherm ist, wenn man von lösungsmittelfreien isolierten Molekülen ausgeht. In diesem S_4 -symmetrischen Tetramer sind die Erdalkalimetallatome effektiv abgeschirmt und eine weitere Oligomerisierung erscheint unvorteilhaft.

Die Neigung von Calciumkationen zur Koordination an π -Elektronensysteme ist experimentell bereits für die Benzylcalciumderivate^[12] und Metallocene^[13,14] gezeigt worden. Außerdem werden freie Koordinationsstellen im Calcium-2,6-diphenylphenolat durch π -gebundene Phenylgruppen abgesättigt.^[15] Eine Stabilisierung von Verbindungen durch „Side-on“-Bindung von Arenen an das isoelektronische Kaliumkation^[16] und an Lanthanoiden^[17] ist seit langem bekannt. Theoretische Untersuchungen bestätigen die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Calcium und den π -Systemen neutraler Arene.^[18]

Die extrem reaktiven Diarylcalciumverbindungen spalten Ether bereits oberhalb -55°C . Deswegen kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktivität der Arylcaciumiodide durch die Bildung dieser Diarylcalciumderivate verursacht wird. Entgegen früheren Berichten sind die hier beschriebenen Verbindungen in organischen Lösungsmitteln auffällig gut löslich, und auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen wird eine Dimerisierung und Tetramerisierung vorgeschlagen. Diese Oligomere scheinen in Ethern wie THF ebenfalls löslich zu sein.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer wasserfreien Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und unter Argon destilliert. Calcium wurde vor der Verwendung aktiviert.^[3] 1-Iod-2,6-dimethoxybenzol wurde nach Literaturangaben hergestellt.^[19] 1,3-Dimethoxybenzol wurde getrocknet und über CaH_2 destilliert.

1: Ein 500-mL-Schlenk-Kolben mit Glaskugeln (Durchmesser 5 mm), aktiviertem Calcium (3.4 g, 85.0 mmol) und THF (150 mL) wurde auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1-Iod-2,4,6-trimethylbenzol (13.0 g, 52.8 mmol) hinzugegeben, und der Kolben wurde 5 h geschüttelt, wobei die Temperatur unter -50°C gehalten wurde. Glaskugeln, Calciumüberschuss und ein Teil des $[\text{CaI}_2(\text{thf})_4]$ -Niederschlags wurden unterhalb -30°C entfernt, und das Filtrat (86 % Ausbeute an Organocalciumverbindung, bestimmt durch Rücktitration nach Zugabe einer Säure) wurde 4 Tage bei -78°C gelagert. Der farblose Niederschlag von $[\text{MesCa}(\text{thf})_4]$ (11.2 g, 19.5 mmol, 37.0 %) wurde auf einer gekühlten Fritte gesammelt und im Vakuum getrocknet. Das gelbe Filtrat wurde in einem Kältebad unter -30°C auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und über Nacht bei -90°C aufbewahrt, wobei farblose Nadeln in der ölichen Mutterlauge wuchsen. Die iodfreien Kristalle wurden durch Dekantieren von der Mutterlauge befreit und bei -55°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.58 g, 4.1 mmol, 15.4 %.

2 durch Direktsynthese: Ein Schlenk-Kolben mit aktiviertem Calcium (1.50 g, 37.4 mmol), Glaskugeln (Durchmesser 5 mm, 50 g) und THF (50 mL) wurde auf 0°C gekühlt. Dann wurde langsam 1-Iod-2,6-dimethoxybenzol (4.94 g, 18.7 mmol, 0.5 Äquiv.) hinzugegeben. Der Kolben wurde eine Stunde bei 0°C geschüttelt und weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und eine Ausbeute von 56 % durch Titration eines hydrolysierten Aliquots ermittelt; eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 14 Stunden erhöhte die Ausbeute auf 67 %. Kühlung der Lösung auf -90°C führte über Nacht zur Abscheidung farbloser Kristalle, die im

Vakuum getrocknet wurden. Wiederholtes Umkristallisieren dieser Substanz ergab kristallines **2** und einen Niederschlag von $[(\text{thf})_4\text{CaI}_2]$.

2 durch *ortho*-Metallierung: Eine Lösung von Phenylcalciumiodid (2.15 g, 4.03 mmol) in 1,3-Dimethoxybenzol (5.57 g, 40.3 mmol, 10 Äquiv.) wurde bei 50°C gerührt. Während der Reaktion wurden frei werdendes THF und Benzol kontinuierlich im Unterdruck abdestilliert. Nach 15 Minuten begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlags. Nach einer Stunde wurde der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit 1,3-Dimethoxybenzol (2×5 mL) gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Der verbleibende Feststoff wurde in THF gelöst, und durch Titration wurde eine Ausbeute von 83% (3.33 mmol) bestimmt. Kühlen dieser Lösung auf 10°C führte zur Abscheidung von $[(\text{thf})_4\text{CaI}_2]$ und zur Kristallisation von **2** an den Wänden des Schlenk-Kolbens.

2: $^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 3.68$ (s, 3H, CH_3O), 3.70 (s, 3H, CH_3O), 6.39 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, H3 und H5), 6.91 ppm (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, H4). $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 56.8$ (CH_3O), 103.9 (C3 und C5), 127.5 (C4), 152.0 (C1), 167.9 ppm (C2 und C6).

Röntgenstrukturbestimmungen von **1** und **2**: Die Reflexintensitäten wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator und $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung gemessen. Lorentz-Polarisation und Absorptionseffekte wurden berücksichtigt.^[20–22] Die Lösung der Strukturen gelang mit Direkten Methoden (SHELXS^[23]), und die Verfeinerung erfolgte mit den F_o^2 -Werten (SHELXL-97^[24]). Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit fixierten Auslenkungsparametern berücksichtigt. Alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme derer der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle wurden anisotrop verfeinert.^[24] Für die Darstellung der Strukturen wurde das Programm XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) verwendet.

Kristalldaten für **1**:^[25] $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{CaO}_3$, $M_r = 494.75$ g mol⁻¹, farblose Prismen, $0.06 \times 0.06 \times 0.04$ mm³, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$, $a = 10.1514(7)$, $b = 15.2540(14)$, $c = 19.3887(19)$ Å, $V = 3002.3(5)$ Å³, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.095$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 2.35$ cm⁻¹, Multi-Scan, min./max. Transmission: 0.6585/0.9820, $F(000) = 1080$, 11509 Reflexe in $h(-12/13)$, $k(-16/19)$, $l(-25/21)$, gemessen im Bereich $2.10^\circ \leq \Theta \leq 27.35^\circ$, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 97.3\%$, 3307 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0760$, 1803 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 158 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{obs}} = 0.0654$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.1464$, $R1_{\text{all}} = 0.1369$, $wR^2_{\text{all}} = 0.1836$, GOF = 1.019, max./min. Restelektronendichte: 0.319/−0.261 e Å⁻³.

Kristalldaten für **2**:^[25] $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{Ca}_2\text{IO}_9$, $M_r = 834.83$ g mol⁻¹, farblose Prismen, $0.07 \times 0.07 \times 0.05$ mm³, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 10.6955(9)$, $b = 10.9592(7)$, $c = 17.4528(13)$ Å, $\alpha = 95.758(4)$, $\beta = 92.557(4)$, $\gamma = 108.029(4)$ °, $V = 1929.3(2)$ Å³, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.437$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 11.45$ cm⁻¹, Multi-Scan, min./max. Transmission: 0.6585/0.8820, $F(000) = 864$, 11443 Reflexe in $h(-13/13)$, $k(-13/14)$, $l(-21/22)$, gemessen im Bereich $2.64^\circ \leq \Theta \leq 27.53^\circ$, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 89.2\%$, 7930 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0500$, 4323 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 433 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{obs}} = 0.0619$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.1320$, $R1_{\text{all}} = 0.1402$, $wR^2_{\text{all}} = 0.1658$, GOF = 1.014, max./min. Restelektronendichte: 0.813/−0.715 e Å⁻³.

Eingegangen am 30. Oktober 2006,
veränderte Fassung am 7. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 30. Januar 2007

Stichwörter: π -Wechselwirkungen · Calcium · Grignard-Reagentien · Metallierungen · Schlenk-Gleichgewicht

[1] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2. Aufl., Weinheim, VCH, 1992; b) *Grignard Reagents New Developments* (Hrsg.: H. G. Richey), Chichester, Wiley, 2000.

- [2] D. Seyferth, *Organometallics* **2006**, 25, 2–24; siehe auch R. A. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1472–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1448–1454.
- [3] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görsls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, 25, 3496–3500.
- [4] R. Fischer, H. Görsls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1159–1161.
- [5] C. Ruspic, S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 5506–5508.
- [6] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görsls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 624–627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 609–612.
- [7] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6021–6025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5871–5875.
- [8] P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1991**, 10, 3826–3837.
- [9] a) K. Mochida, H. Ogawa, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 131–135; b) K. Mochida, Y. Hiraga, H. Takeuchi, H. Ogawa, *Organometallics* **1987**, 6, 2293–2297; c) J. P. Dunne, M. Tacke, C. Selinka, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1416–1425.
- [10] Um die Lösungsmittelabhängigkeit des Schlenk-Gleichgewichtes zu studieren, wurde $[(\text{Et}_2\text{O})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ in Diethylether hergestellt. Nach dem Kühlen dieser Lösung schied sich $[(\text{Et}_2\text{O})_4\text{CaI}_2]$ ab, und Ph_3Ca blieb in Lösung. Es bildete sich allerdings durch Etherspaltungsreaktionen $[(\text{Et}_2\text{O})_4\text{Ca}(\text{Ph})_2\text{I}_2]_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_4\text{CaO}$ mit einer sauerstoffzentrierten quadratischen Ca_5 -Pyramide.
- [11] Theoretische Methoden: Alle Kohn-Sham-DFT- (mit BP86- und B3LYP-Dichtefunktionalen) und Ab-initio-MP2-Rechnungen wurden mit dem quantenchemischen Programmpaket Turbomole (R. Ahlrichs et al., <http://www.cosmologic.de/turbomole.html>) durchgeführt. Weitere Details zur Methodik und zu den verwendeten Basissätzen siehe die Hintergrundinformationen. Für die Berechnung der Partialladungen wendeten wir die Löwdin-Methode an. Siehe auch: a) A. E. Clark, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7382–7392; b) C. Herrmann, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 34102.
- [12] a) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010–5015; b) S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, 20, 1044–1046; c) V. Knapp, G. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 183–186; d) S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, 21, 2268–2274; e) F. Feil, C. Müller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 56–63; f) S. Harder, S. Müller, E. Hübnér, *Organometallics* **2004**, 23, 178–183.
- [13] a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217–295; b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1–17; c) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345–1362; d) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036; e) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 41–77; f) P. Jutzi, N. Burford in *Metallocenes, Bd. 1* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Kap. 1, S. 3–54; g) M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 117–170; h) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969–990; i) P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 342–353; j) T. P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, 21, 2559–2571.
- [14] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3401–3408.
- [15] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 112–119.
- [16] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 46–56; b) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Nöth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, 21, 4335–4341; c) G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, 21, 5115–5121; d) J. Wang, S. Li, C. Zheng, J. A. Maguire, W. Kaim, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1220–1223; e) K. W. Klink-

- hammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417–3424.
- [17] M. N. Bochkarev, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2089–2117.
- [18] a) A. Gapeev, R. C. Dunbar, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4084–4088; b) J. T. Xiao, L. Z. Wei, M. Cui, M. L. Xiao, D. G. Jian, I. Silman, J. L. Sussman, L. J. Hua, Y. J. Ru, K. X. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 113–122; c) Y.-H. Cheng, L. Liu, Y. Fu, R. Chen, X.-S. Li, Q.-X. Guo, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11215–11220; d) S. Petrie, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *227*, 33–46; e) W. Zhu, X. Tan, J. Shen, X. Luo, F. Cheng, P. C. Mok, R. Ji, K. Chen, H. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2296–2303; f) S. Tsuzuki, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10414–10418.
- [19] C. Banzatti, N. Carfagna, R. Comisso, F. Heidemperger, L. Pegassi, R. Melloni, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1466–1471.
- [20] COLLECT, Data Collection Software, Nonius B.V., Niederlande, **1998**.
- [21] „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, Macromolecular Crystallography, Part A“: Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology*, Vol. 276 (Hrsg.: C. W. Carter, R. M. Sweet), Academic Press, London, **1997**, S. 307–326.
- [22] SORTAV, R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [23] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [25] CCDC-624777 (**1**) und -624778 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.