

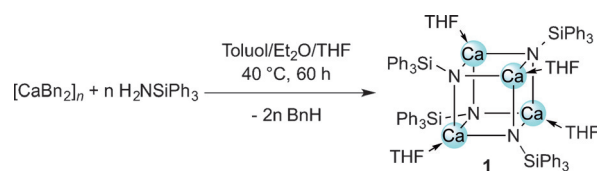
Synthese und Reaktivität von diskreten Calciumimiden

Benjamin M. Wolf, Cécilia Maichle-Mössmer und Reiner Anwander*

Abstract: Die Protonolysereaktion von Dibenzylcalcium mit Triphenylsilylamin liefert ein THF-stabilisiertes, tetrameres Calciumimid. Der Einsatz von Calcium-bis(tetramethylaluminat) in einer Salzmetathese-Protonolyse-Reaktionsfolge mit den Alkalimetallamiden von 2,6-Diisopropylamin und Triphenylsilylamin ermöglicht den Zugang zu monomeren, Lewis-Säure-stabilisierten Calciumimiden des Typs $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\mu_2\text{-NR})(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$. Während die Reaktion von $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\mu_2\text{-NSiPh}_3)(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$ mit Phenylsilan unter Addition der H-Si-Bindung an die Ca-N-Imidbindung zur Bildung eines homoleptischen Calciumamidoaluminats und putativem CaH_2 führt, entsteht bei der Reaktion mit Phenylacetylen unter Protonierung einer AlMe-Einheit der dimere Komplex $[(\text{THF})\text{Ca}\{\text{NSiPh}_3\}\{\text{AlMe}_2(\text{CCPh})\}]_2$.

Imide der Erdalkalimetalle (Ae) fanden bereits 1903 ihre erste Erwähnung in der Literatur, als Meunier die Reaktionen von Grignard-Verbindungen mit Anilinderivaten untersuchte.^[1] Die ersten strukturell charakterisierten Imide der Zusammensetzung $[(\text{THF})_n\text{Ae}(\text{AlH})_3(\text{NBu})_4]$ (Ae = Mg, $n = 1$; Ae = Ca, $n = 3$) wurden allerdings erst in den 70er Jahren von Cucinella et al. vorgestellt.^[2] Weitere 15 Jahre später beschrieben Power und Mitarbeiter das erste homometallische Gruppe-2-Imid, $[(\text{THF})\text{Mg}(\text{NPh})]_6$, das durch Protonolysereaktion von $[\text{MgEt}_2]_n$ mit Anilin hergestellt wurde.^[3] Während der einfache Zugang zu metallorganischen Magnesiumvorstufen die Synthese, Isolierung und Charakterisierung von weiteren tetrameren und hexameren Magnesiumimiden erlaubte,^[4] blieb Cucinellas heterobimetallischer CaAl_3 -Imidcluster bis heute das einzige Beispiel einer kristallographisch charakterisierten Organoimidverbindung des Calciums.^[2,5,6] Überraschenderweise hat sich trotz des großen Fortschritts auf dem Gebiet der Organocalciumchemie und deren stetig steigender Bedeutung bisher keine Ca-Imidchemie etablieren können.^[7,8] Neben dem Mangel an geeigneten Vorstufen stellt vor allem die Stabilisierung hochpolarisierter $\text{Ca}^{2+}\cdots\text{N}^{2-}$ -NR-Bindungen in diskreten Calciumimiden eine enorme Herausforderung dar. Um das Einsatzgebiet der Organoaluminium-assistierten Imidbildung, welche inzwischen bei Tetramethylaluminatkomplexen der Seltenerdmetalle $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ etabliert ist,^[9,10] zu erweitern, untersuchten wir die Reaktivität von Calcium-bis(tetramethylaluminat) $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ ^[11] gegenüber primären Aminen und deren Alkalimetallsalzen. Um die Ergebnisse dieser Reaktionen

besser beurteilen zu können, wurde zusätzlich Dibenzylcalcium $[\text{CaBn}_2]_n$ als alternative Calciumvorstufe eingesetzt.^[12] Da bereits für Magnesium gezeigt wurde, dass die Wahl der Amin-/Amidkomponente in Bezug auf Kriterien wie Reaktivität ($\text{p}K_s$), Löslichkeit und sterischem Anspruch von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Imidbildung ist,^[13] entschieden wir uns für 2,6-Diisopropylanilin (H_2NDipp , $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$ -2,6) und Triphenylsilylamin (H_2NSiPh_3) als vielversprechende Aminderivate. Dass das sterisch anspruchsvolle Triphenylsilylamin im Hinblick auf eine zweifache Deprotonierung großes Potential besitzt, wurde bereits in Protonolyse- (Nb),^[14] Transiminierungs- (Ti),^[15] und Aminolyseprotokollen (Ti, Zr, Hf)^[16,17] sowie bei der Synthese eines tetrameren Magnesiumimids^[4c] gezeigt. Während bei der Umsetzung von $[\text{CaBn}_2]_n$ mit einem Äquivalent H_2NDipp in THF selbst bei höheren Temperaturen nur eine einfache Deprotonierung und das daraus folgende Bis(amid) $[(\text{THF})_x\text{Ca}(\text{NHDipp})_2]$ beobachtet werden konnte (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen),^[18] führte die Reaktion mit H_2NSiPh_3 unter vergleichbaren Bedingungen zur Bildung von Verbindung **1**, deren ^1H -NMR-Spektrum keine NH-Resonanzen zeigte. Eine Kristallstrukturanalyse der gelblichen Kristalle von **1** bestätigte die Bildung des homometallischen Calciumimids $[(\text{THF})\text{Ca}(\text{NSiPh}_3)]_4$ (Schema 1, Abbildung 1).



Schema 1. Synthese des tetrameren Calciumimids $[(\text{THF})\text{Ca}(\text{NSiPh}_3)]_4$ **1** durch Protonolysereaktion von Dibenzylcalcium mit Triphenylsilylamin.

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, ist löslich in THF und Toluol, schwerlöslich in Et_2O und unlöslich in n -Hexan. Die Festkörperstruktur von **1** weist eine leicht verzerrt kubische Anordnung von Ca- und N-Atomen auf, ähnlich der Struktur des leichteren Mg-Homologen $[(\text{THF})\text{Mg}(\text{NSiPh}_3)]_4$, das von Himmel et al. durch Umsetzung von $[\text{Mg}(n\text{Bu})_2]$ mit H_2NSiPh_3 erhalten wurde.^[4c] Die Ca-Atome in **1** sind jeweils von drei μ_3 -Imid-Stickstoffatomen und einem THF-Molekül koordiniert, wobei der kürzeste Ca-Aren-Abstand 3.154(2) Å beträgt. Die Ca-N-Bindungslängen in **1** liegen zwischen 2.298(2) Å und 2.390(2) Å und sind damit deutlich kürzer als jene in $[(\text{THF})_3\text{Ca}(\text{AlH})_3(\text{NBu})_4]$ mit 6-fach koordinierten Ca-Ionen (durchschnittlich 2.490(2) Å).^[2] Als weitere Vergleichsmöglichkeit sei das Dimer $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ genannt, welches zwei ver-

*] B. M. Wolf, Dr. C. Maichle-Mössmer, Prof. Dr. R. Anwander
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: reiner.anwander@uni-tuebingen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607608> zu finden.

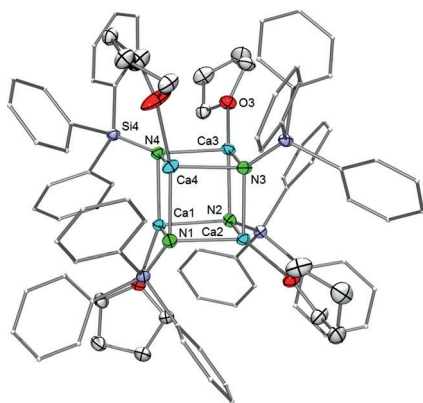
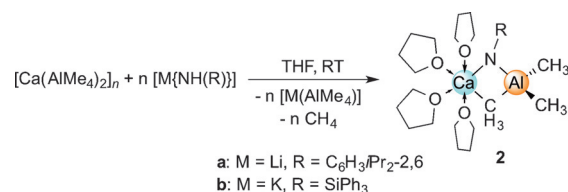


Abbildung 1. Festkörperstruktur von $[(\text{THF})\text{Ca}(\text{NSiPh}_3)]_4$ (**1**) ohne Wasserstoffatome. Die Kohlenstoffatome der Aromaten sind mit reduziertem Radius dargestellt. Alle anderen Atome sind mit Ellipsoiden dargestellt, die 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechen. Die Elementarzelle enthält zwei voneinander unabhängige Moleküle, von denen eines dargestellt ist (vergl. Hintergrundinformation).

brückende (μ_2) und zwei terminale Amidoliganden mit Ca-N-Bindungslängen von 2.47 Å bzw. 2.27 Å aufweist.^[19] Die bei nahezu rechtwinkligen Ca-N-Ca- und N-Ca-N-Bindungswinkel im Heterokuban-Gerüst von **1** liegen zwischen 88.65(6)° und 93.23(6)° bzw. zwischen 86.50(6)° und 91.20(6)°.

Alle Versuche, das Kubangerüst von **1** aufzubrechen, um dadurch niedriger aggregierte Imidspezies zu generieren, waren bisher nicht erfolgreich. Weder die Komplexierung mit neutralen Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin noch der Zusatz von Lewis-Säuren wie AlMe_3 waren zielführend. So führte die Zugabe von verschiedenen Mengen AlMe_3 zu **1** in THF zu keiner Reaktion, während in Toluol ein Produktgemisch, hauptsächlich bestehend aus Imidoalanen und $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$, erhalten wurde. Allerdings kann $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ wiederum zusammen mit Alkalimetallamiden $[\text{M}\{\text{NH}(\text{R})\}]$ auch direkt als Vorstufe in Salzmetathese-Protonolyse-Reaktionsfolgen eingesetzt werden. Verglichen mit einer doppelten Deprotonierung des Amins liegt der klare Vorteil dieses Protokolls in der Bildung eines weniger reaktiven Alkalimetalltetramethylaluminats $[\text{M}(\text{AlMe}_4)]$ anstatt des sehr reaktiven AlMe_3 . Untermuert wird diese Hypothese durch die Bildung komplexer Produktgemische in Reaktionen von $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ mit diversen primären Aminen.^[20] Aufgrund der Unlöslichkeit von $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie dem Fehlen eines Hilfsliganden wurde für die folgenden Synthesen auf THF als Lösungsmittel zurückgegriffen. Die äquimolare Reaktion von $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ mit $[\text{Li}\{\text{NH}(\text{Dipp})\}]$ verlief innerhalb von 30 Stunden bei Raumtemperatur, wobei die Entwicklung von Methan die Bildung einer Imidspezies anzeigte. Die Reaktion mit $[\text{K}\{\text{NH}(\text{SiPh}_3)\}]$ unter denselben Bedingungen verlief deutlich schneller und ebenfalls unter Entwicklung von Methan. Durch kristallographische Untersuchungen wurde bestätigt, dass in diesen Reaktionen die in Schema 2 gezeigten, monomeren Calciumimidspezies $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\mu_2\text{-NR})(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$ (**2a**, R = Dipp; **2b**, R = SiPh_3) gebildet wurden. Verbindung **2a** wurde aus einer Mischung von THF und Toluol in 57% Ausbeute kristallisiert



Schema 2. Synthese der heterobimetallichen Calciumimide $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\mu_2\text{-NR})(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$ **2a** (R = Dipp) und **2b** (R = SiPh_3) mittels einer Salzmetathese-Protonolyse-Reaktionsfolge.

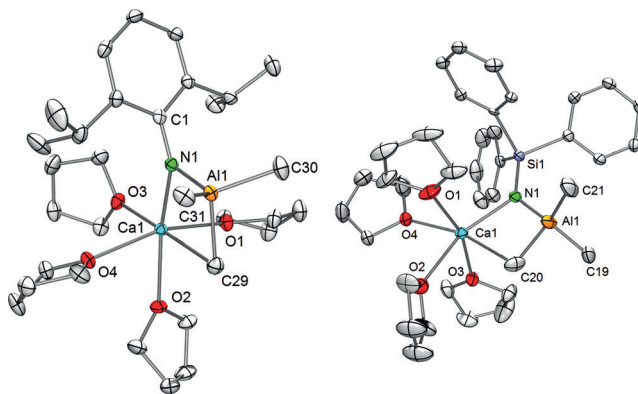


Abbildung 2. Festkörperstrukturen der heterobimetallichen Calciumimide $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\mu_2\text{-NR})(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$ **2a** (links, R = Dipp) und **2b** (rechts, R = SiPh_3). Wasserstoffatome sind weggelassen; alle anderen Atome sind mit Ellipsoiden dargestellt, die 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechen.

(monoklin, Cc), **2b** wurde als weißer Feststoff in 78% Ausbeute erhalten und aus einer gesättigten THF-Lösung kristallisiert (monoklin, $P2_1/\bar{n}$). Die Struktur motive dieser heterobimetallichen Komplexe (Abbildung 2) können als Lewis-Säure(AlMe_3)-stabilisierte, terminale Calciumimide beschrieben werden. Ähnliche AlMe_3 -stabilisierte Imidspezies sind bereits aus der Seltenerdmetall-Chemie bekannt. So gelang Mindiola et al. die Herstellung des Scandiumimids $[(\text{PNP})\text{Sc}(\mu_2\text{-NDipp})(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$ ($\text{PNP} = \text{N}[2\text{-P}(\text{CH}_2\text{Me}_2)_2\text{-4-Methylphenyl}]_2$) durch Zugabe von AlMe_3 zur Amidvorstufe $[(\text{PNP})\text{Sc}(\text{NHDipp})(\text{CH}_3)]$.^[21] Kürzlich haben wir die dimeren Spezies $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-NDipp})(\mu_3\text{-NDipp})\{(\mu_2\text{-Me})_2\text{AlMe}\}(\text{AlMe}_4)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd}$)^[10] sowie die monomeren Komplexe $[\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}\text{Ln}(\mu_2\text{-NR})(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2]$ ($\text{Tp}^{\text{Bu,Me}} = \text{Tris}(3\text{-Me}, 5\text{-}i\text{Bu-pyrazolyl})\text{borat}$; $\text{Ln} = \text{Y, R} = i\text{Bu, Ad, C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,6}$; $\text{Ln} = \text{Ho, R} = i\text{Bu, Ad}$)^[22,23] beschrieben, welche ähnliche Konnektivitäten aufweisen.

Die Ca-Atome in **2a** und **2b** sind von verbrückenden Imido- und Methylgruppen sowie von jeweils 4 Molekülen THF verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Ca-N-Bindungen sind mit 2.236(2) Å (**2a**) und 2.280(2) Å (**2b**) erwartungsgemäß kürzer als im homometallischen Imid **1** (μ_2 vs. μ_3). Die Ca-C($\mu\text{-CH}_3$)-Abstände von 2.651(2) Å (**2a**) und 2.668(2) Å (**2b**) sind größer, verglichen mit dem 6-fach koordinierten Bis(tetramethylaluminat)-Komplex $[(\text{phen})\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]$ ^[11] (durchschn. 2.584(7) Å) und vergleichbar zu den Abständen im strukturverwandten Amidkomplex $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{-GaEt}_3\}_2]$ ^[24] (2.656(5) und 2.697(4) Å). Die Al-N-Abstände

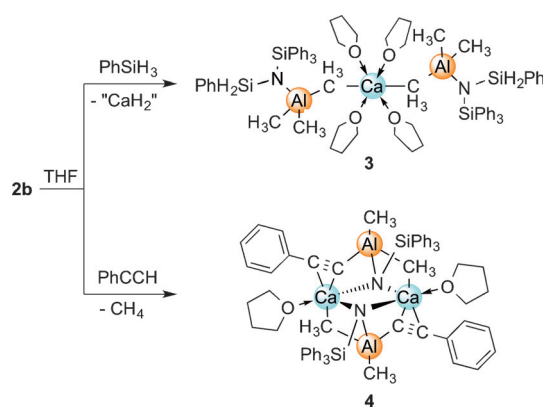
von 1.849(2) Å (**2a**) und 1.831(2) Å (**2b**) sind ähnlich wie jene in vergleichbaren Imidoalanen.^[25–28] Erwähnenswert ist, dass derartige homometallische Imidoalane zwar ausgehend von Alkylaluminiumverbindungen oder Alanen und primären Aminen hergestellt werden können, verglichen mit Tetramethylaluminat-Vorstufen findet die zweite Deprotonierung hier allerdings stets unter sehr harschen Bedingungen statt. So wurde beispielsweise das Dimer $[\text{Mes}^*\text{AlNSiPh}_3]_2$ ($\text{Mes}^* = \text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3-2,4,6$) durch Umsetzung von $[\text{Mes}^*\text{AlH}_2]_2$ mit H_2NSiPh_3 bei 135 °C ohne Zusatz eines Lösungsmittels in 15 % Ausbeute hergestellt.^[28] Ein weiteres Beispiel ist die Thermolyse von $[\text{Me}_2\text{AlN(H)SiPh}_3]_2$ bei 185 °C, welche das tetramere Aluminiumimid $[\text{MeAlNSiPh}_3]_4$ liefert.^[29] Die ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **2b** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen ein scharfes Singulett bei rund –1.0 ppm mit einem Integral von 9H (= $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), was auf einen schnellen Austausch verbrückender und terminaler Methylgruppen hindeutet. Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass selbst bei Temperaturen bis –90 °C keine Dekoaleszenz dieser Signale zu beobachten ist. Mit den Calciumimiden **1** und **2** wurden folgend auch erste Reaktivitätsstudien durchgeführt. Es zeigte sich, dass Verbindung **2b** von seinem SiPh_3 -Rückgrat profitiert, was eine bessere Löslichkeit in etherischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie eine geringere Neigung zur C-H-Bindungsaktivierung, wie sie für **2a** an den *i*Pr-Gruppen beobachtet wurde, zur Folge hat. Wie Chen et al. zeigte, ist das terminale Scandiumimid $[\text{LSc}(\text{NDipp})(\text{DMAP})]$ ($\text{DMAP} = 4\text{-Dimethylaminopyridin}$, $\text{L} = [\text{MeC}\{\text{N}(\text{Dipp})\}\text{CHC}\{\text{Me}\}\{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}\}]^-$) in der Lage, das Silan PhSiH_3 zu aktivieren, was zur Bildung des vermeintlichen Anilid-Hydrid-Komplexes $[\text{LSc}(\text{H})\{\text{N}(\text{Dipp})(\text{SiH}_2\text{Ph})\}]$ führt, der indirekt durch eine Abfangreaktion mit einem Carbodiimid, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$, nachgewiesen werden konnte.^[30] Vergleichbare 1,2-Additionen wurden mit den Imiden **1** und **2b** durchgeführt. Während die Reaktionen von **1** mit unterschiedlichen Mengen PhSiH_3 in THF oder Toluol keine definierten Produkte lieferten, konnte die Umsetzung von **2b** mit einem Äquivalent PhSiH_3 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zu einem neuen Komplex **3** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie innerhalb von 6 h bei Raumtemperatur verfolgt werden (Schema 3 und Abbildung S26 (In-situ-NMR)). In einem größeren Ansatz konnte der Komplex **3** in 83 % Ausbeute isoliert werden (Festkör-

perstruktur von **3**: siehe Hintergrundinformationen). Offensichtlich kommt es bei dieser Reaktion zur Addition einer H-Si-Bindung an eine Ca-N-Bindung, was nach einem Schlenk-Gleichgewicht zum homoleptischen Calciumamidoaluminat $[(\text{THF})_4\text{Ca}\{(\mu_2\text{-Me})\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiPh}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph}))\}_2]$ (**3**) und putativem Calciumhydrid $[\text{CaH}_2(\text{L})_x]$ ($\text{L} = \text{neutrale Lewis-Base}$) führt. Alle bisherigen Versuche, diese CaH_2 -Spezies zu isolieren, schlugen fehl. Mittels In-situ- ^1H -NMR-Spektroskopie konnte allerdings eine breite Resonanz zwischen 4.1 und 4.7 ppm ($[\text{D}_8]\text{THF}$) ausgemacht werden, welche wir einer Hydridspezies zuschreiben (Abbildung S26). Ähnliche Beobachtungen von kolloidalem Calciumhydrid $[\text{CaH}_2(\text{L})_x]_y$ wurden bereits von Okuda und Mitarbeitern bei der Hydrogenolyse des Komplexes $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2]$ gemacht ($\delta = 3.9\text{--}5.4$ ppm in $[\text{D}_8]\text{THF}$; $\text{L} = \text{neutrale Lewis-Base}$).^[31,32] In einer weiteren stöchiometrischen Reaktion von **2b** mit dem mäßig C-H-aciden Phenylacetylen ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$) in THF wurde die Robustheit des Imidoliganden im Vergleich zu den AlMe -Einheiten untersucht (Schema 3). Methanentwicklung während der Reaktion und das Fehlen von NH-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum deuteten auf die Protonierung einer AlMe -Einheit sowie auf einen intakten Imidoliganden in der neuen Verbindung **4** hin, welche in 72 % Ausbeute erhalten wurde. Eine Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass der dimere Komplex $[(\text{THF})\text{Ca}\{\text{NSiPh}_3\}\{\text{AlMe}_2(\text{CCPh})\}]_2$ (**4**) (Festkörperstruktur von **4**: siehe Hintergrundinformationen) gebildet wurde, in welchem sich der Imidoligand in einer verbrückenden Position zwischen zwei Ca-Zentren und einem Al-Atom befindet. Eine Methylgruppe ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$) sowie die Phenylacetylid-Einheit ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$) verbrücken jeweils ein Al- und zwei Ca-Zentren. Ähnliche Beobachtungen wurden von Schmidt et al. bei der Synthese von $[\text{Al}(\text{CCPh})(\text{NBn})]_6$ aus dem Imidoalan $[\text{Al}(\text{H})(\text{NBn})]_6$ und $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ gemacht.^[33]

Zusammenfassend gelang die Synthese des ersten homometallischen Calciumimids $[(\text{THF})\text{Ca}(\text{NSiPh}_3)]_4$ durch Reaktion vom Dibenzylcalcium mit H_2NSiPh_3 sowie dessen vollständige Charakterisierung. Während die Reaktion von $[\text{CaBn}_2]_n$ mit H_2NDipp zur Bildung des unerwünschten Bisamids $[(\text{THF})_x\text{Ca}(\text{NHDipp})_2]$ führte, konnten durch Einsatz von $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ in einer Salzmetathese-Protonolyse-Reaktionsfolge mit $[\text{Li}\{\text{NH}(\text{Dipp})\}]$ und $[\text{K}\{\text{NH}(\text{SiPh}_3)\}]$ die heterobimetallischen Imide $[(\text{THF})_4\text{Ca}(\mu_2\text{-NR})(\mu_2\text{-Me})\text{-AlMe}_2]$ ($\text{R} = \text{Dipp}, \text{SiPh}_3$) isoliert und charakterisiert werden. Die vorliegende Arbeit unterstreicht sowohl das große Potential von Erdalkalimetalltetraalkylaluminaten als Vorstufen für Imide als auch die Vielseitigkeit des SiPh_3 -Rückgrats zur Auslotung der Reaktivität von $\text{Ca}=\text{NR}$ -Einheiten.

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von $[\text{CaBn}_2]_n$ (111 mg, 0.50 mmol) in Toluol/ Et_2O (V 1:1, 4 mL) wurden eine Lösung von H_2NSiPh_3 (137 mg, 0.50 mmol) in Toluol (1 mL) sowie 10 Tropfen THF gegeben. Die gelbliche Suspension wurde bei 40 °C für 60 h gerührt, was zur Bildung einer klaren gelben Lösung führte. Nachdem das Volumen der Reaktionsmischung auf ungefähr 1 mL reduziert worden war, führte die Zugabe von *n*-Hexan (3 mL) zur Bildung eines gelblichen Feststoffs der isoliert, mit *n*-Hexan (2×1 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 133 mg, 0.09 mmol, 69 %. Einkristalle für die Strukturbestimmung wurden aus einer gesättigten THF-



Schema 3. Reaktivität von **2b** gegenüber Phenylsilan und Phenylacetylen.

Lösung bei Raumtemperatur gewonnen. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 26 °C): δ = 7.53 (m, 6H, *m*-ArH), 7.21 (m, 6H, *o*-ArH), 7.14 (m, 3H, *p*-ArH), 3.62 (m, 4H, O-CH₂, thf), 1.78 ppm (m, 4H, CH₂, thf). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 26 °C): δ = 150.6 (*ipso*-ArC), 135.9 (*o*-ArC), 128.3 (*m*-ArC), 127.7 (*p*-ArC), 68.4 (O-CH₂, thf), 26.6 ppm (CH₂, thf). DRIFT: $\tilde{\nu}$ = 3054 (m), 3006 (w), 2983 (m), 2881 (vw), 1956 (vw), 1888 (vw), 1822 (vw), 1771 (vw), 1652 (vw), 1560 (vw), 1474 (w), 1423 (m), 1372 (vw), 1295 (vw), 1259 (w), 1180 (w), 1152 (vw), 1091 (s), 1035 (s), 984 (vs), 910 (w), 882 (m), 740 (s), 704 (vs), 686 (s), 621 (vw), 522 (vs), 510 (s), 503 (s), 457 (s), 447 (s), 418 (m) cm⁻¹. Elementaranalyse (%) ber. für C₈₈H₉₂N₄Ca₄O₄Si₄ (1542.38 g mol⁻¹): C 68.53, H 6.01, N 3.63; gef.: C 68.57, H 6.24, N 3.61.

2a: $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ (79 mg, 0.37 mmol) wurde in THF (2 mL) suspendiert und eine Lösung von $[\text{Li}(\text{NH}(\text{Dipp}))]$ (67 mg, 0.37 mmol) in THF (2 mL) wurde langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 36 h bei Raumtemperatur gerührt wonach Toluol (3 mL) zu der nun klaren Lösung gegeben wurde. Das Produkt kristallisierte bei -35 °C in Form von farblosen Kristallen, welche isoliert und unter Vakuum getrocknet wurden. Kristallisierte Ausbeute: 121 mg, 0.21 mmol, 57 %. Einkristalle für die Strukturbestimmung wurden aus einer gesättigten THF/Toluol-Lösung (V 1:1) bei -35 °C erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 26 °C): δ = 6.56 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4 Hz, *m*-ArH), 5.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4 Hz, *p*-ArH), 4.20 (sep, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Hz, *iPr*-CH), 3.62 (m, 16H, O-CH₂, thf), 1.77 (m, 16H, CH₂, thf), 0.99 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Hz, *iPr*-CH₃), -1.00 ppm (s, 9H, Al-CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 26 °C): δ = 162.1 (*ipso*-ArC), 139.2 (*o*-ArC), 122.0 (*m*-ArC), 109.3 (*p*-ArC), 68.4 (O-CH₂, thf), 26.5 (CH₂, thf), 26.4 (*iPr*-CH), 26.4 (*iPr*-CH₃), -2.0 ppm (Al-CH₃). DRIFT: $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2908 (m), 2803 (w), 1577 (w), 1539 (vw), 1456 (m), 1400 (s), 1371 (w), 1325 (m), 1255 (m), 1218 (w), 1192 (w), 1150 (m), 1100 (vw), 1033 (vs), 982 (vw), 880 (s), 803 (w), 765 (w), 748 (m), 709 (s), 668 (vs), 618 (s), 575 (m), 561 (w), 546 (w), 475 (m), 438 (w), 422 (m) cm⁻¹. Elementaranalyse (%) ber. für C₃₁H₃₈NaAlCaO₄ (575.87 g mol⁻¹): C 64.66, H 10.15, N 2.43; gef.: C 64.44, H 10.21, N 2.56.

2b: $[\text{Ca}(\text{AlMe}_4)_2]_n$ (172 mg, 0.80 mmol) wurde in THF (2 mL) suspendiert und eine Lösung von $[\text{K}(\text{NH}(\text{SiPh}_3))]$ (251 mg, 0.80 mmol) in THF (2 mL) wurde langsam zugegeben. Nachdem die klare und farblose Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt hatte, wurde der ausgefallene, weiße Niederschlag abgetrennt, mit kaltem THF (2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 421 mg, 0.62 mmol, 78 %. Einkristalle für die Strukturbestimmung wurden aus einer ges. THF-Lösung bei -35 °C erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 26 °C): δ = 7.60 (m, 6H, ArH), 7.04 (m, 9H, ArH), 3.62 (m, 16H, O-CH₂, thf), 1.77 (m, 16H, CH₂, thf), -1.08 (s, 9H, Al-CH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 26 °C): δ = 150.3 (*ipso*-ArC), 137.0 (*o*-ArC), 126.8 (*m*-ArC), 126.6 (*p*-ArC), 68.4 (O-CH₂, thf), 26.6 (CH₂, thf), -1.05 (Al-CH₃) ppm. DRIFT: $\tilde{\nu}$ = 3042 (vw), 2984 (vw), 2883 (w), 2800 (vw), 1479 (vw), 1457 (vw), 1424 (w), 1255 (vw), 1180 (vw), 1150 (w), 1096 (m), 1032 (s), 934 (w), 877 (m), 739 (m), 705 (vs), 694 (s), 667 (m), 618 (w), 568 (vw), 511 (s), 520 (m), 460 (vw), 424 (vw) cm⁻¹. Elementaranalyse (%) ber. für C₃₇H₅₆NaAlCaO₄Si (674.00 g mol⁻¹): C 65.94, H 8.38, N 2.08; gef.: C 66.24, H 8.14, N 2.18.

Die kompletten experimentellen und analytischen Einzelheiten der Verbindungen **1–4** sind in den Hintergrundinformationen enthalten. CCDC 1495862 (**1**), 1495864 (**2a**), 1495865 (**2b**), 1495866 (**3**) und 1495863 (**4**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (Grant: AN 238/15-1) und der Carl Zeiss-Stiftung (PhD-Stipendium für B.M.W.) für finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Alkyl · Aluminium · Calcium · Imide · Protonolyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13893–13897
Angew. Chem. **2016**, *128*, 14097–14101

- [1] L. Meunier, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1903**, *136*, 758.
- [2] $[(\text{THF})_n\text{Ca}(\text{AlH}_3)(\text{NBu})_4]$ wurde aus einer Mischung aus Ca(AlH_4)₂, $[\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)]$ und *t*BuNH₂ in THF unter H₂-Entwicklung erhalten: a) S. Cucinella, G. Dozzi, G. Perego, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 257–264; b) G. Del Piero, M. Cesari, S. Cucinella, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 265–274.
- [3] T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 356–357; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350–351.
- [4] a) W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254–3261; b) J. A. Rood, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7259–7261; c) A. Fuchs, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 41–43; d) J. A. Rood, S. E. Hinman, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3935–3942.
- [5] S. Cucinella, G. Dozzi, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 17–26.
- [6] Zu Synthesen und Strukturen von anorganischen Calciumimiden, siehe: a) T. Sichla, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2079–2082; b) S. Bhattacharya, G. Wu, C. Ping, Y. P. Feng, G. P. Das, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11381–11384.
- [7] Übersichtsartikel zur Organocalcium-Chemie: a) M. Westerhausen, J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, M. Köhler, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *45*, 29–72; b) A. Torvisco, K. Ruhlandt-Senge, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *45*, 1–27; c) M. Westerhausen, J. Langer, S. Kriek, B. Glock, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 143–184; d) W. D. Buchanan, D. G. Allis, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4449–4465; e) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876; f) M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 13–32; g) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1516–1531; h) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292–6306; i) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1950–1956; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994–2001; j) M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2006**, 4755–4768; k) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761–2774; l) M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2975–2977; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3063–3065; m) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329–367.
- [8] a) M. Köhler, A. Koch, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2016**, *35*, 242–248; b) M. Köhler, H. Görls, J. Langer, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5237–5239; c) M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 8647–8653; d) P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5715–5719; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5825–5829; e) M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11292–11295; f) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1274–1280.
- [9] D. Schädle, C. Schädle, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2012**, *31*, 5101–5107.
- [10] D. Schädle, C. Schädle, D. Schneider, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Organometallics* **2015**, *34*, 4994–5008.
- [11] O. Michel, C. Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2009**, *28*, 4783–4790.
- [12] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, *23*, 178–183.
- [13] a) M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 273–284; b) P. M. Nowakowski, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 95–103.

- [14] M. Sietzen, H. Wadepohl, J. Ballmann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4094–4103.
- [15] Y. Li, S. Banerjee, A. L. Odom, *Organometallics* **2005**, *24*, 3272–3278.
- [16] C. Lorber, L. Vendier, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12203–12219.
- [17] S. D. Cosham, A. L. Johnson, K. C. Molloy, A. J. Kingsley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12053–12063.
- [18] Das Produkt $[(\text{THF})_x\text{Ca}(\text{NHDipp})_2]$ wurde nicht isoliert, die Signale einer In-situ- ^1H -NMR-spektroskopischen Studie (Abbildung S5) passen jedoch zu den Literaturwerten: C. Glock, F. M. Younis, S. Ziemann, H. Görls, W. Imhof, S. Kriek, M. Westerhausen, *Organometallics* **2013**, *32*, 2649–2660.
- [19] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127–140.
- [20] In einer ähnlichen Untersuchung fanden Mitzel und Mitarbeiter heraus, dass die Reaktion von $\text{Ca}(\text{AlEt}_4)_2$ mit 2 Äquiv. HNiPr_2 nicht zur Bildung des gewünschten Produkts $\text{Ca}[(\text{NiPr}_2)(\text{AlEt}_3)]_2$, sondern zu den Komplexen $[\text{Ca}(\text{NiPr}_2)(\text{AlEt}_4)]_2$ und $[\text{AlEt}_2(\text{NiPr}_2)]_2$ führt, was die unerwünschte Beteiligung von gebildetem AlEt_3 an derartigen Reaktionen unterstreicht: M. Hülsmann, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4200–4209.
- [21] J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8502–8505; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8630–8633.
- [22] D. Schädle, C. Maichle-Mössmer, C. Schädle, R. Anwänder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 662–670.
- [23] D. Schädle, M. Meermann-Zimmermann, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwänder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1334–1339.
- [24] M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Oßberger, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 575–577.
- [25] W. Uhl, A. Vogelpohl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 93–97.
- [26] J. Löbl, A. Y. Timoshkin, T. Cong, M. Necas, H. W. Roesky, J. Pinkas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5678–5685.
- [27] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791–797.
- [28] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6906–6911.
- [29] D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, T. M. Nicholson, M. M. Olmstead, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2600–2603.
- [30] J. Chu, E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2013**, *32*, 1137–1140.
- [31] V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311–2314.
- [32] Zu ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen definierter Ca-H-Ca-Einheiten, siehe: a) V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4794–4797; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4872–4876; b) V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4927–4933; c) P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4528–4531; d) S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558.
- [33] N. D. Reddy, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2374–2378.

Eingegangen am 5. August 2016

Online veröffentlicht am 30. September 2016