

Stabilisierung und Reaktivität des Lewis-sauren solvatisierten Phenylcalcium-Kations**

Jens Langer, Mathias Köhler, Jörg Hildebrand, Reinald Fischer, Helmar Görls und Matthias Westerhausen*

Calcium ist das fünfthäufigste Element auf der Erde und stellt wegen seiner toxikologischen Unbedenklichkeit, seines globalen Vorkommens und der niedrigen Kosten ein ideales Metall für stöchiometrische und katalytische Anwendungen dar. Außerdem zeigt es günstige chemische Verhaltensweisen in seinen Verbindungen, in denen es die vorteilhaften Eigenschaften der Alkalimetalle (heteropolare Bindungen, hoher nukleophiler Charakter der Gegenionen), der Elemente der dritten Gruppe (d-Orbitalbeteiligung, Lewis-saurer Charakter des Kations, katalytische Aktivität^[1]) und der Metalle der dreizehnten Gruppe (stark Lewis-saurer Charakter) vereint.^[2]

Ebenso wie die Magnesium-Pendants^[3] sind die Arylcalcium-Verbindungen heute mithilfe der Direktsynthese aus Calcium und den entsprechenden Arylhalogeniden leicht zugänglich. Liganden-Austauschreaktionen überführen diese heteroleptischen Komplexe RCaX in die homoleptischen Derivate CaR_2 und CaX_2 in Analogie zu dem in der Magnesiumchemie beobachteten Schlenk-Gleichgewicht.^[4] Diese oben skizzierte einfache Beziehung ist jedoch nicht geeignet für die Beschreibung der vielfältigen Strukturen und Verbindungen in Lösung. In der Organomagnesiumchemie erlaubt die Zugabe multidentater starker Lewis-Basen wie Kronenether oder Cryptanden^[5] oder sogar THF die Bildung lösungsmittelgetrennter Ionen wie $[(\text{thf})_3\text{Mg}]_2(\mu\text{-Cl})_3]^{2+}$ $[(\text{Ph}_2\text{Mg})_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$.^[6] Während homo- und heterodimetallische Magnesiats in der Organomagnesiumchemie gut dokumentiert sind und eine große Bedeutung bei der Anpassung von Reaktivität und Selektivität aufweisen (Turbo-Grignard-Reagens),^[7] sind Organomagnesium-Kationen weniger bekannte Spezies. So gibt es nur wenige Beispiele für einkernige kationische Alkylmagnesium-Reagentien wie z. B. $[(\text{dme})_2(\text{thf})\text{MgMe}]^+\text{I}^-$ (dme = 1,2-Dimethoxyethan).^[8] Andere Vertreter benötigen nicht-koordinierende Anionen wie in

$[(\text{L})\text{Mg}(n\text{Bu})]^+[\text{BPh}_4]^-$ (L = 4,6-(MesN=PPh₂)₂dibenzofuran) oder extrem schwache und große Lewis-Basen wie Cyclopentadienid, Fluorenid und Indenid, um das $[(14\text{N}4)\text{MgMe}]^+$ -Kation ($14\text{N}4$ = 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) zu stabilisieren.^[10] Einkernige Arylerdalkalimetall-Kationen lassen sich nur schwer isolieren. $[(\text{Cryptand})\text{Mg}(\text{Tol})]^+[\text{Mg}(\text{Tol})_3]^-$ (Tol = *para*-Tolyl) wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie in Lösung nach Zugabe von Cryptand zu $[\text{Mg}(\text{Tol})_2]$ nachgewiesen, aber nicht isoliert.^[11]

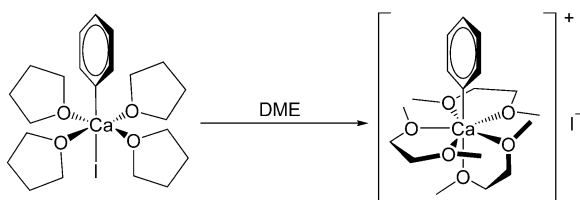
In der Calciumchemie wurden nur drei einkernige Organocalcium-Kationen charakterisiert, die Allyl-,^[12] Cyclopentadienid-^[13] bzw. Pentamethylcyclopentadienid-Anionen^[14] enthalten. In diesen Verbindungen kann die negative Ladung des Anions durch π -Systeme des Liganden delokalisiert werden. Derivate mit ausschließlich σ -gebundenen Alkyl- oder Arylresten sind unbekannt.

In früheren Arbeiten^[15] wurde nachgewiesen, dass Lewis-Basen-Addukte von Phenylcalciumdiodid wie $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$,^[16] $[(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$,^[15] $[(18)\text{Krone-6-Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ ^[15] und $[(\text{tmeda})_2\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ ^[17] (thp = Tetrahydropyran, tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) ähnliche Molekülstrukturen bilden wie die entsprechenden Calciumdiodid-Komplexe, während für die Diarylcalcium-Verbindungen^[4] andere Strukturen beobachtet wurden. Die meisten dieser Calciumdiodid-Komplexe kristallisieren als diskrete Moleküle; die Bildung getrennter Ionen im Festkörper wurde nicht beobachtet. Ausnahmen wurden nachgewiesen für den 1,2-Dimethoxyethan-Komplex $[(\text{dme})_3\text{CaI}]^+\text{I}^-$ ^[18] und das Diethylenglykoldimethylether(diglyme)-Addukt $[(\text{diglyme})_2\text{CaI}]^+\text{I}^-$.^[19] Frühere Versuche, die thf -Liganden von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ vollständig durch dme zu ersetzen, um kationische Phenylcalcium-Spezies zu erzeugen, scheiterten jedoch, und stattdessen wurde $[(\text{dme})_2(\text{thf})\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ ^[16] isoliert. Deswegen setzten wir zunächst Diglyme als Lösungsmittel für $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ ein, um einen Ligandenaustausch durchzuführen. Leider konnte nach dem Entfernen von THF im Vakuum und anschließendem Kühlen der Reaktionslösung kein kristallines Material erhalten werden. Deswegen wurde der Austausch des Ethers mit 1,2-Dimethoxyethan (Schema 1) wiederholt, obwohl dieser Ligand von starken Basen angegriffen werden kann.^[20] Um den vollständigen Ethern Austausch zu gewährleisten, wurde $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ in DME gelöst und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dieses Vorgehen wurde wiederholt, der Rückstand dann aus DME umkristallisiert, und aus einer blass-orangen Lösung konnten bei -20°C farblose Kristalle abgeschieden werden.

[*] Dr. J. Langer, M. Köhler, J. Hildebrand, Dr. R. Fischer, Dr. H. Görls, Prof. Dr. M. Westerhausen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Humboldtstraße 8, 07743 Jena (Deutschland)
E-Mail: m.we@uni-jena.de

[**] Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI/FCI) gefördert. M. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Infrastrukturmaßnahmen wurden von der EU im Rahmen des Europäischen Fonds für Regionale Entwicklung (EFRE) und der Friedrich-Schiller-Universität Jena gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209897> zu finden.



Schema 1. Bildung von $[(dme)_3CaPh]^+ I^-$ (1).

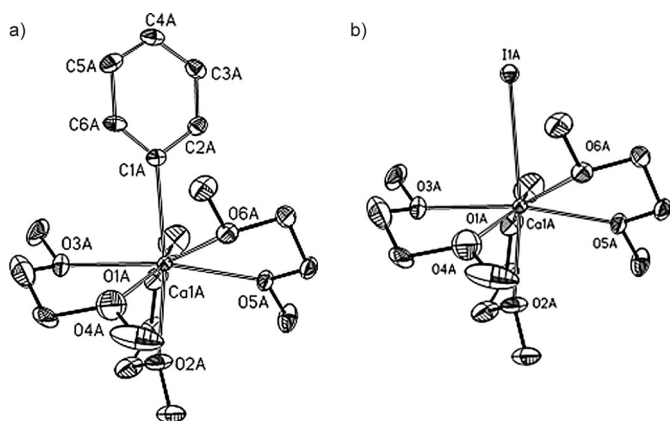


Abbildung 1. Molekülstrukturen der überlagerten Kationen $[(dme)_3CaPh]^+$ (a) und $[(dme)_3CaI]^+$ (b). Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle A und B, aber nur A ist abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. H-Atome wurden der Übersicht wegen nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen von Molekül A [Molekül B] [pm]: Ca1–C1 251.9(6) [251.5(6)], Ca1–I1 314.0(15) [312.3(11)], Ca1–O1 245.9(4) [243.3(3)], Ca1–O2 244.6(4) [244.0(3)], Ca1–O3 243.4(4) [247.1(3)], Ca1–O4 246.6(4) [245.2(3)], Ca1–O5 240.4(4) [246.1(4)], Ca1–O6 243.9(3) [242.3(4)]; Winkel [°]: C2–C1–C6 112.5(5) [112.2(5)], Ca1–C1–C2 124.7(4) [120.7(4)], Ca1–C1–C6 121.5(4) [125.4(4)].^[28]

Die Einkristalle bestanden zu etwa 95% aus $[(dme)_3CaPh]^+ I^-$ (1) und 5% aus $[(dme)_3CaI]^+ I^-$ mit einer Überlagerung der Phenylgruppe und des Calcium-gebundenen Iodids, was wieder die strukturelle Ähnlichkeit der Calcium-Diiodid- und Phenylcalcium-Iodid-Komplexe bestätigt (Abbildung 1). Trotz der großen Koordinationszahl von sieben wurde wegen starker elektrostatischer Anziehungskräfte eine kleine mittlere Ca–C-Bindungslänge von 251.7 pm beobachtet. In dem verwandten zweikernigen Kation $[(thf)_3Ca(\mu-Ph)_3Ca(thf)_3]^+$ mit verbrückenden Phenylgruppen wurde eine mittlere Ca–C-Bindungslänge von 261.4(3) pm ermittelt.^[21] Der mittlere Ca–I-Abstand von 313 pm des überlagerten $[(dme)_3CaI]^+ I^-$ ist ebenfalls kleiner als in $[(dme)_2(thf)Ca(Ph)I]$ (Ca–C 262.1 pm, Ca–I 319.2 pm^[16]) mit einem siebenfach koordinierten Calciumzentrum, ist aber in Übereinstimmung mit den Daten von reinem $[(dme)_3CaI]^+ I^-$ (Ca–I 312.0(3) pm).^[18a]

Erwartungsgemäß wurden für das Kation $[(dme)_3CaPh]^+$ wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen der anionischen Ladung in einem sp^2 -Hybridorbital von C1 und den benachbarten C1–C2/6-Bindungen spitze endocyclische C2–C1–C6-Winkel (gemittelt 112.4°) beobachtet.

Das lösungsmittelgetrennte Post-Grignard-Reagens 1 ist in Kohlenwasserstoffen schwerlöslich (unter Post-Grignard-Reagens versteht man ein Grignard-Reagens, bei dem das Mg-Atom durch ein schwereres Erdalkalimetallatom ersetzt ist). Deswegen wurden die NMR-Spektren in Lösungsmittelmischungen von $[D_6]$ Benzol und DME aufgenommen. Das *ipso*-Kohlenstoffatom C1 weist eine chemische Verschiebung von 188.9 ppm auf, die im charakteristischen Bereich für terminal an Calcium gebundene Phenylgruppen liegt.^[16] Während der Messung der NMR-Spektren in einem unter Argon verschlossenen NMR-Röhrchen wurde die Zersetzung von DME und die Bildung von Methylvinylether und Benzol detektiert (Abbildung 2 und Schema 2). Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits für die Zersetzung von DME mit *tert*-Butyllithium publiziert.^[22] Außerdem schied sich ein Niederschlag ab, der sich formal aus $ICa-OMe$ zusammensetzte. Über Etheraddukte von Alkoxycalciumiodiden wurde bereits früher berichtet, wobei sich die Calciumatome in verzerrt oktaedrischen Umgebungen und die Anionen in der

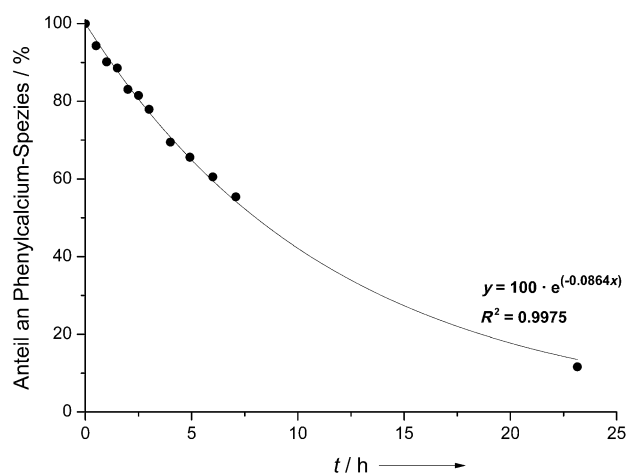
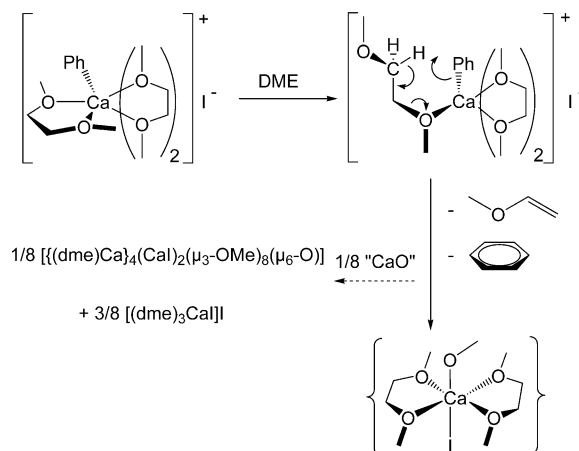


Abbildung 2. Abnahme der Konzentration von $[(dme)_3Ca(Ph)]^+ I^-$ (Ausgangskonzentration 0.05 m) in einem Lösungsmittelgemisch von $[D_6]$ Benzol und 1,2-Dimethoxyethan (DME/ $[D_6]$ Benzol 3:1) bei Raumtemperatur.



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Zersetzung von 1 und die Bildung von Methylvinylether und Benzol.

Koordinationssphäre befanden.^[23] Dieser intermediär auftretende Methoxycalciumiodid-Komplex kann dismutieren, wobei bekanntes $[(\text{dme})_3\text{Ca}]^+\text{I}^-$ und Calciummethoxid gebildet werden. In Anwesenheit von Oxid-zentrierten Calciumspezies, die eine gängige Verunreinigung des eingesetzten Post-Grignard-Reagens $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ darstellen,^[24] trat als Nebenprodukt die Käfigverbindung $[(\text{dme})\text{Ca}]_4(\text{CaI})_2(\mu_3\text{-OMe})_8(\mu_6\text{-O})$ (**2**) auf.

Einige Kristalle von sechskernigem **2** wurden aus der Zersetzungsreaktion von Phenylcalciumiodid in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und DME isoliert (Abbildung 3). Diese Käfigverbindung enthält ein Sauerstoff-zen-

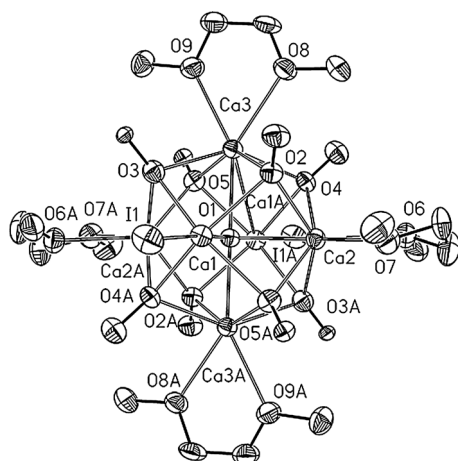


Abbildung 3. Molekülstruktur von **2**. Symmetrieäquivalente Atome ($-x+0.5$, $-y+0.5$, $-z$) sind mit dem Buchstaben „A“ gekennzeichnet. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1–I1 313.88(16), Ca1–O1 229.78(14), Ca1–O2 237.7(5), Ca1–O3 239.1(6), Ca1–O4A 235.7(5), Ca1–O5A 237.2(5), Ca2–O1 234.97(14), Ca2–O2 241.6(5), Ca2–O4 238.3(5), Ca2–O6 252.7(6), Ca2–O7 248.7(6), Ca2–O3A 243.0(5), Ca2–O5A 239.3(5), Ca3–O1 235.98(14), Ca3–O2 238.3(5), Ca3–O3 239.2(5), Ca3–O4 238.0(5), Ca3–O5 239.7(5), Ca3–O8 253.4(5), Ca3–O9 252.1(6); Ca1...Ca2 329.1(2), Ca1...Ca3 330.2(2), Ca2...Ca3 331.0(2), Ca1...Ca2A 328.2(2), Ca1...Ca3A 328.6(2), Ca2...Ca3A 335.0(2).^[28]

triertes Ca_6 -Oktaeder, und alle Flächen sind von Methoxygruppen überdacht. (Solche Oxid-zentrierten Ca_6 -Oktaederkäfge scheinen charakteristische Zersetzungsprodukte zu sein und wurden bereits früher bei der Zersetzung von THF durch heterodimetallische Calcium/Zink-Systeme in THF^[25] oder als Nebenprodukt bei der Zersetzung von Calciumphosphaniden in DME beobachtet^[26]). Die Iodatome sind an zwei gegenüberliegende Calciumatome des Oktaeders gebunden, wohingegen die vier anderen Calciumatome ihre Koordinationssphären mit dme-Liganden vervollständigen. Aus elektrostatischen Gründen sind die Ca–O1-Bindungen zu dem inneren Oxid deutlich kürzer als zu den äußeren Methoxy-Anionen. Erwartungsgemäß weisen die dme-Liganden die größten Ca–O-Abstände auf. Der Ca1–I1-Abstand von 313.9(2) pm liegt im erwarteten Bereich.

Trotz des Umstands, dass Calcium- und Ytterbium(II)-Verbindungen üblicherweise sehr ähnliches chemisches und strukturelles Verhalten aufweisen, beobachtet man auffallend

unterschiedliche Eigenschaften dieser dme-Derivate. Umkristallisation von „ $(\text{dme})_n\text{Yb}(\text{Ph})\text{I}^-$ “ aus einem Lösungsmittelgemisch aus DME und Hexan führte zur Bildung von $[(\text{dme})_4\text{Yb}^{\text{II}}]\{(\text{dme})\text{Yb}^{\text{III}}\text{Ph}_4\}_2$, einem ungewöhnlichen gemischtvalenten metallorganischen Seltenerdkomplex.^[27] Stabilisierung des sehr Lewis-sauren $[(\text{dme})_3\text{Ca}(\text{Ph})]^+$ -Kations erfordert offensichtlich das Fehlen der Redox-Aktivität des Metallzentrums.

Die Substitution der thf-Liganden von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ durch zweizählige dme-Moleküle erzwingt die Dissoziation der Ca–I-Bindung, und lösungsmittelgetrennte Arylcalcium-Kationen werden gebildet. Dieser einzigartige und hoch reaktive Komplex $[(\text{dme})_3\text{CaPh}]^+\text{I}^-$ gibt leicht dme-Liganden ab, wodurch das Lewis-saure Metallzentrum für Substrate zugänglich wird. Die hohe Reaktivität des Kations $[(\text{dme})_3\text{CaPh}]^+$ führt zum DME-Abbau und zur Bildung von Calciummethoxiden und Methylvinylether. Der Calcium-basierte organometallische Komplex $[(\text{dme})_3\text{CaPh}]^+\text{I}^-$ kann wegen der fehlenden Redox-Aktivität des Erdalkalimetalls in Lösung gehandhabt werden, und er erweitert die Reaktivitätsskala für Calcium-basierte Organometallverbindungen ohne den Nachteil, gemischt-metallische Verbindungen einsetzen zu müssen.

Eingegangen am 11. Dezember 2012
Online veröffentlicht am 12. Februar 2013

Stichwörter: Calcium · Lewis-Säuren · Ligandenaustauschreaktion · Phenylcalcium-Kation · Post-Grignard-Reagentien

- [1] a) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876; b) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiu, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *466*, 927–963.
- [2] 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; d) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292–6306; e) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994–2001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1950–1956; f) M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 13–32; g) W. D. Buchanan, D. G. Allis, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4449–4465; h) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1252–1267.
- [3] a) F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1–14; b) B. J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1995**; c) H. G. Richey, *Grignard Reagents: New Developments*, Wiley, Chichester, **2000**; d) D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598–1605.
- [4] a) R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1642–1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1618–1623; b) J. Langer, S. Kriech, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5851–5854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5741–5744.
- [5] J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten in *The Chemistry of Organomagnesium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2008**, Kap. 1, S. 1–99.
- [6] S. Sakamoto, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1793–1795.

- [7] a) J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten in *The Chemistry of Organomagnesium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2008**, Kap. 1, S. 1–99; b) P. Knochel, A. Gavryushin, K. Brade in *The Chemistry of Organomagnesium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2008**, Kap. 12, S. 511–593; c) H. Yorimitsu, K. Oshima in *The Chemistry of Organomagnesium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2008**, Kap. 15, S. 681–715.
- [8] M. Vestergren, J. Eriksson, M. Håkansson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4678–4686.
- [9] B. J. Ireland, C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Organometallics* **2010**, *29*, 1079–1084.
- [10] A. D. Pajerski, E. P. Squiller, M. Parvez, R. R. Whittle, H. G. Richey, *Organometallics* **2005**, *24*, 809–814.
- [11] H. G. Richey, D. M. Kushlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2510–2512.
- [12] C. Lichtenberg, P. Jochmann, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5872–5875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5753–5756.
- [13] R. Fischer, J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2011**, *30*, 1359–1365.
- [14] K. C. Jayaratne, L. S. Fitts, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Organometallics* **2001**, *20*, 3638–3640.
- [15] J. Langer, S. Krieck, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1190–1198.
- [16] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3496–3500.
- [17] J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2010**, *29*, 2034–2039.
- [18] a) K. M. Fromm, W. Maudez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3440–3444; b) S.-W. Ou, W.-Y. Lu, H.-Y. Chen, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, *68*, m172.
- [19] W. Maudez, K. M. Fromm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1810–1819.
- [20] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514–1515.
- [21] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, *26*, 3269–3271.
- [22] J. J. Fitt, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 209–210.
- [23] K. F. Tesh, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2409–2417.
- [24] a) R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1159–1161; b) J. Langer, M. Köhler, R. Fischer, F. Dünder, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 6172–6182.
- [25] S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2204–2209.
- [26] M. Westerhausen, S. Krieck, J. Langer, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1049–1066.
- [27] M. Wiecko, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5076–5078.
- [28] CCDC 912073 ($[(\text{diglyme})_2\text{CaI}]^+\text{I}^-$), 912074 ($[(\text{dme})_3\text{CaPh}]^+\text{I}^-$, **1**) und 912075 ($[\{(\text{dme})\text{Ca}\}_4(\text{CaI})_2(\mu_3\text{-OMe})_8(\mu_6\text{-O})\}]$, **2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos erhältlich beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.