

Ein effizientes, allgemeines Verfahren zur Synthese von Halogen-freiem Diarylcalcium*

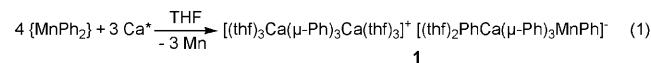
Jens Langer, Sven Krieck, Helmar Görts und Matthias Westerhausen*

Diarylcalcium-Verbindungen haben wegen ihrer problematischen Synthese und widersprüchlicher Aussagen zu ihrer Stabilität bisher kaum Beachtung gefunden. Erste Berichte über diese schweren Grignard-Verbindungen gehen auf Beckmann zurück, der 1905 die Herstellung von Phenylcalciumhalogeniden beschrieb.^[1] Zweifel an seinen Befunden äußerten später Gilman und Schulze, die zudem berichteten, dass nur sehr schlechte Ausbeuten erhalten werden konnten.^[2] Während einige Forschungsgruppen die Reaktionslösungen erhitzten, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen,^[3] empfahlen andere Gruppen eine Synthese bei tiefen Temperaturen und die sofortige weitere Umsetzung.^[4] Die Ursache für diese widersprüchlichen Berichte über die Synthese und Stabilität der Arylcalcium-Verbindungen in Etherlösungen liegt an der großen Diskrepanz zwischen der Reaktionsträgheit des Metalls und der hohen Reaktivität der metallorganischen Derivate, der Notwendigkeit zur Aktivierung des Metalls vor der Verwendung und schließlich an der Neigung zur Etherspaltung während der Direktsynthese der Arylcalciumhalogenide. Eine erneute Untersuchung der Synthese von Arylcalcium-Verbindungen führte zur Isolierung von Sauerstoff-zentrierten Arylcalcium-Käfigverbindungen,^[5–7] Calciumvinylat-Derivaten^[8] und (nach längerem Erhitzen von Phenylcalciumiodid in THF) sogar zu Arylfreiem $[(\text{CaO})_4(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-I})_2]_4$.^[8] Aus diesen Gründen muss die Direktsynthese von Arylcalciumiodiden bei tiefen Temperaturen erfolgen.^[9] Ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht führte zur Bildung von Calciumdiiodid und Diarylcalcium.^[10] Eine Isolierung (in schlechten Ausbeuten) gelang bisher jedoch nur für $[(\text{thf})_3\text{CaMes}_2]$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$), das allerdings wegen der relativ kleinen Koordinationszahl des Calciumatoms und der Tendenz zur Bildung stabilerer Benzylverbindungen äußerst reaktiv ist.^[11] Metathesereaktionen von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Aryl})\text{I}]$ mit Kaliumverbindungen ermöglichen die Substitution des Halogenids durch Phosphanide und Amide.^[7]

Für eine schnellere Entwicklung des Gebietes der Organocalcium-Verbindungen ist ein effizienter Zugang zu Halogen-freiem Diarylcalcium in guten Ausbeuten notwendig. Grundsätzlich könnte sich dieses Ziel mit zwei Synthe-

serouten erreichen lassen: Die Transmetallierung von einfach zugänglichem Diarylquecksilber ermöglicht die Herstellung von Diarylcalcium;^[12] die Umsetzung von Calcium mit anderen Arylmetall-Verbindungen ergibt jedoch oft Metallate wie $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_3\text{Ca}(\text{thf})_3]^+$ $[\text{Ph-Cu-Ph}]^-$.^[13] Eine Alternative bietet die quantitative Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts zu Diarylcalcium und Calciumdiiodid. Die Fällung der Halogenide mit 1,4-Dioxan, die bei Organo-magnesium-Verbindungen so erfolgreich angewendet wird,^[14] misslang allerdings bisher bei den schwereren Homologen.

Halogen-freies Diphenylmangan reagiert mit aktiviertem Calciumpulver gemäß Gleichung (1) glatt zum Aryl-reichen Ionenpaar $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_3\text{Ca}(\text{thf})_3]^+$ $[(\text{thf})_2\text{PhCa}(\mu\text{-Ph})_3\text{MnPh}]^-$ (**1**). Auf diesem Weg war allerdings kein vollständiger Austausch des Mangans gegen Calcium möglich. Das Komplexkation von **1** ist isostрукturell zum Kation des zuvor erwähnten Cuprates.^[13] Das Anion hat eine bemerkenswerte Struktur, weil es sowohl ein Calcium- als auch ein Manganatom enthält, die über drei Phenylbrücken miteinander verbunden sind. Beide Metallatome binden zusätzlich an einen weiteren, terminalen Phenylrest. Die Koordinationsphären der Calciumatome sind durch zusätzliche THF-Moleküle abgesättigt. In Heterodimetall-Verbindungen enthält das Kation das elektropositivere Metall und das Anion das weniger elektropositive. Hier beobachten wir den seltenen Fall eines Heterodimetall-Manganatanions, das neben dem Übergangsmetall auch das elektropositive Calcium enthält.



Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Komplexanions von **1** sind in Abbildung 1 dargestellt. Die verbrückenden Phenylgruppen des Anions haben eine mittlere Ca-C-Bindungslänge von 282.3 pm, während der entsprechende Ca-C-Abstand des Kations (260.6 pm) sehr viel kleiner ist. Die langen Ca-(μ -C)-Bindungen des Anions ermöglichen eine kurze Bindung zwischen Ca1 und der terminal gebundenen Phenylgruppe (Ca1-C25 248.6(5) pm; 13.6 % kleiner als die Ca1-(μ -C)-Werte). Die terminale Mn1-C1-Bindung ist um 4.1 % kürzer als die Mn1-(μ -C)-Bindungen. Wie erwartet befindet sich das Mn^{II}-Atom in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung und liegt im High-Spin-Zustand vor.

Für einen einfachen Zugang zu Halogen-freien Diarylcalcium-Verbindungen musste eine andere Synthesestrategie entwickelt werden. Kommerziell verfügbares KOtBu wird in

* Dr. J. Langer, S. Krieck, Dr. H. Görts, Prof. Dr. M. Westerhausen
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

** Dieses Projekt wurde großzügig von der DFG gefördert. Wir danken auch dem FCI für Unterstützung. S.K. dankt dem Verband der Chemischen Industrie (VCI/FCI) für ein Chemiefonds-Stipendium.

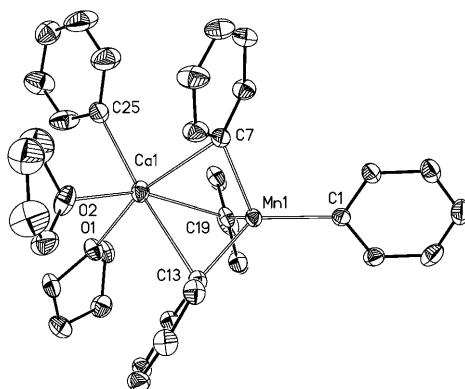
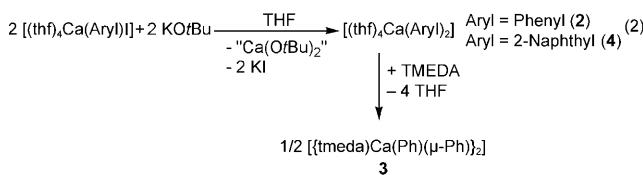


Abbildung 1. Struktur des Anions $[(\text{thf})_2\text{PhCa}(\mu\text{-Ph})_3\text{MnPh}]^-$ von **1**. Das Gegenkation ist bereits bekannt und daher nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mn1–C1 213.8(4), Mn1–C7 223.3(4), Mn1–C13 221.4(4), Mn1–C19 222.9(4), Ca1–C7 275.7(4), Ca1–C13 298.7(4), Ca1–C19 272.6(4), Ca1–C25 248.6(5), Ca1–O1 240.2(3), Ca1–O2 235.9(3).

äquimolarem Verhältnis zu $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Aryl})\text{I}]$ (Aryl = Phenyl, Naphthyl) gegeben, wobei man die Unlöslichkeit von KI in organischen Lösungsmitteln nutzt. Intermediär gebildetes heteroleptisches $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Aryl})\text{OrBu}]$ dismutiert sofort unter Bildung von unlöslichem $\text{Ca}(\text{OrBu})_2$ und leicht löslichem Diarylcalcium. Nach Entfernen der Niederschläge wird in der Lösung nur noch Diarylcalcium beobachtet und kann in guten Ausbeuten aus konzentrierten Mutterlaugen auskristallisiert werden. Die hohe Löslichkeit von $[(\text{thf})_4\text{CaPh}_2]$ (**2**) in THF erschwert die Isolierung in guten Ausbeuten. Umkristallisieren aus 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) ergibt zweikerniges $\{[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})]\}_2$ (**3**). Die Abscheidung von $\text{Ca}(\text{OrBu})_2$ bietet einen allgemeinen Zugang zu Diarylcalcium in THF. Als repräsentatives Beispiel wurde auch $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Naph})]_2$ (**4**; Naph = Naphthyl) nach dieser Methode hergestellt [Gl. (2)].



In **4** befinden sich die Metallzentren in einer leicht verzerrt oktaedrischen Umgebung mit den Naphthyl-Anionen in einer *trans*-Anordnung (Abbildung 2). Die durchschnittliche Ca-C-Bindung von 262.9 pm ist etwas länger als entsprechenden Bindungen in den schweren Grignard-Verbindungen vom Typ $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Aryl})\text{X}]$ mit sechsfach koordinierten Calciumatomen (z. B. $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Naph})\text{I}]^{[10]}$ mit Ca–C 255.2 pm). Diese Verlängerung kann auf eine reduzierte Ladung am Calciumatom zurückgeführt werden, die davon herrührt, dass die Ca-C-Bindungen einen größeren kovalenten Bindungsbeitrag als die Ca-Halogen-Bindungen aufweisen.

Die Bildung von dimerem $\{(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})\}_2$ (**3**) ist bemerkenswert, weil die Zugabe von TMEDA zum voll-

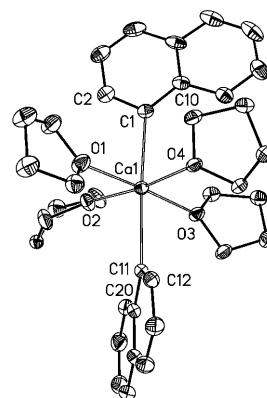


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Naph})]_2$ (**4**). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. H-Atome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ca1–C1 261.8(4), Ca1–C11 263.9(3), Ca1–O1 241.6(3), Ca1–O2 239.8(2), Ca1–O3 240.4(2), Ca1–O4 239.0(2); C1–Ca1–C11 176.8(1), Ca1–C1–C2 115.2(3), Ca1–C1–C10 131.7(2), Ca1–C11–C12 119.1(3), Ca1–C11–C20 126.6(3).

ständigen Verlust der THF-Liganden und zu einer Dimerisierung über verbrückende Phenylgruppen führt (Abbildung 3). Wegen der Koordinationszahl 5 beobachtet man

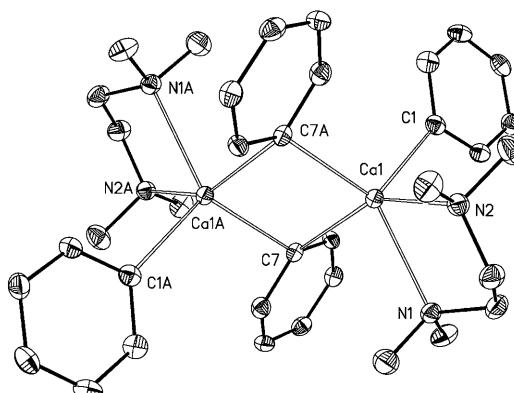


Abbildung 3. Molekülstruktur von zweikernigem $\{(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})\}_2$ (**3**). Symmetriäquivalente Atome ($-x, -y, -z+1$) sind mit dem Buchstaben „A“ gekennzeichnet. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1–C1 250.8(3), Ca1–C7 261.8(2), Ca1–C7A 257.1(2), Ca1–N1 257.1(2), Ca1–N2 261.0(2).

kurze Ca-C-Bindungen von 250.8 und 259.5 pm für terminal bzw. verbrückend auftretende Phenylgruppen. In allen Calcium-gebundenen Phenylgruppen tritt ein relativ enger C-C-Winkel am *ipso*-Kohlenstoffatom (C2–C1–C6 112.2°, C8–C7–C13 113.0°) auf. Diese Beobachtung kann durch die Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar am *ipso*-Kohlenstoffatom und den benachbarten C-C-Bindungen erklärt werden und ist ein typisches Merkmal für Phenylgruppen, die an elektropositive Metalle gebunden sind.^[15]

Die einfache Synthese von Diarylcalcium in guten Ausbeuten ermöglicht eine breite Erschließung der Organocalcium-Verbindungen in verschiedenen Bereichen der

Chemie, ähnlich wie bei den weit verbreiteten Lithium- und Grignard-Reagentien. Die Diarylcalcium-Derivate können eine begrenzte Zeit bei Raumtemperatur in THF-Lösung gehandhabt werden. (Eine Ausnahme bilden hier die *ortho*-Methyl-substituierten Derivate, die zur Bildung der stark begünstigten Benzylcalcium-Fragmente neigen.) Diarylcalcium-Verbindungen sind hochlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln; der TMEDA-Komplex **3** löst sich sogar in Benzol, was seine Handhabung und Umsetzung unter Etherfreien Bedingungen ermöglicht, wodurch Etherabbaureaktionen vermieden werden können. In Benzol-Lösung beobachtet man wegen rascher Austauschprozesse, die NMRspektroskopisch nicht aufgelöst werden können, nur einen einzigen Signalsatz für die Phenylgruppen. Das Reaktionsmuster der Organocalcium-Verbindungen sollte wegen der Verfügbarkeit von d-Orbitalen von demjenigen der Organo-lithium- und Organomagnesium-Verbindungen abweichen.^[9] Die Organocalcium-Derivate bereichern damit die Vielfalt der metallorganischen Reagentien für beispielsweise metallorganische Synthesen, Katalyse und makromolekulare Chemie.

Experimentelles

Die Synthese und Handhabung aller Verbindungen erfolgte in einer Argon-Atmosphäre. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig absolutiert und unter Argon destilliert. Phenylcalciumiodid,^[16] Naphthalycalciumiodid^[10] und Diphenylmangan^[17] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die analytische Charakterisierung der äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, teilweise sogar pyrophoren Verbindungen war aufwändig, weil zum Verhindern des Alterns der kristallinen Verbindung eine THF-gesättigte Atmosphäre aufrechterhalten werden musste.

Synthese von **1**: Eine Lösung von $[(\text{MnPh}_3)_\infty]$ (2.85 g, 13.63 mmol) in 30 mL THF wurde auf -60°C gekühlt und bei -78°C zu einer Suspension von aktiviertem Calcium (0.82 g, 20.46 mmol) in 20 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei -60°C und weitere 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Überschüssiges Calciumpulver und ausgefallenes Mangan wurden bei -40°C mit einer Schlenk-Fritte, die mit Kieselgur bedeckt war, abfiltriert. Die dunkelbraune Mutterlauge wurde über Nacht mit Quecksilber (6.00 g) behandelt, um kolloidal gelöstes Mangan zu entfernen. Während der zweiwöchigen Aufbewahrung bei -40°C kristallisierten blassgelbe Einkristalle von **1**. Abtrennen, Waschen mit THF (5 mL, auf -78°C gekühlt) und vorsichtiges Trocknen im Vakuum ermöglichten die Isolierung von 1.32 g (0.96 mmol, 28%) der pyrophoren Verbindung **1**. Eine weitere Fraktion von **1** (1.9 g, 41%), die allerdings mit Spuren von kolloidalem Mangan verunreinigt war, konnte nach dem Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens erhalten werden. Schmp. > 240°C . Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{Ca}_3\text{MnO}_8$ (1368.85 g mol⁻¹): Ca 8.78, Mn 4.01; gef.: Ca 8.47, Mn 3.82. EPR (THF-Lösung, RT): $g = 1.998$, Sextett-Hyperfeinaufspaltung, $A^{(\text{Mn})} = 88(\pm 7)$ G. Suszeptibilitätstimmungen (magnetische Waage nach Gouy, 294 K): $\chi_v = 6.802 \times 10^{-6}$, $\chi_g = 1.068 \times 10^{-5}$ cm³ g⁻¹, $\chi_m = 1.462 \times 10^{-2}$ cm³ mol⁻¹, $\mu_{\text{eff}} = 5.75$ BM (Mn²⁺(d⁵), high spin: $\mu_{\text{theor}} = 5.65\text{--}6.10$ BM). IR (Nujol, KBr): $\nu = 2927$ (vs, br.), 2725 (s), 2346 (w), 1735 (w), 1719 (w), 1702 (w), 1686 (w), 1648 (w), 1637 (w), 1578 (w), 1561 (m), 1457 (vs), 1377 (vs), 1306 (m), 1169 (m), 1074 (m), 1033 (m), 973 (m), 917 (m), 889 (m), 722 (s), 674 (m), 611 cm⁻¹ (m).

Synthese von **2**: Festes KOtBu (0.34 g, 3.03 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.62 g $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ (3.04 mmol) in 10 mL THF gegeben. Nach 30 min wurden alle Feststoffe durch Filtration entfernt. Aufbewahrung der gelborangefar-

benen Mutterlauge für eine Woche bei -40°C führte zur Abscheidung von 0.37 g der farblosen Verbindung **2** (0.77 mmol, 50%). ¹H-NMR (200.1 MHz, [D₈]THF, 300 K): $\delta = 6.7\text{--}7.1$ (m, 6H, *m*-CH und *p*-CH), 8.00 ppm (br.m, 4H, *o*-CH). ¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, [D₈]THF, 300 K): $\delta = 123.7$ (br.s, 2C, *p*-C (Ph)), 125.6 (s, 4C, *m*-C (Ph)), 142.7 (br.s, 4C, *o*-C (Ph)), 190.0 ppm (br.s, 2C, *i*-C (Ph)).

Umkristallisieren von **2** aus TMEDA lieferte quantitativ **3**. ¹H-NMR (200.1 MHz, [D₆]Benzol, 300 K): $\delta = 1.42$ (s, 8H, CH₂ (TMEDA)), 1.49 (s, 24H, CH₃ (TMEDA)), 7.35 (m, 4H, *p*-CH (Ph)), 7.49 (m, 8H, *m*-CH (Ph)), 8.56 ppm (m, 8H, *o*-CH (Ph)). ¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, [D₆]Benzol, 300 K): $\delta = 44.9$ (br.s, 8C, CH₃ (TMEDA)), 56.2 (br.s, 4C, CH₂ (TMEDA)), 125.7 (s, 4C, *p*-C (Ph)), 126.9 (s, 8C, *m*-C (Ph)), 141.9 (s, 8C, *o*-C (Ph)), 186.0 ppm (br.s, 4C, *i*-C (Ph)).

Synthese von **4**: Festes KOtBu (0.13 g, 1.16 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.67 g $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Naph})\text{I}]$ (1.15 mmol) in 12 mL THF gegeben. Die sich bildende Suspension wurde 30 min lang gerührt, dann wurden alle Feststoffe entfernt. Die zweitägige Aufbewahrung der gelben Mutterlauge bei -40°C führte zur Abscheidung von 0.23 g an gelben Kristallen von **4** (0.35 mmol, 61%), die im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit wurden. ¹H-NMR (200.1 MHz, [D₈]THF, 300 K): $\delta = 7.0\text{--}7.2$ (m, 6H), 7.30 (m, 2H), 7.5–7.6 (m, 2H), 7.95–8.1 ppm (m, 4H). ¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, [D₈]THF, 300 K): $\delta = 122.0$ (C6), 122.6(C4), 123.0 (C7), 124.4 (C3), 128.8 (C5), 134.1 (C10), 137.7 (C8), 138.4 (C2), 146.9 (C9), 198.9 ppm (C1).

Kristallstrukturbestimmungen: Die Datensätze der kristallinen Verbindungen wurden auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit an einem Graphitkristall monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung gesammelt. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert, auf eine Absorptionskorrektur wurde jedoch verzichtet.^[18, 19]

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS^[20]) gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97^[21]). Alle Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit fixierten Thermalparametern mitgeführt. Alle nicht fehlgeordneten schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert.^[21] Das Programm XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde zur Darstellung der Molekülstrukturen verwendet.

Kristalldaten für **1**:^[22] $[\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{Ca}_2\text{O}_6]^+[\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{CaMnO}_2]^- \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M_r = 1404.86$ g mol⁻¹, farblose Prismen, Größe $0.05 \times 0.05 \times 0.05$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.8741(2)$, $b = 25.0901(4)$, $c = 14.7612(3)$ Å, $\beta = 96.570(1)$ °, $V = 4000.88(13)$ Å³, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.166$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 4.09$ cm⁻¹, $F(000) = 1505$, 24994 Reflexe für $h(-14/12)$, $k(-32/32)$, $l(-19/17)$, gemessen im Bereich $2.74^\circ \leq \Theta \leq 27.51^\circ$, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 95.7\%$, 16829 unabhängige Reflexe, 13406 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 840 Parameter, 1 Restraint, $R1_{\text{obs}} = 0.0541$, $wR2_{\text{obs}} = 0.1375$, $R1_{\text{all}} = 0.0754$, $wR2_{\text{all}} = 0.1511$, GOOF = 1.027, Flack-Parameter = -0.038(17), größter und kleinster Wert der Fourier-Differenzanalyse: 0.935/−0.426 e Å⁻³.

Kristalldaten für **3**:^[22] $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Ca}_2\text{N}_4$, $M_r = 620.98$ g mol⁻¹, farblose Prismen, Größe $0.04 \times 0.04 \times 0.04$ mm³, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 8.8682(6)$, $b = 10.2935(8)$, $c = 11.0075(8)$ Å, $\alpha = 111.732(3)$, $\beta = 98.610(4)$, $\gamma = 103.394(4)$ °, $V = 876.64(11)$ Å³, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.176$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 3.54$ cm⁻¹, $F(000) = 336$, 5698 Reflexe für $h(-10/11)$, $k(-13/12)$, $l(-14/14)$, gemessen im Bereich $2.75^\circ \leq \Theta \leq 27.46^\circ$, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 95.8\%$, 3849 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0396$, 2402 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 194 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{obs}} = 0.0501$, $wR2_{\text{obs}} = 0.0905$, $R1_{\text{all}} = 0.1084$, $wR2_{\text{all}} = 0.1084$, GOOF = 0.952, größter und kleinster Wert der Fourier-Differenzanalyse: 0.300/−0.259 e Å⁻³.

Kristalldaten für **4**:^[22] $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{CaO}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M_r = 654.91$ g mol⁻¹, farblose Prismen, Größe $0.05 \times 0.05 \times 0.04$ mm³, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 11.7644(4)$, $b = 12.9408(5)$, $c = 14.8181(6)$ Å, $\alpha = 103.495(2)$, $\beta = 103.493(2)$, $\gamma = 115.009(2)$ °, $V = 1841.49(12)$ Å³, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.181$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 2.11$ cm⁻¹, $F(000) = 708$, 8322 Reflexe für $h(-15/15)$, $k(-16/16)$, $l(-19/19)$, gemessen im Bereich

$2.45^\circ \leq \Theta \leq 27.47^\circ$, Vollständigkeit $\varTheta_{\max} = 98.5\%$, 8322 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0496$, 5435 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 414 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{obs}} = 0.0824$, $wR2_{\text{obs}} = 0.2209$, $R1_{\text{all}} = 0.1284$, $wR2_{\text{all}} = 0.2514$, GOOF = 1.039, größter und kleinster Wert der Fourier-Differenzanalyse: 0.704/−0.401 e Å^{−3}.

Eingegangen am 24. April 2009
Online veröffentlicht am 30. Juni 2009

Stichwörter: Calcium · Diarylcalcium · Grignard-Reagentien · Mangan · Schlenk-Gleichgewicht

- [1] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 904–906.
[2] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2463–2467.
[3] a) A. V. Bogatskii, T. K. Chumachenko, A. E. Derkach-Kozhukhova, L. N. Lyamtseva, E. S. Suprinovich, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 2297–2305; b) M. A. Zemlyanichenko, N. I. Sheverdina, I. M. Viktorova, V. A. Chernoplekova, N. P. Barminova, K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1970**, 194, 95–97; c) K. A. Kocheshkov, N. I. Sheverdina, M. A. Zemlyanichenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1969**, 2090. Typischerweise wird von $HgPh_2$ ausgegangen, das mit Calciumspänen in THF erhitzt wird. Bei unseren Experimenten verursachten Arylcalcium-Verbindungen in heißen THF-Lösungen jedoch Etherspaltung.
[4] P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1991**, 10, 3826–3837. Erratum: P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1992**, 11, 1428.
[5] C. Ruspic, S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 5506–5508.
[6] R. Fischer, H. Görsls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1159–1161.
[7] M. Gärtner, H. Görsls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, 26, 1077–1083.
[8] S. Kriek, H. Görsls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2204–2209.
[9] a) M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 13–32; b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1516–1531; c) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1994–2001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1950–1956; d) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6292–6306.
[10] M. Gärtner, H. Görsls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, 725–730.
[11] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görsls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1642–1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1618–1623. Siehe auch: M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2006**, 4755–4768.
[12] a) I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 1135–1137; b) I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, M. A. Zemlyanichenko, K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 210, 1134–1135; c) M. A. Zemlyanichenko, N. I. Sheverdina, V. A. Chernoplekova, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, 42, 841–843.
[13] R. Fischer, H. Görsls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, 26, 3269–3271.
[14] a) D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, 28, 1598–1605, zit. Lit.; b) J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görsls, D. Walther, M. Westerhausen, *Organometallics* **2009**, im Druck; c) B. J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1995**.
[15] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
[16] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görsls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, 25, 3496–3500.
[17] R. Fischer, H. Görsls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1107–1111.
[18] COLLECT, Data Collection Software, Nonius B.V., Niederlande, **1998**.
[19] „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“: Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology*, Vol. 276 (Hrsg.: C. W. Carter, R. M. Sweet), Academic Press, San Diego **1997**, S. 307–326.
[20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
[21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 (Release 97-2), Universität Göttingen, **1997**.
[22] CCDC 728236 (**1**), 728238 (**3**) und 728237 (**4**) 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.