

# Arylcalcium-Verbindungen: Synthesen, Strukturen, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten

Matthias Westerhausen,\* Martin Gärtner, Reinald Fischer und Jens Langer

## Stichwörter:

Calcium · Direktsynthese · Grignard-Reagentien · Organocalciumchemie · Synthesemethoden

**Die Organocalciumchemie steht noch immer am Anfang ihrer Entwicklung. Die Direktsynthese aus Iodarenen und aktiviertem Calciumpulver eröffnet einen einfachen Zugang zu Arylcalciumiodiden in guten Ausbeuten. Der Einfluss des Substitutionsmusters der Phenylgruppe, des Halogens und des Lösungsmittels wird diskutiert. Die Arylcalciumhalogenide zeigen ein Schlenk-Gleichgewicht, das die Isolierung von Diarylcalciumderivaten ermöglicht. Wegen der hohen Reaktivität der Arylcalciumhalogenide müssen während der Herstellung und Handhabung tiefe Temperaturen aufrechterhalten werden. Eine geringere Reaktivität und höhere Beständigkeit können durch sterisches Abschirmen des Calciumatoms erreicht werden, z. B. durch Erhöhung der Koordinationszahl des Metallzentrums oder Substitution des Iodidions durch sperrige Gruppen.**

## 1. Historischer Abriss

Die Wurzeln der organischen Chemie der Alkalimetalle reichen bis in das Jahr 1847 zurück, als Frankland Kalium mit Iodethan umsetzte.<sup>[1]</sup> Heute ist eine Vielzahl an Molekülstrukturen von Organoalkalimetall-Verbindungen bekannt.<sup>[2]</sup> Die Synthese der Organomagnesium-Verbindungen durch Grignard, der dafür 1912 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, führte zu einer stürmischen Entwicklung der metallorganischen Chemie nicht nur der Hauptgruppenelemente, sondern auch der Übergangsmetalle.<sup>[3]</sup> Diese metallorganischen Verbindungen, besonders jene von Lithium und Magnesium, gewannen enorme Bedeutung als Basen und Nucleophile sowie als Alkyl- und Aryltransferreagentien. Die organische Chemie der schwereren Erdalkalimetalle fand hingegen wesentlich weniger Interesse. Dennoch wurden Versuche zur Herstellung und Isolierung von Organocalcium-Verbindungen unternommen, die von Gowenlock und Lindsell<sup>[4]</sup> zusammengefasst wurden. Auf der Grundlage dieser frühen Versuche erwarteten Eisch und King<sup>[5]</sup> bereits vor 25

Jahren, dass Organocalcium-Verbindungen deutlich an Bedeutung gewinnen würden. Zerger und Stucky publizierten 1974 die Molekülstruktur des polymeren Calcocens.<sup>[6]</sup> Nach diesem Erfolg erfüllten sich die Erwartungen von Eisch und King nur in Bezug auf die Calcocenchemie,<sup>[7]</sup> Beispiele für

Derivate mit Ca-C- $\sigma$ -Bindungen wurden hingegen nur wenige gefunden.<sup>[8]</sup>

Die Isolierung und Charakterisierung von  $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{diox})_2\}]$  (diox = 1,4-Dioxan) durch Lappert und Mitarbeiter<sup>[9]</sup> [ $d(\text{Ca}-\text{C}) = 248.3(5) \text{ pm}$ ] regte weitere Versuche zur Herstellung solcher Verbindungen an. Ein gewinkeltes C-Ca-C-Fragment mit einem Bindungswinkel von  $149.7(6)^\circ$  wurde bei dem lösungsmittelfreien  $[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$  [ $d(\text{Ca}-\text{C}) = 245.9(9) \text{ pm}$ ] beobachtet.<sup>[10]</sup> Die Stabilisierung der Alkylcalcium-Derivate durch Trialkylsilyl-Substitution des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms gewährleistet die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und Abschirmung der reaktiven Ca-C-Bindungen. Auch Phenylsubstitution stabilisiert diese Verbindungen, wobei Benzylcalcium-Verbindungen gebildet werden, in denen die Benzylanionen oft side-on an das Calciumzentrum koordinieren.<sup>[11,12]</sup>

Bereits vor 100 Jahren beschrieb Beckmann die Synthese des ersten Arylcalcium-Derivates,  $\text{PhCaI}$ , in Diethylether.<sup>[13]</sup> Anschließend erschienen mehrere Publikationen über Phenylcalciumhalogenide und Diphenylcalcium. Diese Verbindungen blieben jedoch weitestgehend uncharakterisiert – ihre Bildung wurde aus Derivatisierungsreaktionen mit Ketonen, Aldehyden, Estern, Alkenen und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung hergeleitet.<sup>[4]</sup> Der Einbau des Arylfragments in einen Kronenether wie im Fall von 2-(Phenylcalcio)-1,3-xylylen-[18]krone-5 vergrößerte die thermische Bestän-

[\*] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)  
Fax: (+49) 3641-948-102  
E-Mail: m.we@uni-jena.de

digkeit, allerdings wurde diese Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit ebenfalls nur durch Derivatisierung charakterisiert.<sup>[14]</sup> Die Cokondensation von Calcium mit Benzol oder Alkylbenzolen führte zu den Insertionsprodukten, den Arylcalciumhydriden.<sup>[15]</sup> Es wurden jedoch weder NMR-Daten noch Strukturparameter bestimmt. Die erste Molekülstruktur eines heteroleptischen Organocalciumhydrids wurde 2006 von Harder et al. veröffentlicht.<sup>[16]</sup>

Erst vor kurzem wurden Versuche zur Synthese von Arylcalcium-Verbindungen mithilfe der Metathesereaktion aus  $\text{CaI}_2$  und 2,6-Dimethoxyphenylkalium<sup>[17]</sup> sowie durch Insertion von aktiviertem Calcium in eine C-I-Bindung von

Iodobenzol<sup>[18]</sup> durchgeführt. Sie ergaben die vierkernigen Käfigverbindungen mit den Formeln  $[\text{Ca}_4\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6\text{O}]$  [ $d(\text{Ca}-\text{C})$ -Mittelwert = 275 pm] bzw.  $[\{\text{CaI}(\text{Ph})(\text{thf})_2\}_3\cdot\text{CaO}(\text{thf})]$  [ $d(\text{Ca}-\text{C})$ -Mittelwert = 259 pm] mit verbrückenden Arylgruppen und zentralen, sauerstoffzentrierten  $\text{Ca}_4$ -Tetraedern. Niemeyer und Mitarbeiter<sup>[19]</sup> führten eine Transmetallierung mit einer Quecksilber-Verbindung durch und isolierten ein sterisch geschütztes Pentafluorphenylcalciumtriazenid [ $d(\text{Ca}-\text{C}) = 249.9(11)$  pm]. Die hier genannten Komplexe sind die ersten Beispiele strukturell charakterisierter Arylcalcium-Verbindungen mit Ca-C- $\sigma$ -Bindungen.

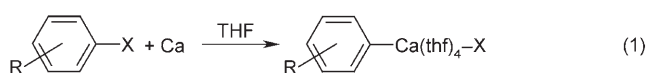
## 2. Besondere Anforderungen der organischen Calciumchemie

Calciummetall ist weniger reaktiv als die Alkalimetalle und Magnesium, was die Direktsynthese der Arylcalciumhalogenide erschwert und eine Aktivierung des Metalls vor dessen Einsatz notwendig macht. Die vielfältigen Möglichkeiten zur Aktivierung der schweren Erdalkalimetalle wurden bereits vor einiger Zeit zusammengefasst.<sup>[20]</sup> Beispiele sind die Reinigung durch Destillation,<sup>[21]</sup> die Aktivierung der Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak oder ammoniakgesättigten Lösungen,<sup>[22]</sup> die Aktivierung über einen Anthracen-Calcium-Komplex (Bogdanovic-Methode),<sup>[23]</sup> die Reduktion von  $\text{CaI}_2$  mit Kalium (Rieke-Verfahren)<sup>[24]</sup> und die Cokondensation von Calcium und Substrat auf einer gekühlten Oberfläche.<sup>[9,25]</sup>

Im Gegensatz zu den schweren Erdalkalimetallen selbst sind ihre Verbindungen hoch reaktiv und gehen oft Ether-spaltungen ein.<sup>[26,27]</sup> Zur Vermeidung dieser Zersetzungsreaktionen sind sowohl die Abschirmung der reaktiven Ca-C-Bindung als auch die Handhabung der Organocalcium-Verbindungen bei tiefen Temperaturen vorteilhaft. Eine weitere Hürde ist, dass die organischen Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle ionisch und damit in gängigen organischen Lösungsmitteln oft schwerlöslich sind. Für eine bessere Löslichkeit sollten die Calciumzentren durch sperrige Substituenten und neutrale Coliganden wie Ether abgeschirmt sein.

## 3. Synthese von Arylcalcium-Verbindungen

Für die Direktsynthese (Insertion von Calcium in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung) nach Gleichung (1) muss das Calciummetall aktiviert werden. Das Erdalkalimetall wird in



flüssigem Ammoniak gelöst und danach der gesamte Ammoniak sofort abdestilliert, um eine Amidbildung zu vermeiden. Im Kolben bleibt hochreaktives, pyrophores Calciumpulver zurück,<sup>[28]</sup> das mit Iodobenzol und substituierten Iodarenen ( $\text{X} = \text{I}$ ) bei tiefen Temperaturen zu Arylcalciumiodid umgesetzt wird.<sup>[28,29]</sup>



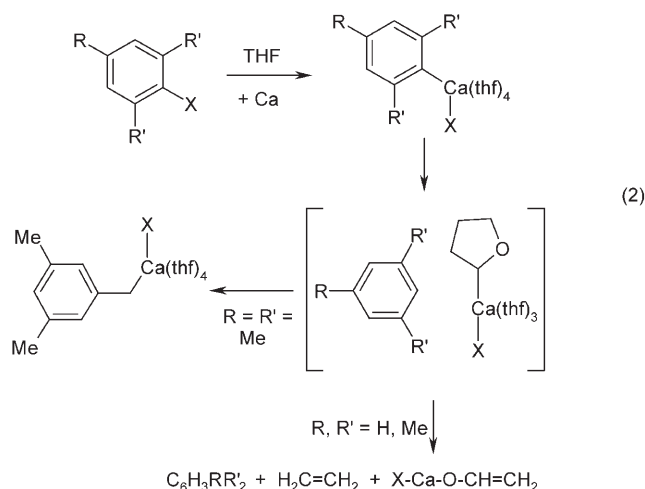
Matthias Westerhausen (vorne rechts), 1959 in Nordhorn/Deutschland geboren, erhielt sein Diplom 1983 an der Philipps-Universität Marburg und promovierte 1987 an der Universität Stuttgart bei Prof. Gerd Becker. Danach war er Postdoktorand bei Prof. Robert T. Paine an der University of New Mexico in Albuquerque. Er habilitierte 1994 in Stuttgart und erhielt 1995 seine *venia legendi* für Anorganische Chemie. 1996 wurde er Professor an der Ludwig-Maximilians-Universität München, die er von 2001 bis 2004 auch als Prorektor vertrat. Seit 2004 arbeitet er an der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Martin Gärtner (hinten links), 1980 in Blankenburg/Harz geboren, studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und erhielt sein Diplom 2005 unter der Anleitung von Prof. Dirk Walther. Er erforscht die Chemie der Arylcalciumhalogenide als Metallierungs- und Metathesereagentien.

Reinald Fischer (vorne links), 1954 in Weida/Thüringen geboren, erhielt sein Diplom 1976 an der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Danach arbeitete er bei Ankerwerk Rudolstadt an der Synthese von Wirkstoffen auf Steroidbasis. 1979 kehrte er an die Friedrich-Schiller-Universität zurück, wo er 1984 bei Prof. Egon Uhlig über Redoxreaktionen organischer Carbonylverbindungen an Nickel(0)- und Zirkonium-Verbindungen promovierte. In den folgenden Jahren befasste er sich mit der Aktivierung von  $\text{CO}_2$  an organischen Nickel- und Zirkonium-Verbindungen. Seit zwei Jahren untersucht er die Chemie der schweren Grignard-Reagentien.

Jens Langer (hinten rechts), 1977 in Sonneberg/Thüringen geboren, studierte bis 2002 an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Chemie und promovierte 2005 unter der Anleitung von Prof. Dirk Walther. Während dieser Zeit untersuchte er, inwieweit sich Nickelacyklen für die katalytische Aktivierung kleiner Moleküle wie Kohlendioxid eignen. Derzeit untersucht er die Reaktivität heterodinuclearer metallorganischer Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle.

Bereits oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  werden Etherspaltungen beobachtet. Die  $\alpha$ -Deprotonierung von THF stellt nach Gleichung (2) den ersten Reaktionsschritt dar. Falls Methyl-

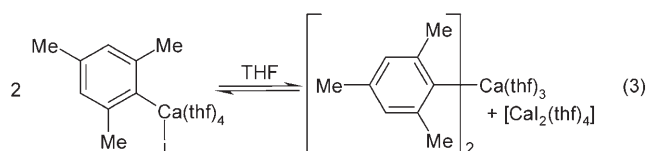


gruppen in *ortho*-Stellung am Arylrest gebunden sind, lässt sich ein zweiter Reaktionsweg beobachten; die Deprotonierung dieser Methylgruppen führt zur Bildung von gelben Benzylcalcium-Verbindungen.<sup>[29]</sup>

Um die Bandbreite der Direktsynthese von Arylcalcium-Verbindungen zu untersuchen, wurden die Substituenten sowie das Halogenatom der Halogenarene variiert. Die Ausbeuten der Direktsynthese nach Gleichung (1) hängen stark vom Halogenatom ab: Die Iodarene reagieren bereitwillig mit Calciumpulver, während die Ausbeuten bei den Bromarenen niedrig sind und Chlorarene kaum noch mit Calciumpulver reagieren. In *para*-Position werden viele Gruppen toleriert (z.B. Halogen-, Alkyl-, Methoxy- und Dimethylaminoreste), während Halogenatome in *ortho*-Positionen zur Zersetzung führen und keine 2-Halogenarylcalciumiodide isoliert werden können.<sup>[30]</sup> Es ist bemerkenswert, dass Brombenzol mit Calciumpulver reagiert, während aus der Reaktion von Calcium mit Brompentafluorbenzol keine Arylcalciumbromide isoliert werden können, obwohl eine heteroleptische Pentafluorphenylcalcium-Verbindung über Transmetallierung der entsprechenden Quecksilber-Verbindung  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  zugänglich ist.<sup>[19]</sup> Die Reaktion von 1,4-Diiodbenzol mit Calcium führt auch bei einem Metallüberschuss nur zur Bildung des Monoinsertionsproduktes 4-Iodphenylcalciumiodid.

Die chemischen Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen bei  $\delta = 182$ – $190$  ppm.<sup>[30]</sup> Eine Hochfeldverschiebung wird beobachtet, wenn Methoxy- oder Dimethylaminogruppen in *ortho*- oder *para*-Position gebunden sind.

Markies et al.<sup>[14]</sup> stellten Diphenylcalcium bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mithilfe der Direktsynthese aus Iodbenzol und Calcium her und schlugen vor, dass diese Verbindung nach einem Schlenk-Gleichgewicht ähnlich dem in Gleichung (3) entsteht. Die NMR-Spektren von 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid (Mesitylcalciumiodid) zeigen zwei Signalsätze, die auf die Ein-



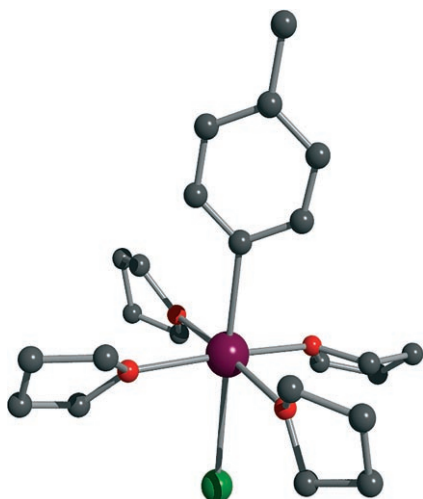
stellung eines Schlenk-Gleichgewichts schließen lassen und von Dimesitylcalcium sowie der schweren Grignard-Verbindung herrühren. Das Kühlen dieser THF-Lösungen des Arylcalciumiodids auf  $-50^{\circ}\text{C}$  führt zur Abscheidung des Tetrakis(thf)-Adduktes von Arylcalciumiodid. Beim weiteren Kühlen auf ungefähr  $-70^{\circ}\text{C}$  kristallisiert  $[\text{CaI}_2(\text{thf})_4]$  aus. Nach dem Entfernen der iodidhaltigen Verbindungen und dem Einengen der Reaktionslösung bis zur Bildung einer honigähnlichen Mutterlauge scheiden sich bei  $-90^{\circ}\text{C}$  Kristalle von Dimesityltris(tetrahydrofuran)calcium ab.<sup>[31]</sup>

Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Diethylether ändert die relativen Löslichkeiten der am Schlenk-Gleichgewicht beteiligten Verbindungen. Beim Kühlen dieser Etherlösungen fällt zuerst  $[\text{Ca}(\text{Et}_2\text{O})_4\text{I}_2]$  aus, und die Lösung enthält vorwiegend Diarylcalcium. Die Löslichkeit von Diarylcalcium ist jedoch sogar bei sehr niedrigen Temperaturen wie  $-90^{\circ}\text{C}$  sehr hoch. Diese Diarylcalcium-Verbindungen sind viel reaktiver als die schweren Grignard-Reagentien, und folglich werden beispielsweise für  $[\text{CaMes}_2(\text{thf})_3]$  Etherspaltungen bereits oberhalb von  $-55^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Die Handhabung dieser Reaktionslösungen oberhalb der Zersetzungstemperaturen führte zur Bildung und Abscheidung von sauerstoffzentrierten Verbindungen wie z.B.  $[\{\text{CaI}(\text{Ph})(\text{thf})_2\}_3\text{CaO}(\text{thf})]$ <sup>[18]</sup> und  $[\{\text{Ca}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ph}_2\}_4\text{CaO}(\text{Et}_2\text{O})]$ . Der zweite Komplex enthält eine sauerstoffzentrierte quadratische  $\{\text{Ca}_5\text{O}\}$ -Pyramide. Alle Ca...Ca-Kanten sind durch Phenylgruppen überbrückt, und die Etherliganden sind terminal an die Calciumatome gebunden.

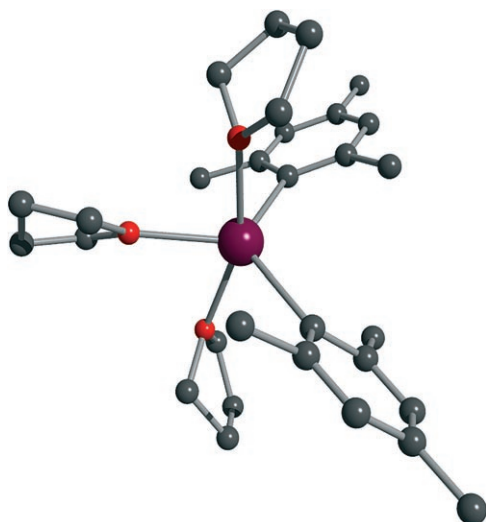
#### 4. Strukturen der Arylcalcium-Verbindungen

Die Arylcalciumiodide kristallisieren als Tetrakis(thf)-Addukte. Als Beispiel ist in Abbildung 1 die Molekülstruktur von Tolylcalciumiodid dargestellt. In allen Arylcalciumhalogeniden weisen die Anionen eine *trans*-Anordnung auf. Die Ca-C-Bindungslängen hängen von der Koordinationszahl des Erdalkalimetallzentrums ab: Für sechsfach koordiniertes Calcium wird ein Wert von 257 pm beobachtet, der Ca-C-Abstand des siebenfach koordinierten Metallatoms liegt bei 262 pm.<sup>[28,29]</sup> Eine weitere charakteristische Eigenschaft dieser Moleküle ist der spitze C-C-C-Bindungswinkel am *ipso*-Kohlenstoffatom. Diese Beobachtung kann durch die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar am *ipso*-Kohlenstoffatom (das die negative Ladung trägt) und den benachbarten C-C-Bindungen erklärt werden. Diese Erklärung trägt auch der heteropolaren Natur der Ca-C-Bindung Rechnung.

In Abbildung 2 ist die Molekülstruktur von  $[\text{CaMes}_2(\text{thf})_3]$  (Mes = Mesityl) dargestellt, der ersten strukturell charakterisierten Diarylcalcium-Verbindung. Das Calciumzentrum befindet sich in einer trigonal-bipyramidalen Um-



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $[\text{Ca}(\text{thf})_4(\text{tol})]$  (tol = Toly). Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt, und die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. In allen Abbildungen wird derselbe Farbcode verwendet: C schwarz, Ca violett, Cu braun, I grün, N blau, O rot, Si grau.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von  $[\text{CaMes}_2(\text{thf})_3]$ . Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt, und die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

gebung mit den Mesitylgruppen in der äquatorialen Ebene. Die axiale Ca-O-Bindung [ $d(\text{Ca}-\text{O}) = 241.1(2) \text{ pm}$ ] ist 4.4 pm länger als die äquatoriale.<sup>[31]</sup> Wegen der kleineren Koordina-

tionszahl des Calciumzentrums hat diese Verbindung relativ kurze Ca-C-Bindungen von 252.0(3) pm. Der Arylsubstituent hat einen spitzen C-C-C-Bindungswinkel von 113.7(3)° am *ipso*-Kohlenstoffatom.

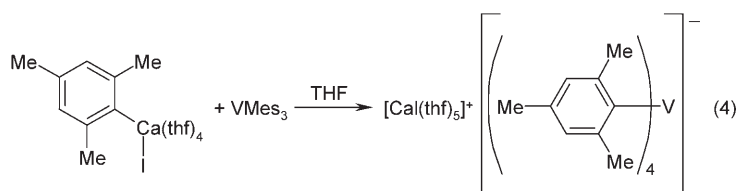
## 5. Reaktivitätsstudien

Erste Untersuchungen zur Reaktivität der Arylcalciumiodide lassen ein breites Anwendungsspektrum erwarten. Die Übertragung des Arylrestes auf ein anderes Metall ergab die lösungsmittelgetrennten Ionen  $[\text{Ca}(\text{thf})_5]^+ [\text{VMes}_4]^-$  entsprechend Gleichung (4). Das Vanadium(III)-Zentrum des Anions befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung mit zwei kleinen (97.8°) und vier großen C-V-C-Bindungswinkeln (115.6°). Das Calciumatom des Kations ist verzerrt oktaedrisch koordiniert.<sup>[32]</sup>

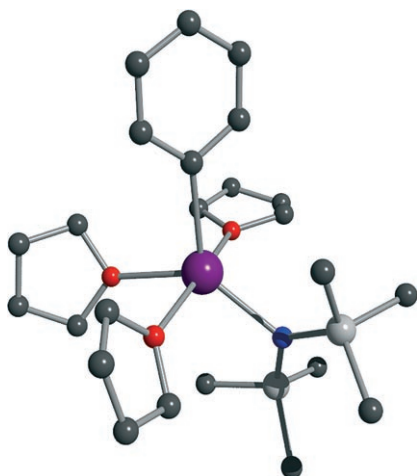
Für eine höhere Beständigkeit der Arylcalciumhalogenide wurde das Calciumatom effektiver abgeschirmt und die Koordinationszahl erhöht, indem THF-Liganden durch 1,2-Dimethoxyethan(DME)-Moleküle substituiert wurden. Umkristallisation von  $[\text{CaI}(\text{Ph})(\text{thf})_4]$  aus DME führte zur Bildung von  $[\text{Ca}(\text{dme})_2\text{I}(\text{Ph})(\text{thf})]$  mit einem Erdalkalimetallatom der Koordinationszahl sieben. In Lösungen dieses Komplexes wurden Etherspaltungen erst bei Temperaturen oberhalb von 0°C beobachtet.<sup>[28]</sup>

Ein weiteres Konzept zur Stabilisierung von Ca-C-Bindungen neben der Erhöhung der Koordinationszahl des Metallatoms ist die Substitution des Iodids durch ein sperriges Anion. Die Unlöslichkeit von KI in Etherlösungen wird oft genutzt, um Organocalcium-Verbindungen herzustellen; Beispiele sind die Synthesen von  $[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ <sup>[10]</sup> und  $[\text{Ca}_4\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6\text{O}]$ .<sup>[17]</sup> Deswegen versuchten wir, das Halogenidion mithilfe der Metathesereaktion von Phenylcalciumiodid mit Kaliumsalzen KX in THF bei 0°C zu ersetzen.<sup>[33]</sup> Für die Reaktionen mit  $\text{X} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{PPh}_2$  wurden die heteroleptischen Komplexe  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Ph})(\text{thf})_3]$  [ $d(\text{Ca}-\text{C}) = 253.4(3) \text{ pm}$ ] und  $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{PPh}_2)(\text{thf})_4]$  [ $d(\text{Ca}-\text{C}) = 252.9(5) \text{ pm}$ ] in Ausbeuten von mehr als 70 % erhalten. Die Metathesereaktionen der Kaliumsalze mit  $\text{X} = \text{C}_5\text{H}_5$  und  $\text{OC}_6\text{H}_2-2,6-t\text{Bu}_2-4\text{-Me}$  führten hingegen je nach Lösungsmittel (THF oder DME) zu den homoleptischen Calcocenen  $[\text{CaCp}_2(\text{thf})_2]$  und  $[\text{CaCp}_2(\text{dme})]$  sowie zu dem bereits bekannten<sup>[34]</sup> Komplex  $[\text{Ca}(\text{thf})_3(\text{OC}_6\text{H}_2-2,6-t\text{Bu}_2-4\text{-Me})_2]$ .

Die Molekülstruktur von  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Ph})(\text{thf})_3]$  ist in Abbildung 3 dargestellt. Das Calciumatom befindet sich in einer quasi-oktaedrischen Umgebung, allerdings besetzt die sperrige Bis(trimethylsilyl)amidogruppe zwei Koordinationsstellen und führt so zu einem Calciumzentrum der Koor-



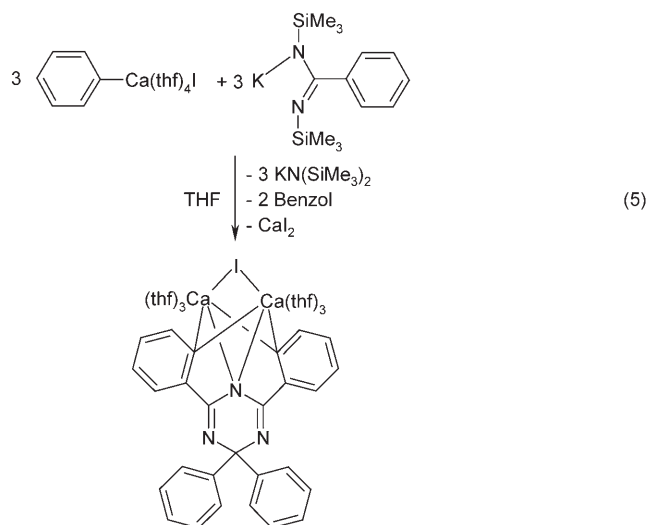




**Abbildung 3.** Molekülstruktur von  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Ph})(\text{thf})_3]$ . Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt, und die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

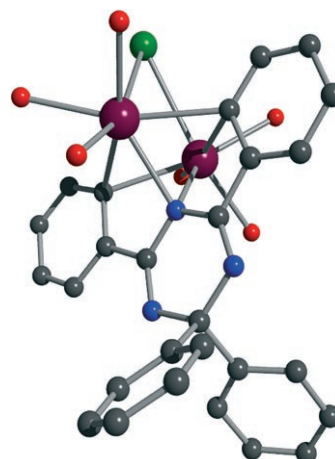
dinationszahl fünf. Die Ca-N-Bindung von  $234.7(2) \text{ pm}^{[33]}$  ist wegen der größeren Koordinationszahl etwas länger als jene von  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  [ $d(\text{Ca-N}) = 229.4(3)$  und  $230.9(3) \text{ pm}^{[35]}$ ] und  $[\text{Ca}(\text{dme})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  [ $d(\text{Ca-N}) = 227.1(3) \text{ pm}^{[36]}$ ].

Die Reaktion von  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  mit Benzonitril in THF ergibt Bis[ $N,N'$ -bis(trimethylsilyl)benzamidinato]bis-(thf)calcium.<sup>[37]</sup> Die Umsetzung von  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Ph})(\text{thf})_3]$  mit Benzonitril führt hingegen zur Polymerisation des Nitrils, und es lassen sich weder eine signifikante Benzamidinatbildung (Reaktion von PhCN mit dem Amidliganden) noch die Bildung einer  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Ca}$ -Einheit (Insertion von PhCN in die Ca-C-Bindung) beobachten. Unerwarteterweise führt auch die Metathesereaktion von  $[\text{CaI}(\text{Ph})(\text{thf})_4]$  mit Kalium- $N,N'$ -bis(trimethylsilyl)benzamidinat entsprechend Gleichung (5) nicht zu einem Benzamidinat.<sup>[33]</sup> Vielmehr resultiert eine Verbindung, deren Entstehung durch eine langsame Freisetzung von Benzonitril aus dem  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)benzamidinatanion erklärt werden kann, das durch den Calciumkomplex trimerisiert wird und ein weiteres



Äquivalent Phenylcalciumiodid addiert. Nach der *ortho*-Metallierung bildet sich der zweikernige Calciumkomplex  $[\{\text{Ca}(\text{thf})_3\}_2(\mu\text{-I})\{\mu,\mu\text{-}[4,4\text{-Ph}_2\text{-2,6-(C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{C}_3]\}]$  in einer Ausbeute von etwa 20%. Die deprotonierten Phenylgruppen bilden Brücken zwischen zwei Calciumatomen. Die Verbindungen, die in der Reaktionslösung verbleiben, gehen Liganden-Austauschreaktionen ein, und KI scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  ab. Eine Trimerisierung von Benzonitril wurde bereits früher mit Phenylnatrium beobachtet,<sup>[38]</sup> allerdings scheint die sich anschließende *ortho*-Metallierung für die Organocalciumchemie wegen der erhöhten Reaktivität charakteristisch zu sein.

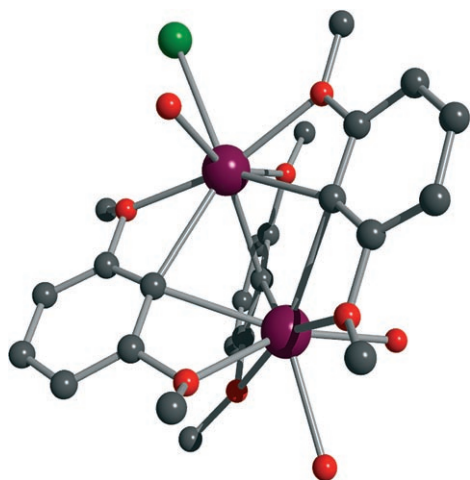
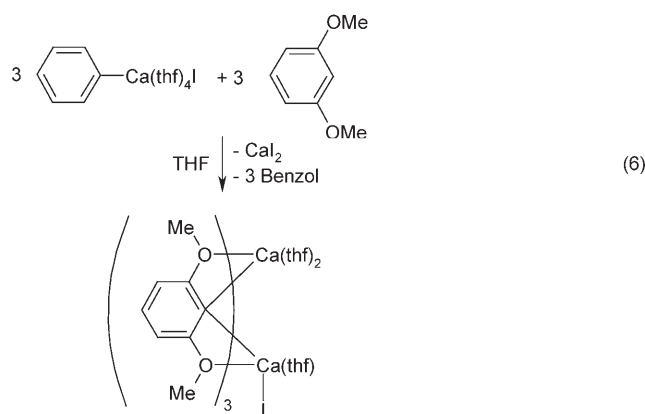
Die Molekülstruktur dieses Produktes ist in Abbildung 4 dargestellt. Die *ortho*-deprotonierten Phenylgruppen verbrücken die siebenfach koordinierten Calciumatome. Wegen



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von  $[\{\text{Ca}(\text{thf})_3\}_2(\mu\text{-I})\{\mu,\mu\text{-}[4,4\text{-Ph}_2\text{-2,6-(C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{C}_3]\}]$ . Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Sämtliche H-Atome und die Kohlenstoffatome der THF-Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

der sterischen Spannung und der relativ großen Koordinationszahl der Calciumatome beobachtet man lange Ca-C- und Ca-N-Bindungen [ $d(\text{Ca-C}) = 265.7(7)$  und  $269.4(7) \text{ pm}$ ;  $d(\text{Ca-N}) = 250.2(8)$  und  $251.2(8) \text{ pm}^{[33]}$ ].

Die Metallierungsstärke von  $[\text{CaI}(\text{Ph})(\text{thf})_4]$  zeigt sich auch bei der Reaktion mit 1,3-Dimethoxybenzol entsprechend Gleichung (6).<sup>[31]</sup> Die Reaktion von  $\text{KC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OMe)}_2$  mit  $\text{CaI}_2$  führt zur Bildung der sauerstoffzentrierten  $\text{Ca}_4$ -Käfigverbindung  $[\text{Ca}_4\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6\text{O}]$ ,<sup>[17]</sup> und die Direkt-synthese aus aktiviertem metallischem Calcium ergibt 2,6-( $\text{MeO}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{CaI}$  in einer Ausbeute von nur 56%. Das Vorhandensein der Methoxygruppen führt bei der selektiven Metallierung von 1,3-( $\text{MeO}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_4$  mit Phenylcalciumiodid in der 2-Position zur Bildung von  $[\{\text{Ca}(\text{thf})_2\}\{\text{CaI}(\text{thf})\}\{\mu,\mu,\mu\text{-}[2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3]\}$ .<sup>[31]</sup> Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Die Calciumatome befinden sich in verschiedenen Umgebungen, und ausschließlich die Phenylgruppen [ $d(\text{Ca-C}) = 261.3(6)\text{--}275.0(6) \text{ pm}$ ] wirken verbrückend, während das Iodid terminal gebunden ist. Auch die Methoxysubstituenten sind an die Erdalkalimetalle gebunden und stabilisieren die verbrückende Anordnung der



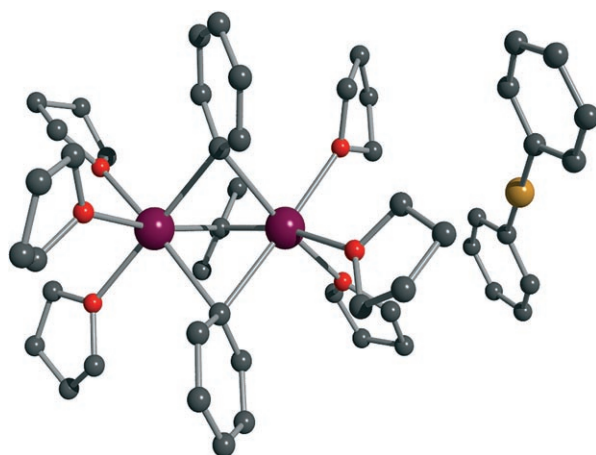
**Abbildung 5.** Molekülstruktur von  $\{[\text{Ca}(\text{thf})_2]\{[\text{Ca}(\text{thf})]\{[\mu, \mu, \mu\text{-}2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{]}\}_3\}\}$ . Die gezeigten Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Sämtliche H-Atome und die Kohlenstoffatome der THF-Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Phenylreste. Auf diese Weise wird eine große Koordinationszahl von acht für die Calciumatome verwirklicht.

## 6. Ausblick

Die Organocalciumchemie steht noch immer am Anfang; einen Zugang zu dieser Chemie eröffnet allerdings die Tatsache, dass sich Arylcalciumiodide mittlerweile in guten Ausbeuten und großem Maßstab synthetisieren lassen.<sup>[28–30]</sup> Allerdings müssen tiefe Temperaturen aufrechterhalten werden, um Zersetzung über eine Etherspaltung zu vermeiden. Hohe Ausbeuten konnten nur für die Arylcalciumiodide erzielt werden; die entsprechenden Bromide wurden in niedrigeren Ausbeuten erhalten, und Arylcalciumchloride ließen sich mit dieser Synthesemethode nicht in nennenswerter Menge herstellen. Auch sind noch nicht alle Probleme gelöst, die die Synthese der Alkylcalciumhalogenide mithilfe der Direktsynthese von aktiviertem Calcium mit Alkylhalogeni-

den mit sich bringt – so bestehen die Hauptreaktionen aus Wurtz-Kupplungen und der Bildung von  $\text{CaX}_2$ . Andere Synthesemethoden wie die Metathese,<sup>[10]</sup> die Cokondensation<sup>[9]</sup> oder eine Transmetallierung<sup>[39]</sup> könnten sich als vorteilhafter erweisen. Calcium reagiert bereitwillig mit Dialkylzink zu den Trialkylzinkaten des Typs  $[\text{Ca}(\text{ZnR}_3)_2]$ .<sup>[40]</sup> Eine thermische Freisetzung von Dialkylcalcium aus diesen Zinkaten ist nicht möglich. Die Transmetallierung von Phenylkupfer führt zur Bildung der lösungsmittelgetrennten Ionen  $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_3\text{Ca}(\text{thf})_3]^+ [\text{Ph-Cu-Ph}]^-$  mit sechsfach koordinierten Calciumatomen [ $d(\text{Ca-C}) = 260.5(3)\text{--}262.5(2) \text{ pm}$ ].<sup>[41]</sup> Ihre ionische Natur macht diese Verbindung, die in Abbildung 6 dargestellt ist, unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln.



**Abbildung 6.** Molekülstruktur der lösungsmittelgetrennten Ionen  $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_3\text{Ca}(\text{thf})_3]^+ [\text{Ph-Cu-Ph}]^-$ . Die Nicht-Wasserstoffatome sind mit willkürlichen Radien dargestellt, und die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Eine Übertragung der Synthesestrategien auf die Herstellung der entsprechenden Arylstrontium- und Arylbarium-Verbindungen ist Erfolg versprechend. Diese schweren Erdalkalimetalle bilden allerdings in flüssigem Ammoniak die Erdalkalimetalldiamide  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  wesentlich leichter und schneller als Calcium.<sup>[42]</sup> Aus diesem Grund ist die Gefahr größer, dass die organischen Verbindungen von Strontium und Barium Stickstoffanionen enthalten und sich stickstoffzentrierte Käfige bilden. Die Arylstrontium- und Arylbarium-Verbindungen sind etwas reaktiver als die Calciumderivate, weswegen bevorzugt sauerstoffzentrierte Käfige wie in  $[\text{BaPh}_2(\text{thf})_2]_4\text{BaO}(\text{thf})$  mit verbrückenden Phenylgruppen [ $d(\text{Ba-C}) = 301(1)\text{--}328(1) \text{ pm}$ ] gefunden werden.<sup>[32]</sup> In dieser Käfigverbindung besteht das zentrale Fragment aus einer sauerstoffzentrierten quadratischen  $\text{Ba}_5$ -Pyramide. Die Kanten der basalen quadratischen Fläche sind durch Phenylreste verbrückt; außerdem sind die Dreiecksflächen mit Phenylgruppen überdacht. Dieses Bariumderivat belegt, dass hier ebenfalls ein Schlenk-Gleichgewicht auftritt. Anders als bei entsprechenden Reaktionen mit Calcium wird aus THF ein iodidfreier Käfig isoliert.

Calcium-, Strontium- und Bariumderivate bieten zwei neue Perspektiven: Zum einen reagiert das aktivierte Calci-

ummetall wegen seiner niedrigen Reaktivität sogar bei einem Metallüberschuss nur einfach mit 1,4-Diiodbenzol unter Bildung von  $[\text{Ca}(\text{IC}_6\text{H}_4)(\text{thf})_4]^{[30]}$  während 1,4-Diiodbenzol mit Magnesiumspänen<sup>[43]</sup> oder Lithiumreagentien zweifach reagieren kann.<sup>[44]</sup> Zum anderen sind die Arylcalciumhalogenide reaktiver als die Magnesiumderivate. Diese Tatsache kann für viele Anwendungsbereiche von Bedeutung sein, z.B. für Metallierungs-, Metathese- und Additionsreaktionen, die von uns momentan untersucht werden. Ein Beispiel für die erhöhte Reaktivität ist bereits für die Erdalkalimetallphosphanide beobachtet worden, die wegen der Schrägbeziehung im Periodensystem große Gemeinsamkeiten mit den Kohlenstoffanaloga aufweisen sollten.<sup>[45]</sup> Während  $\text{Mg}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  nur an eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Diphenylbutadiins addiert,<sup>[46]</sup> gehen die Derivate von Calcium, Strontium und Barium Folgeaktionen ein, und es bilden sich Phospholide (Phosphacyclopentadienide).<sup>[46,47]</sup>

Diese Arbeiten wurden finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. M. Gärtner dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Eingegangen am 13. Oktober 2006,  
veränderte Fassung am 30. November 2006  
Online veröffentlicht am 30. Januar 2007

- [1] D. Seyferth, *Organometallics* **2006**, *25*, 2–24.
- [2] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169–278.
- [3] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2. Aufl., Weinheim, VCH, **1992**; b) *Grignard Reagents New Developments* (Hrsg.: H. G. Richey), Wiley, Chichester, **2000**.
- [4] B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1977**, *1*–73.
- [5] J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1981**, S. 101.
- [6] R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 7–17.
- [7] 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. Burke, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41–77; f) P. Jutzi, N. Burford in *Metalloenes* (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) T. P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, *21*, 2559–2571.
- [8] a) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329–367; b) M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3063–3065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2975–2977; c) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761–2774.
- [9] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724–726.
- [10] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961–1962.
- [11] a) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010–5015; b) S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044–1046; c) S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, *21*, 2268–2274; d) F. Feil, C. Müller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 56–63; e) S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, *23*, 178–183.
- [12] V. Knapp, G. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 183–186.
- [13] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 904–906.
- [14] P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1991**, *10*, 3826–3837.
- [15] 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.
- [16] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478.
- [17] C. Ruspig, S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 5506–5508.
- [18] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1159–1161.
- [19] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021–6025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871–5875.
- [20] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157–210.
- [21] a) W. C. Johnson, M. F. Stubbs, A. E. Sidwell, A. Pechukas, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 318–329; b) W. J. McCreary, *J. Met.* **1958**, *10*, 615–617; c) J. Evers, A. Weiss, E. Kaldis, J. Muheim, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 83–95.
- [22] S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 517–519; Erratum: S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1060.
- [23] H. Bönemann, B. Bogdanovic, R. Brinkmann, N. Egeler, R. Benn, I. Topalovic, K. Seevogel, *Main Group Met. Chem.* **1990**, *13*, 341–362.
- [24] a) R. D. Rieke, *Science* **1989**, *246*, 1260–1264; b) T.-C. Wu, H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5045–5051; c) M. J. McCormick, K. B. Moon, S. R. Jones, T. P. Hanusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 778–779.
- [25] K. J. Klabunde, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 393–399.
- [26] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959–2964.
- [27] a) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2732–2734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2658–2660; b) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, *Organometallics* **2003**, *22*, 4933–4937.
- [28] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3496–3500.
- [29] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 624–627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 609–612.
- [30] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, im Druck.
- [31] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200604436; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200604436.
- [32] J. Langer, M. Westerhausen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, im Druck.
- [34] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1141–1143; b) K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, C. J. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5572–5579.
- [35] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 117–125.
- [36] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127–140.
- [37] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 453–459.

- [38] J. J. Ritter, R. D. Anderson, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 208–210. Siehe auch: F. W. Swamer, G. A. Reynolds, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1951**, 16, 43–46.
- [39] M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2006**, 4755–4768.
- [40] M. Westerhausen, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 735–740.
- [41] R. Fischer, M. Westerhausen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [42] a) W. Biltz, G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, 114, 241–265; b) R. Juza, H. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 278–286; c) R. Juza, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 290–300; d) N. Mammano, M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 534–535.
- [43] G. Bruhat, V. Thomas, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1926**, 183, 297–299.
- [44] M. Fossatelli, R. den Besten, H. D. Verkruijsse, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 527–528.
- [45] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Chichester, Wiley, **1998**.
- [46] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6722–6725.
- [47] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3207–3214.

# Accelerate the way you work!

## STM-data:



 **WILEY-VCH**

**AntiBase 2007**  
The Natural Compound Identifier

**IR Data Collections** Hummel Polymers /  
Organic Chemicals / Surfactants / Near IR

**MS Data Collections** Mass Spectra of Designer Drugs 2007 /  
Mass Spectra of Pharmaceuticals and Agrochemicals 2006

**Comprehensive data collections from the field of science, technology and medicine (STM). Targeted searching tools for rapid access to results.**

For more information please visit:  
**[www.stmdata.de](http://www.stmdata.de)**

Wiley-VCH, Customer Service  
Postbox 101161  
69451 Weinheim, Germany  
Tel.: (49) 6201 606-400  
Fax: (49) 6201 606-184  
e-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
[www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)