

Das Calciumallyl-Monokation: ein verbrückender Allylligand in nicht-gewinkelter Koordinationsgeometrie**

Crispin Lichtenberg, Phillip Jochmann, Thomas P. Spaniol und Jun Okuda*

Im Gedenken an Kurt Dehnicke

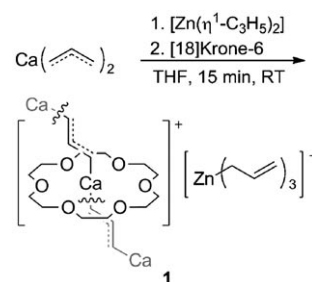
Für das Verständnis der Wechselwirkungen von elektropositiven Metallen mit einfachen π -Systemen sind Untersuchungen der Allylkomplexe von s-Block-Metallen von großer Bedeutung.^[1] Erdalkalimetallkomplexe stehen in jüngerer Zeit im Fokus der Forschung auf diesem Gebiet. In Beryllium- und Magnesiumallylverbindungen wird eine Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung bevorzugt.^[1e,2] Theoretischen Arbeiten zufolge ist für donorsolvolfreie Berylliumallylkomplexe auch ein η^3 -Bindungsmodus möglich.^[1e,2] Der experimentelle Nachweis für Ligand-Metall- π -Wechselwirkungen in einer Magnesiumallylverbindung in Abwesenheit koordinierender Lösungsmittel wurde kürzlich von Hanusa et al. erbracht.^[4] Dagegen weisen die Allylliganden in allen bisher isolierten Verbindungen der höheren Homologe Ca, Sr und Ba ausschließlich einen η^3 -Bindungsmodus auf.^[1e,5]

Monokationische metallorganische Verbindungen der Gruppen 3, 4 und 13 zeigen Reaktivitätsmuster, die sich deutlich von denen der entsprechenden Neutralverbindungen unterscheiden.^[7] Diese Eigenschaft kann auch für schwere Organoerdalkaliumkomplexe erwartet werden. Die Isolierung und Charakterisierung monokationischer Organocalciumverbindungen ist jedoch aufgrund schneller Schlenk-Gleichgewichte extrem schwierig.^[6,8] Nur ein Komplex dieser Art wurde bis dato unter Verwendung des $(C_5Me_5)^-$ -Liganden vollständig charakterisiert.^[9]

Wir berichten hier über die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Calciumallyl-Monokations als seltenes Beispiel einer monokationischen Organocalciumverbindung.

Reaktionen von Bis(allyl)calcium mit Brønsted-Säuren wie $[NEt_3H][BPh_4]$ oder Lewis-Säuren wie BPh_3 oder $Al(CH_2SiMe_3)_3$ führten nach 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung zur Bildung der monoionischen Komplexe. Nach Kristallisation wurden jedoch salzartige Verbindungen mit Calcium-Dikationen erhalten, selbst in Anwesenheit neutraler Chelatliganden ($[Ca([18]Krone-6)(THF)_2][B(C_6H_5)_3(\eta^1-C_3H_5)_2]$ oder $[Ca(THF)_6][Al(CH_2Si-$

$Me_3)_3(\eta^1-C_3H_5)_2]$, siehe Hintergrundinformationen). Die Reaktion von Bis(allyl)calcium mit Bis(allyl)zink gefolgt von der Zugabe von $[18]Krone-6$ ermöglichte die Isolierung der monokationischen Verbindung **1** in 96% Ausbeute (Schema 1).



Scheme 1. Synthese von Verbindung **1**, die ein Calciumallyl-Monokation enthält; der Allylligand im kationischen Teil weist einen $\mu^2-\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus auf.

Die Bindungssituation in Verbindung **1** im Festkörper wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall untersucht. (Molekülstruktur: siehe Abbildung 1; Anordnung im Festkörper: siehe Abbildung 2). Der kationische Teil von **1** bildet eine unendliche Kette. Es werden keine direkten Wechselwirkungen mit dem Anion beobachtet. Die Koordinationsgeometrie um das Calciumatom ist hexagonal bipyramidal, wobei die Allylliganden die axialen Positionen besetzen. Die Calciumatome sind durch Allylliganden $trans-\mu^2-\eta^1:\eta^1$ -artig verbunden.^[10] Dies ist das erste Beispiel für einen Allylkomplex schwerer Erdalkalielemente mit einer σ -Allyl-Metall-Wechselwirkung. Der η^1 -Bindungsmodus in Erdalkaliallylverbindungen ist also nicht auf die leichten Homologe Beryllium und Magnesium begrenzt.

Entlang der Achse des hexagonal bipyramidalen Koordinationspolyeders liegt ein C1-Ca1-C3'-Winkel von $178.80(11)^\circ$ vor, d. h., die C-Ca-C-Einheit ist nicht signifikant abgewinkelt. Mit der Entdeckung der gewinkelten Struktur von Calcocen^[11] wurde die Frage aufgeworfen, wann Organoerdalkalimetallkomplexe eine gewinkelte bzw. nicht-gewinkelte Struktur aufweisen.^[12] Abgesehen von metallocenartigen Komplexen sind nur zwei in diesem Kontext relevante Calciumverbindungen literaturbekannt. Beide zeigen eine gewinkelte Struktur.^[13] Damit ist Verbindung **1** ein einzigartiges Beispiel für eine nicht-metallocenartige Organocalciumverbindung mit nicht-gewinkelter Koordinationsgeometrie. Zusammen mit früheren Arbeiten^[13] liefert dies einen

[*] C. Lichtenberg, P. Jochmann, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-809-2644
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ unterstützt. C.L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium, P.J. dankt für ein BrennaRo-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100073> zu finden.

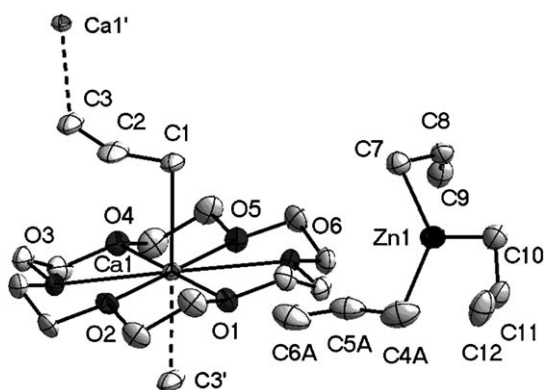


Abbildung 1. Molekülstruktur von Verbindung **1**. Thermische Ellipsoide auf 50% skaliert. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Kohlenstoffatome C4, C5 und C6 sind mit einer Orientierung einer Lagefehlordnung gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ca1–C1 2.593(2), Ca1–C3' 2.591(2), Ca1–O1 2.6863(16), Ca1–O2 2.6623(17), Ca1–O3 2.6438(17), Ca1–O4 2.6756(17), Ca1–O5 2.6332(17), Ca1–O6 2.6644(16), C1–C2 1.321(4), C2–C3 1.357(4), Zn1–C4A 2.02(2), Zn1–C4B 2.083(18), Zn1–C7 2.044(3), Zn1–C10 2.038(3), C4A–C5A 1.48(2), C5A–C6A 1.300(16), C4B–C5B 1.42(3), C5B–C6B 1.350(18), C7–C8 1.460(4), C8–C9 1.325(4), C10–C11 1.467(4), C11–C12 1.327(4); C1–Ca1–C3' 178.80(11), C1–C2–C3 136.7(4), C4A–C5A–C6A 128.5(14), C4B–C5B–C6B 128.7(14), C7–C8–C9 127.8(3), C10–C11–C12 127.9(3); Ca1 und Ca1' sowie C3 und C3' weisen die Symmetriebeziehung $-x+1.5, y+0.5, z$ auf.

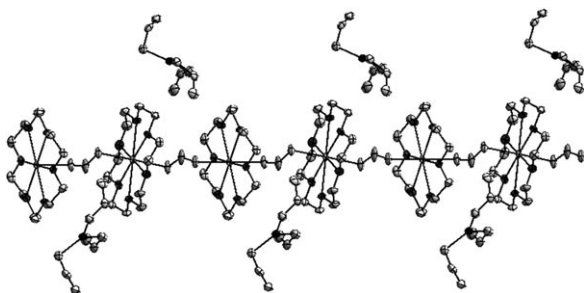


Abbildung 2. Anordnung von **1** im Kristall (Blickrichtung entlang der c -Achse). Sechs Formeleinheiten von **1** sind gezeigt und veranschaulichen die Verknüpfung einzelner kationischer Segmente zu einer unendlichen Kette.

experimentellen Hinweis auf energetisch geringe Unterschiede zwischen gewinkelten und linearen Koordinationsgeometrien in Organocalciumverbindungen.

Die Länge der beiden Ca–C-Bindungen in **1** ist sehr ähnlich (2.593(2) und 2.591(2) Å) und verglichen mit der neutralen Ursprungsverbindung $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{triglyme})]$ deutlich verkürzt.^[5b] Die C–C-Abstände in den Allylfragmenten des kationischen Teils in **1** unterscheiden sich nur geringfügig und sind kürzer als die entsprechenden Bindungen in $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{triglyme})]$.^[5b] Diese Effekte werden auf die wegen ihres formal monokationischen Charakters höhere Lewis-Acidität der Calciumatome und für letzteren Fall auch auf die Wechselwirkung eines Allylliganden mit zwei Metallzentren zurückgeführt. Der C–C–C-Bindungswinkel im Allylfragment des Kations beträgt 136.7(4)°, was gut mit dem für ein delo-

kalisiertes, allylisches π -System berechneten Wert übereinstimmt.^[14]

Nachdem die Allylliganden die axialen Positionen des hexagonal bipyramidalen Koordinationspolyeders besetzen, befinden sich die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden in der Äquatorialebene ($\Sigma(\text{O1-6-Ca1-O1-6}) = 360^\circ$). Die Ca–O-Abstände betragen, ähnlich den entsprechenden Werten in anderen Calciumkomplexen mit [18]Krone-6, 2.6332(17) Å bis 2.6863(13) Å.^[8,15] Die Bindungen sind wenig länger als Ca–O-Bindungen in Calciumverbindungen mit nicht-makrocyclischen Etherliganden, was mit der durch den Kronenether vorgegebenen Geometrie zu begründen ist.^[5b,16] Das Zinkatom im anionischen Teil von **1** weist eine trigonal planare Koordinationsgeometrie auf. Die drei Allylliganden koordinieren in einem η^1 -Modus an das Metallzentrum. Einer der Allylliganden wurde mit einer Lagefehlordnung mit zwei Orientierungen verfeinert. In beiden Fällen beträgt die Winkelsumme am Metallzentrum nahezu 360°. Die Zn–C-Bindungen weisen Längen von 2.02(2) bis 2.083(18) Å auf. Beide Parameter stimmen gut mit literaturbekannten Größen für Tris(organo)zinkate überein.^[17] Die drei Allylliganden im Molekülanion zeigen je eine kurze und eine lange C–C-Bindung. In Übereinstimmung mit einem η^1 -Bindungsmodus entsprechen diese Längen denen einer C–C-Doppel- bzw. -Einfachbindung. Die C–C–C-Bindungswinkel betragen 127.8(3) bis 128.7(14)° und sind deutlich kleiner als der entsprechende Winkel im kationischen Teil. Dies deutet auf ein geringes Ausmaß an Delokalisierung der π -Elektronen in $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^-$ hin.^[14]

Verbindung **1** ist schwerlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, kaum löslich in Diethylether und gut löslich in THF. Wird **1** bei Raumtemperatur in THF gelöst, tritt vollständiger Ligandenaustausch ein, was durch das Auftreten von nur einem Signalsatz für die Allylliganden im ^1H -NMR-Spektrum deutlich wird (Abbildung 3a).^[18] Die Anzahl, chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten dieser Resonanzen lassen sich erklären durch einen η^3 -Bindungsmodus, einen $\mu^2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Bindungsmodus und/oder η^1 -gebundene Allylliganden, die schnell auf der NMR-Zeitskala austauschen. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen zeigen eine Koaleszenztemperatur von -20°C (Abbildung 3b). Bei -80°C werden für die Allylliganden zwei deutlich separierte Signalsätze mit einem relativen Integralverhältnis von 1:3 beobachtet. Dies zeigt, dass die ionische Struktur von **1** auch in Lösung erhalten bleibt (Abbildung 3c). Bei dieser tiefen Temperatur treten zwei Resonanzen für die Protonen am Kronenether auf, was auf deren Diastereotopie zurückzuführen ist (Abbildung 3c). Im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** ist bei -80°C ein η^3 - oder ein $\mu^2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Bindungsmodus der Allylliganden im kationischen Fragment zu erkennen (für die Methylengruppen wird ein ddd beobachtet). Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 142.6 und 153.7 Hz im Allylliganden des Kations deuten auf eine Hybridisierung zwischen sp^2 und sp^3 für alle drei Kohlenstoffatome hin, wiederum in Einklang mit einem delokalisierten π -System. Im Unterschied zum neutralen Bis(allyl)zink wird im Anion von **1** der η^1 -Bindungsmodus der Allyleinheiten bei Temperaturen von bis zu -90°C nicht ausgefroren.^[19]

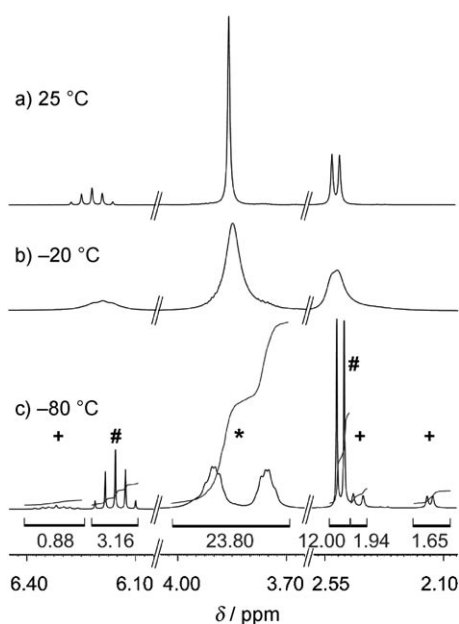


Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei a) 25°C , b) -20°C und c) -80°C . Die Resonanzen des Kronenethers (*) und der Allylliganden des Ca-Monokations (+) und des Zinkats (#) sind mit Symbolen markiert.

Der Austausch der Allylliganden in Verbindung **1** in THF-Lösung wurde anhand einer Linienformanalyse untersucht. Werte von $\Delta G^\ddagger = (50.0 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = (37.1 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (-43.2 \pm 3.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wurden ermittelt. Die Austauschgeschwindigkeit der Allylliganden bei Raumtemperatur wurde auf Grundlage der Linienformanalyse auf $1.0 \times 10^4 \text{ Hz}$ geschätzt. Diese Daten für **1** können mit entsprechenden Werten für Allylkomplexe der Gruppen 2 und 12 verglichen werden. ΔH^\ddagger ist für den Allylaustausch in Bis(allyl)zink in THF-Lösung innerhalb der Fehlergrenzen gleich.^[20] Für diese Reaktion wurde jedoch ein negativer ΔS^\ddagger -Wert von nur $(-16 \pm 3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berichtet. Die Allylaustauschreaktion in **1** verläuft also, verglichen mit Bis(allyl)zink, über einen deutlich geordneteren Übergangszustand. Folglich ist die Allylaustauschgeschwindigkeit für Bis(allyl)zink wesentlich größer als für **1**. Die ΔG^\ddagger -Werte für den Allylaustausch in Allylmagnesiumhalogeniden in Lösungen von Diethylether sind deutlich kleiner.^[21] Dies führt zu einem schnelleren Allylaustausch dieser Verbindungen im Vergleich zu **1**.

Um ein System mit einem Calciumallyl-Monokation mit der neutralen Ursprungsverbindung, $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$, zu vergleichen, wurde Bis(allyl)calcium mit Bis(allyl)zink in THF zur Reaktion gebracht. Das Produkt dieser Reaktion wurde als Öl der Zusammensetzung $[\text{CaZn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4(\text{THF})_2]$ (**2**) isoliert. Wie bei Verbindung **1** zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** bei Raumtemperatur einen Allylsignalsatz. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ lassen eine ionische Struktur von **2** in Lösung erkennen. Die Koaleszenztemperatur von -60°C ist im Vergleich zu **1** deutlich herabgesetzt, d. h., der Kronenetherligand verursacht eine Verringerung der Allylaustauschgeschwindigkeit in $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^-$. Die fundamentalen Reaktivitäts-

muster der Nukleophilie und Lewis-Acidität von Verbindung **2** unterscheiden sich von denen der neutralen Ursprungsverbindung, Bis(allyl)calcium. Während **2** durch [18]Krone-6 stabilisiert werden kann (dies führt zu Verbindung **1**), reagiert Bis(allyl)calcium mit diesem Liganden bei Raumtemperatur unter Freisetzung von Propen, was dessen höhere Nukleophilie beweist. Das Triglymeaddukt von **2**, eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{CaZn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4(\text{triglyme})]$ (**3**), wurde als Öl isoliert. Wie **1** und **2** weist dieser Komplex in THF-Lösung eine ionische Struktur auf, wie durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen gezeigt wurde. Die Resonanzen des Chelatliganden im ^1H -NMR-Spektrum von **3** sind, verglichen mit der neutralen Ursprungsverbindung $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{triglyme})]$, deutlich tieffeldverschoben, was die höhere Lewis-Acidität von **3** hervorhebt.^[5b]

Versuche, für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle von **2** bei tiefen Temperaturen zu erhalten, schlugen fehl. Die Kristallisation des 2-Methylallylderivats $[\text{CaZn}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_4(\text{THF})]$ (**4**) führte zu einem ionischen Produkt der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{THF})_6][\text{Zn}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2]$, das sich über ein Schlenk-Gleichgewicht gebildet hatte (siehe Hintergrundinformationen). Folglich scheint ein Chelatligand wie der Kronenether in **1** notwendig zu sein, um die monoionische Struktur des $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^-$ -Systems im Festkörper zu erhalten.

1 oder andere in situ erzeugte Verbindungen, die ein Calciumallyl-Monokation enthalten, polymerisieren Butadien im Gegensatz zu Bis(allyl)calcium nicht.^[5b] Dies wird auf die verminderte Nukleophilie des Calciumallyl-Monokations zurückgeführt und deutet auf einen anionischen Mechanismus für die von $\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ initiierte Polymerisation von Butadien hin.

Zusammenfassend haben wir eine Verbindung isoliert und vollständig charakterisiert, die ein diskretes Calciumallyl-Monokation enthält, $[\text{Ca}(\mu^2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2][\text{18}]\text{Krone-6}]^+[\text{Zn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_3]^-$ (**1**). Dies ist das erste Beispiel für einen Liganden mit delokalisiertem π -Elektronensystem, der ausschließlich über einen η^1 -Bindungsmodus mit einem Calciumzentrum wechselwirkt. Zudem zeigt das Kation in **1** eine ungewöhnliche nicht-gewinkelte Koordinationsgeometrie. Zusammen mit früheren Arbeiten^[13] ist dies der experimentelle Nachweis für die relativ geringen Energieunterschiede zwischen linearen und gewinkelten Koordinationsgeometrien in Organocalciumverbindungen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von Bis(allyl)calcium (32 mg, 0.26 mmol) in THF (0.5 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Bis(allyl)zink (39 mg, 0.26 mmol) in THF (1 mL) versetzt. Eine Lösung von [18]Krone-6 (70 mg, 0.26 mmol) in THF (1 mL) wurde zugegeben. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde ein schwach gelbes Öl erhalten. Nach Waschen mit Diethylether/Pentan (1:2) ($2 \times 3 \text{ mL}$) wurde ein beiger Feststoff erhalten, der im Feinvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 135 mg (0.25 mmol, 96 %).

^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 2.50$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.3 \text{ Hz}$, 16H, CH_2CHCH_2), 3.86 (s, 24H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 6.23 ppm (quint, $^3J_{\text{HH}} = 11.3 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CHCH_2). ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 2.16$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{Ca}(\text{CH}^a\text{H}^b)\text{CH}$ -

(CH^aH^b)), 2.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, 2H, $\text{Ca}(\text{CH}^a\text{H}^b)\text{CH}(\text{CH}^a\text{H}^b)$), 2.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 12H, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3$), 3.75 (br. m, 12H, $\text{O}(\text{CH}^a\text{H}^b)\text{O}$), 3.91 (br. m, 12H, $\text{O}(\text{CH}^a\text{H}^b)\text{O}$), 6.16 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 3H, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3$), 6.32 ppm (tt, $^3J_{\text{HH}} = 8.7, 14.8$ Hz, 1H, $\text{Ca}(\text{CH}^a\text{H}^b)\text{CH}(\text{CH}^a\text{H}^b)$). ^1H - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 59.65$ (s, CH_2CHCH_2), 70.77 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 149.25 (s, CH_2CHCH_2) ppm. ^1H - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80 °C): $\delta = 57.92$ (br. s, $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$), 59.95 (br. s, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$), 70.44 (br. s, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 148.01 (br. s, $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$), 149.27 ppm (s, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80 °C): $\delta = 57.92$ (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 142.6$, $^2J_{\text{CH}} = 13.9$ Hz, $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$), 59.95 (br. t, $^1J_{\text{CH}} = 137.2$ Hz, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$), 70.43 (t, $^1J_{\text{CH}} = 144.6$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 148.00 (br. d, $^1J_{\text{CH}} = 135.0$ Hz, $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$), 149.27 ppm (d quint, $^1J_{\text{CH}} = 140.1$, $^2J_{\text{CH}} = 2.9$ Hz, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{CaO}_6\text{Zn}$ (534.09 g mol $^{-1}$): (Ca + Zn) 19.75; gef.: (Ca + Zn) 19.69.

CCDC-805675 (1) enthält 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.

Eingegangen am 5. Januar 2011

Online veröffentlicht am 12. Mai 2011

Stichwörter: Allylliganden · Calcium · Heterodimetallverbindungen · Kationische Spezies

- [1] a) M. Schlosser, O. Desponds, R. Lehmann, E. Moret, G. Rauchsvalbe, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10175–10203; b) S. C. Chmely, T. P. Hanusa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1321–1337; c) S. A. Solomon, R. A. Layfield, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2469–2483; d) K. Ruhlandt-Senge, K. W. Henderson, P. C. Andrews in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Bd. 2 (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**; e) T. Hanusa in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Bd. 2 (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**.
- [2] a) S. Chmely, T. Hanusa, W. Brennessel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6006–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6143–6146; b) G. Wiegand, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 101–108; c) P. J. Bailey, S. T. Liddle, C. A. Morrison, S. Parsons, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4595–4598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4463–4466; d) S. A. Solomon, C. A. Muryn, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2008**, 3142–3144.
- [3] a) L. W. Chung, T. H. Chan, Y.-D. Wu, *Organometallics* **2005**, 24, 1598–1607; b) P. G. Plieger, K. D. John, T. S. Keizer, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14651–14658.
- [4] S. C. Chmely, C. N. Carlson, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6344–6345.
- [5] a) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241–242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 217–219; b) P. Jochmann, T. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5825–5829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5715–5719; c) K. T. Quisenberry, R. E. White, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1579–1584.
- [6] a) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1516–1531; b) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6292–6306.
- [7] a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255–270; b) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325–387; c) M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795–4808; d) S. Dagorne, M. Bouyahy, J. Vergnaud, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, 29, 1865–1868; e) J. T. Issenhardt, J. Pluvinage, R. Welter, S. Bellemin-Lapponnaz, S. Dagorne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4701–4709; f) B. Lian, H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2009**, 9033–9042; g) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4037–4071; h) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2404–2433; i) C. Lichtenberg, D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2010**, 29, 5714–5721.
- [8] A. Verma, M. Guino-o, M. Gillett-Kunnath, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 903–913.
- [9] a) K. C. Jayaratne, L. S. Fitts, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Organometallics* **2001**, 20, 3638–3640; b) nach Einreichung dieser Arbeit wurde über die Kristallstruktur eines zweiten Cyclopentadienylcalcium-Monokations berichtet: R. Fischer, J. Langer, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2011**, 30, 1359–1365; c) über ein monokationisches Calciumamid wurde ebenfalls berichtet: Y. Sarazin, V. Poirier, T. Roisnel, J. F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3423–3428; d) über einen Komplex mit einem $[\text{Ca}(\text{BH}_4)]^+$ -Motiv wurde ebenfalls berichtet: M. G. Cushion, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2276–2278.
- [10] Ein $\text{trans-}\mu^2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodus ist bekannt für eine Li sowie eine Mg-Allylspezies: a) H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3422–3426; b) siehe Lit. [2c].
- [11] R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 7–17.
- [12] a) L. Seijo, Z. Barandiaran, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3762–3773; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1360–1366; c) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012–6020; d) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491–497.
- [13] a) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365–367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354–357; b) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **1997**, 1961–1962.
- [14] D. W. Boerth, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 750–754.
- [15] a) X. Liu, G.-C. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, m365–m366; b) A. Nurtaeva, E. M. Holt, *J. Chem. Crystallogr.* **2002**, 32, 337–346; c) U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 851–856; d) J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2750–2750; e) S. Chadwick, U. Englich, B. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4718–4725; f) U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 139–147; g) P. C. Junk, J. W. Steed, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 1017–1028.
- [16] J. Langer, S. Kriek, H. Görls, G. Kreisel, W. Seidel, M. Westerhausen, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1667–1677.
- [17] Ausgewählte Beispiele: a) E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 181–185; b) S. Garratt, A. Guerrero, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2218–2222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2166–2169; c) S. R. Boss, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5751–5754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5593–5596.
- [18] Reaktion von $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ mit $[\text{Zn}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2]$ in THF führte zu vollständigem Ligandenaustausch; d.h. beide Allyl- und 2-Methylallylliganden treten sowohl als Liganden an Ca als auch an Zn auf.
- [19] R. Benn, H. Grondey, H. Lehmkuhl, H. Nehl, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1303–1305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1279–1280.
- [20] E. G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel, W. Stempfle, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1364–1377.
- [21] E. A. Hill, W. A. Boyd, H. Desai, A. Darki, L. Bivens, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 1–11.