

Synthese, Charakterisierung und Reaktivitätsuntersuchungen von Aryl- und 1-Alkenylcalcium-Verbindungen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)



seit 1558

Vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker Mathias Köhler
geboren am 20.05.1986 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

2015

Gutachter:

1. Prof. Dr. Matthias Westerhausen, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. (em.) Dr. Günter Kreisel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. Jun Okuda, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Tag der öffentlichen Verteidigung:

15.04.2015

„Wir verweilen nie lange im Gestern. Wir geben niemals auf, öffnen neue Türen und entwickeln neue Ideen, weil wir neugierig sind ... und die Neugier ist es, die uns neue Wege beschreiten lässt.“

– Walt Disney

Danksagung

Diese Arbeit wurde von Oktober 2012 bis Januar 2015 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen am Institut für anorganische und analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt. Bei Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen möchte ich mich daher für die interessante Aufgabenstellung und die freundliche Unterstützung sowie für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas bedanken. Weiterhin danke ich ihm für die Anfertigung des Erstgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Günter Kreisel danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Jun Okuda von der Rheinisch-Westfälischen Technische Hochschule Aachen danke ich für die Anfertigung des Drittgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Ulrich S. Schubert, Herrn Dr. M. Hager und Herrn S. Bode danke ich für die gute Zusammenarbeit und die gelungene Kooperation mit dem Institut für organische und makromolekulare Chemie, insbesondere bei Fragestellungen zur Polymeranalytik und Gaschromatographie.

Für das gute Arbeitsklima danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Westerhausen. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. R. Fischer, Herrn Dr. J. Langer, Frau Dr. A. Malassa und Herrn S. Bode sowie Frau R. Suxdorf für die zahllosen Diskussionen, in denen viele Probleme und Fragen besprochen werden konnten. Vielen Dank für die großartige Hilfsbereitschaft und die Unterstützung bei Problemen aller Art. Weiterhin danke ich Frau Dr. A. Malassa und Herrn Dr. R. Fischer für das Korrekturlesen dieser Arbeit und den äußerst hilfreichen Anmerkungen.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Görls für die Durchführung der Röntgeneinkristallstrukturanalysen und für die Lösung der Datensätze vieler Verbindungen.

Für die Messung der zahlreichen NMR-Spektren danke ich vor allem Frau B. Rambach und weiterhin auch Herrn F. Reinhardt und Herrn Dr. M. Friedrich. Herrn Dr. M. Friedrich danke ich ebenfalls für die Messung der EPR-Spektren paramagnetischer Proben. Für das Abfüllen und Messen von Elementaranalysen danke ich Frau R. Suxdorf.

Herrn C. Greiner danke ich für die Reparatur der vielen Glasgefäße, die während der Arbeiten zu Bruch gegangen sind.

Weiterhin bin ich allen Mitarbeitern des Instituts für anorganische und analytische Chemie zu Dank verpflichtet, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Studenten bedanken, die ich im Rahmen ihrer Forschungspraktika betreut habe. Das fleißige und engagierte Arbeiten von Herrn R. Freund, Herrn J. Ahner, Herrn S. Münch und Herrn J. Stobbe hat zum Gelingen dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag geleistet.

Herrn M. Thomas von der Rheinischen Friedrich-Willhelms-Universität Bonn danke ich für die Berechnung von Orbitalenergien einiger organischer Substrate.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die großartige Unterstützung, die vielen Diskussionen und zahlreichen Anregungen während des Studiums und der Promotion.

Abschließend möchte ich der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der chemischen Industrie e. V. für die finanzielle Unterstützung während der Promotion durch ein Chemiefonds-Stipendium vom 01.11.2012 bis zum 31.10.2014 danken. Ferner gilt mein Dank der Graduierten-Akademie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsabschlussstipendium vom 01.11.2014 bis zum 15.04.2015.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Tabellenverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
1. Einleitung.....	1
1.1. Allgemeiner Überblick und Historie.....	1
1.2. Aktivierung von Calcium.....	7
1.3. Arylcalcium-Verbindungen – Stand der Forschung	10
1.4. Anwendung von Organocalcium-Verbindungen in der metallorganischen und organischen Synthese.....	15
2. Motivation und Zielstellung.....	22
3. Ergebnisse und Diskussion	27
3.1. Arylcalciumhalogenide	27
3.1.1. Kinetische und mechanistische Studien zur Darstellung von Phenylcalciumiodid in THF	27
3.1.2. Untersuchungen zur Synthese von Arylcalciumbromiden mit ausgedehnten π -Systemen.....	31
3.1.3. Alkyl- und Halogensubstituierte Arylcalciumiodide	39
3.2. Anwendung von Arylcalciumhalogeniden in Kreuzkupplungs- reaktionen in Analogie zur <i>Kumada</i> -Kreuzkupplung mit verschiedenen Katalysatoren.....	49
3.2.1. Kreuzkupplungsreaktionen von Arylcalciumiodiden mit Halogenarenen mit $[\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{dppp})]$ als Präkatalysator zur Synthese von substituierten Biphenylen	49

3.2.1. Palladium-katalysierte Homokupplung von substituierten Arylcalciumiodiden zur Synthese von substituierten Oligo(<i>p</i> -phenylenen)	53
3.3. Anwendung von Arylcalciumhalogeniden zur Synthese von Diarylcalcium-Verbindungen.....	59
3.3.1. Diarylcalcium-Komplexe mit thf als Coligand.....	59
3.3.2. Diarylcalcium-Komplexe mit anderen sauerstoff- und stickstoffhaltigen Coliganden	65
3.4. Anwendung von Diphenylcalcium in metallorganischen Synthesen	72
3.4.1. Reaktivitätsstudien zur Synthese von Metallat-Komplexen durch Umsetzung von Diphenylcalcium mit Organometall-Verbindungen elektronegativer Metalle ($EN > 1,0$)	72
3.4.2. Reaktivitätsstudien zur Synthese von Metallat-Komplexen durch Umsetzung von Diphenylcalcium mit Organometall-Verbindungen elektropositiver Metalle ($EN = 1,0$)	79
3.4.3. Reaktivitätsstudien zur Umsetzung von Diphenylcalcium mit C-C-Dreifachbindungssystemen	85
3.5. 1-Alkenylcalcium-Komplexe.....	94
3.5.1. Substratsynthesen zur Darstellung von 1-Iodalkenen.....	94
3.5.2. Synthese und Charakterisierung von benzanellierten 1-Alkenylcalciumiodiden.....	99
3.5.3. Synthese und Charakterisierung von 1-Alkenylcalcium-Komplexen mit isolierter Doppelbindung.....	106
3.6. Stabilitätsuntersuchungen von Organocalcium-Verbindungen.....	111
3.7. Calciumiodid-Komplexe	129
4. Zusammenfassung und Ausblick	136
5. Experimenteller Teil	144
5.1. Allgemeine Anmerkungen	144
5.2. Aktivierung von Calcium.....	145

5.3.	Synthese von organischen Substraten	145
5.3.1.	Synthese von 2,5-Diod-1,4-dimethoxybenzen (10).....	146
5.3.2.	Synthese von (3,4-Dihydronaphthalen-1(2 <i>H</i>)-yliden)- hydrazin.....	146
5.3.3.	Synthese von 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen	147
5.3.4.	Synthese von (1,7,7-Trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2- ylidene)-hydrazin	148
5.3.5.	Synthese von 2-Iod-1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-en	148
5.4.	Synthese von Arylcalcium-Komplexen	149
5.4.1.	Synthese von [Ca(β -Naph)(Br)(thf) ₄] (1).....	149
5.4.2.	Synthese von [Ca(Phen)(Br)(thp) ₄] (2).....	150
5.4.3.	Synthese von [Ca(Phen)(μ -Br)(thf) ₃] ₂ (3).....	151
5.4.4.	Synthese von [Ca(4- ^t Bu-C ₆ H ₅)(I)(thf) ₄] (6)	152
5.4.5.	Synthese von [Ca(α -Naph)(I)(Me-thf) ₄] (7).....	153
5.4.6.	Synthese von [Ca(2,5-Me ₂ -4-I-C ₆ H ₂)(I)(thf) ₄] (9).....	154
5.5.	Kreuzkupplung von Arylcalcium-Komplexen.....	155
5.5.1.	Allgemeine Vorschrift für die Kreuzkupplung von Arylcalcium-Verbindungen mit [NiCl ₂ (dppp)]-Katalysator.....	155
5.5.2.	Bildung von [Ca(2,5-(OctO) ₂ -4-I-C ₆ H ₂)(I)(thf) _n] (12) und Homokupplung mit [Pd(PPh ₃) ₄]-Katalysator zur Herstellung von Oligo(bis(octyloxy)- <i>p</i> -phenylen)	155
5.6.	Synthese von Diarylcalcium-Komplexen	157
5.6.1.	Synthese von [Ca(β -Naph) ₂ (thf) ₄] (14).....	157
5.6.2.	Synthese von [Ca(Ph) ₂ (pmdta)(thf) ₄] (15)	158
5.6.3.	Synthese von [Ca(Ph) ₂ (18-C-6) ₄] (16).....	159
5.7.	Umsetzung von Diphenylcalcium mit organischen und metallorganischen Substraten.....	160
5.7.1.	Synthese von [Ca(thf) ₆][B(Ph) ₄] ₂ (17)	160
5.7.2.	Synthese von [Ca ₂ (μ -Ph) ₃ (thf) ₆][Mg(Ph) ₃ (thf)] (18)	161

5.7.3. Synthese von [(tmeda)(Ph)Ca(μ -Ph) ₂ Li(tmeda)] (20)	162
5.7.4. Synthese von [Ca ₂ (Ph) ₂ (Ph ₂ -C ₄ -Ph ₂)(tmeda) ₂] (22).....	163
5.8. Synthese von 1-Alkenylcalcium-Komplexen	164
5.8.1. Bildung von Cyclohexenylcalciumiodid und Quenching mit CO ₂	164
5.8.2. Synthese von [Ca(1,2-Dihydronaph)(I)(thf) ₄] (25).....	165
5.8.3. Synthese von [Ca(Born)(I)(thf) ₄] (27)	166
5.8.4. Synthese von [Ca(Born)(I)(thp) ₄] (28).....	167
5.9. Synthese von Lithium- und Magnesium-Komplexen als Vergleichssubstanzen.....	168
5.9.1. Bildung von [Li(Phen)(thp) ₂] ₂ sowie Kristallisation von [Li(μ -Phen)(thf) ₂] ₂ (4) und [Li(μ -Br)(thp) ₂] ₂ (5)	168
5.9.2. Bildung von [Li(thf) ₄][Mg(Ph) ₃ (thf)].....	169
5.9.3. Synthese von [Li(tmeda) ₂][Li(Ph ₂ -C ₄ -Ph ₂)-(tmeda)] (21)	170
5.9.4. Synthese von [Mg(1,2-Dihydronaph)(I)(Et ₂ O) ₂] (26)	172
5.10. Probenpräparation für die Stabilitätsuntersuchungen von Organocalcium-Komplexen	172
5.11. Versuchsbeschreibung zur kinetischen Untersuchung der Bildung von Phenylcalciumiodid in THF <i>via</i> Direktsynthese	173
6. Literaturstellenverzeichnis.....	174
7. Anhang.....	A
Eigenständigkeitserklärung.....	T
Tabellarischer Lebenslauf.....	U
Publikationsliste.....	W

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Schematische Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{dx})_2]$	3
Abbildung 2.	Links: schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{}^i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})-(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})_2]_2$; Rechts: schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3)_2(18\text{-C-6})]$	4
Abbildung 3.	Schematische Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{Me}_3\text{Si}-(\text{CH})_3\text{-SiMe}_3\}_2(\text{thf})_2]$	4
Abbildung 4.	Schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{Bz})_2(\text{thf})_4]$	4
Abbildung 5.	Schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{F}_5)\{(2,6\text{-Mes}_2\text{Ph})\text{-N}_3\text{-}(2\text{-TippPh})\}(\text{thf})]$	5
Abbildung 6.	Links: schematische Darstellung der vierkernigen Käfigverbindung $[\text{Ca}_4\text{O}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6]$; Rechts: schematische Darstellung der vierkernigen Käfigverbindung $[\{\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_2\}_3 \cdot \{\text{CaO}(\text{thf})\}]$	6
Abbildung 7.	Aktivierung von Calcium mit flüssigem Ammoniak	9
Abbildung 8.	Reaktionsverlauf der Bildung von Phenylcalciumiodid in THF aus Iodbenzen und aktiviertem Calcium	28
Abbildung 9.	EPR-Spektrum der Mutterlauge von Phenylcalciumiodid in THF	30
Abbildung 10.	Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\beta\text{-Naphl})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ (1)	33
Abbildung 11.	Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4]$ (2)	34
Abbildung 12.	Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Phen})-(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (3)	35
Abbildung 13.	Strukturmotiv von $[\text{Li}(\mu\text{-Phen})(\text{thf})_2]_2$ (4)	37
Abbildung 14.	Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Li}(\mu\text{-Br})-(\text{thp})_2]_2$ (5)	38
Abbildung 15.	Strukturmotiv von $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (6)	40

Abbildung 16. NMR-Spektren und Zuordnung der Signale von 6	41
Abbildung 17. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(3-Cl-C ₆ H ₄)(I)(thf) ₄] (8).....	44
Abbildung 18. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2,5-Diod- 1,4-dimethylbenzen (9).....	45
Abbildung 19. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2,5-Diod- 1,4-dimethoxybenzen (10).....	46
Abbildung 20. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(2,5-Me ₂ -4-I-C ₆ H ₂)(I)(thf) ₄] (11).....	47
Abbildung 21. Zeitlicher Verlauf von M _n und PDI bei der Oligomerisierung von 12 mittels Palladium-katalysierter Homokupplung.....	56
Abbildung 22. SEC-Kurven von Proben der Pd-katalysierten Homokupplung von 12 (Beginn der Reaktion, nach Abbruch der Reaktion und nach Reinigung des Oligo(bis(octyloxy)- <i>p</i> -phenylen).....	57
Abbildung 23. UV-Vis Spektrum des mittels 12 synthetisierten Oligomers und von 2,5-Diod-1,4-bis(octyloxy)benzen als Referenz.....	58
Abbildung 24. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Mg(Ph) ₂ (thf) ₂] (13).....	60
Abbildung 25. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(<i>β</i> -Naph) ₂ (thf) ₄] (13).....	63
Abbildung 26. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von 14	64
Abbildung 27. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(Ph) ₂ (thf)(pmdta)] (15).....	67
Abbildung 28. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von 15	68
Abbildung 29. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(Ph) ₂ (18-C-6)] (16).....	70
Abbildung 30. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(thf) ₆][B(Ph) ₄] ₂ (17).....	74

Abbildung 31. Strukturmotiv von $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_3(\text{thf})_6][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ (18).....	76
Abbildung 32. Schematische Darstellung der Struktur des von <i>Fischer et al.</i> veröffentlichten Calciumcuprates.	77
Abbildung 33. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von 18	77
Abbildung 34. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Li}(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ (19)	80
Abbildung 35. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{tmeda})(\text{Ph})\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ (20).....	82
Abbildung 36. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von 20	84
Abbildung 37. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})]$ (21)	87
Abbildung 38. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2]$ (22).....	88
Abbildung 39. Verdrillung des dianionischen Liganden bei 21 und 22	89
Abbildung 40. Feststoff EPR-Spektren von 21 und 22	90
Abbildung 41. EPR-Spektrum der Toluol-Lösung von 21	91
Abbildung 42. EPR-Spektrum der Mutterlauge von 22	91
Abbildung 43. ^1H -NMR-Spektrum der Hydrolyseprodukte von 22	93
Abbildung 44. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumiodid (23).....	96
Abbildung 45. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,2-Bis(6-methoxy-1,2-dihydronaphthalen-1-yl)diazin (24)	97
Abbildung 46. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (25)	102
Abbildung 47. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von 25	104
Abbildung 48. Strukturmotiv von $[\text{Mg}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (26).	105
Abbildung 49. Strukturmotiv von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (27).	107

Abbildung 50. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(Born)(I)(thp) ₄] (28)	108
Abbildung 51. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von 28	109
Abbildung 52. Allgemeine Struktur von Aryl- und Alkenylcalcium- Verbindungen im Hinblick auf Einflussparameter der Solvensspaltung.	111
Abbildung 53. Zeitabhängige ¹ H-NMR-Spektren (aromatischer Bereich), einer 0,13 M Lösung von [Ca(Ph)(I)(thf) ₄] in THF/[D ₆]Benzen (2:1) bei 22 °C, gemessen bei 400 MHz.....	112
Abbildung 54. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von [Ca(Ph)(I)(thf) ₄]-Lösungen in THF/[D ₆]Benzen (2:1) mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen.....	116
Abbildung 55. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von [Ca(Ph)(I)(thf) ₄]-Lösungen in THF/[D ₆]Benzen (2:1) bei verschiedenen Temperaturen.	117
Abbildung 56. Zeitabhängige ¹ H-NMR-Spektren (Ausschnitt des aromatischen Bereichs) einer 0,12 M Lösung von [Ca(Ph)(Hmds)(thf) ₃] in THF/[D ₆]Benzen (2:1) bei 22 °C, gemessen bei 400 MHz.	119
Abbildung 57. Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von Phenylcalcium-Spezies in einer 0,12 M Lösung von [Ca(Ph)(Hmds)(thf) ₃] in THF/[D ₆]Benzen (2:1) bei 22 °C.	119
Abbildung 58. Zeitabhängiger Verlauf der Benzenbildung und der Abnahme der Konzentration der primären Phenylcalcium- Spezies einer 0,12 M Lösung von [Ca(Ph)(Hmds)(thf) ₃] in THF/[D ₆]Benzen (2:1) bei 22 °C.	121
Abbildung 59. Zeitabhängiger Ablauf des Zerfalls der primären Organocalcium-Spezies von [Ca(α-Naph)(I)(thf) ₄], [Ca(α-Naph)(Hmds)(thf) ₃], [Ca(Ph)(I)(thf) ₄] und [Ca(Ph)(Hmds)(thf) ₃] in THF/[D ₆]Benzen (2:1) bei 22 °C.	122

Abbildung 60. Zeitabhängiger Ablauf des Zerfalls der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{X})(\text{thf})_n]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{HmDs}, \alpha\text{-Naph}$) in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C.	122
Abbildung 61. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\text{R})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}, \alpha\text{-Naph}, 1,2\text{-Dihydronaph}$) in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C.	124
Abbildung 62. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{thf}, \text{thp}, [\text{D}_8]\text{thf}$) in L/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C und von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{dme})_3]\text{I}$ in DME/ $[\text{D}_6]$ Benzen (3:1) bei 22 °C.....	125
Abbildung 63. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\text{Naph})(\text{I})(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{thf}, \text{Me-thf}$) in L/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C.	127
Abbildung 64. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{thf})_4]$ (29)	130
Abbildung 65. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{Me-thf})_4]$ (30)	131
Abbildung 66. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})_2(18\text{-C-6})]$ (31).....	132
Abbildung 67. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})(\text{diglyme})_2]\text{I}$ (32)	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Vergleich der wichtigsten Struktur- und NMR Daten von 8 , 11 und $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ und $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$	48
Tabelle 2. Ergebnisse der Kreuzkupplungs-Experimente von Arylcalciumiodiden mit Halogenarenen.	50
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Naphthylcalcium-Derivaten	63
Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel von Diarylcalcium-Verbindungen	71
Tabelle 5. Bindungslängen und -winkel der von <i>Langer et al.</i> veröffentlichten Modifikation 1 von $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{B}(\text{Ph})_4]_2$ und der in dieser Arbeit gezeigten Modifikation 2.	75
Tabelle 6. Vergleich der Strukturdaten von 19 , 20 und $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$	83
Tabelle 7. Ergebnisse der NMR-Experimente zur Untersuchung der Stabilität von Verbindungen des Typs $[\text{Ca}(\text{R})(\text{X})(\text{L})_n]$ und verwandten Verbindungen in Lösungen von verschiedenen Ethern	113
Tabelle 8. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Calciumiodid-Komplexen des Typs $[\text{CaI}_2(\text{L})_n]$ und $[\text{CaI}(\text{L})_n]\text{I}$	129

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aren
{ ¹ H}	protonenentkoppeltes NMR-Spektrum
18-C-6	Kronenether 18-Krone-6
b	breites Signal
Born	1,7,7-Trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-ene-2-yl / Bornen-2-yl
<i>br</i>	verbrückend
Bz	Benzyl
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	correlation spectroscopy
Cp	Cyclopentadienid
d	Duplett
diglyme	Diethylenglycoldimethylether
1,2-Dihydronaph	1,2-Dihydronaphth-4-yl
DME	als Lösungsmittel verwendetes 1,2-Dimethoxyethan
dme	koordiniertes 1,2-Dimethoxyethan
dppp	Diphenylphosphinopropan
dx	koordiniertes 1,4-Dioxan
EN	Elektronegativität
Et ₂ O	Diethylether
EPR	electron paramagnetic resonance
Hal	Halogenid
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
Hmds	Hexamethyldisilazid
hmteta	N,N,N',N'',N''',N''''-Hexamethyltriethyltetraamin
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
<i>i</i>	iso / ipso
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
m	Multipllett
<i>m</i>	meta
M	Molarität

Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Naph	Naphthyl
n.b.	nicht bestimmt
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
OctO	Octyloxy
<i>p</i>	para
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
PhCl	Chlorbenzen
PhI	Iodbenzen
Phen	9-Phenanthryl
pK _a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
pmdta	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
PPh ₃	Triphenylphosphan
Pr	Propyl
ppm	parts per million
q	Quartett
R	organische Gruppe
RT	Raumtemperatur: 22 °C
s	Singulett
SEC	Größenausschluss-Chromatographie
solv	koordiniertes Lösungsmittel
t	Triplett
<i>t</i>	terminal
t ₅₀	Dauer, bis 50 % der primären Organocalcium-Spezies zersetzt ist
^t Bu	2,2-Dimethylpropan-1-yl
THF	cokristallisiertes oder als Lösungsmittel verwendetes Tetrahydrofuran
thf	koordiniertes Tetrahydrofuran
THP	cokristallisiertes oder als Lösungsmittel verwendetes Tetrahydropyran

thp	koordiniertes Tetrahydropyran
Tipp	2,4,6-Tri- <i>i</i> -propylphenyl
TMEDA	als Lösungsmittel verwendetes N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
tmeda	koordiniertes N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
Tol	Tolyl, wenn nicht anders gekennzeichnet 4-Methylphenyl
TolCl	4-Chlortoluen
X	allgemeiner Substituent
δ	chemische Verschiebung

1. Einleitung

1.1. Allgemeiner Überblick und Historie

Die Untersuchungen zur Organometall-Chemie der Alkalimetalle reichen bis ins Jahr 1847 zurück, als *Frankland* Kalium^[1,2] mit Ethyliodid umsetzte. Ein Jahr später untersuchte er auch die Reaktion von Ethyliodid mit Zink.^[3] Die Verbindungen, die er erhielt, waren hoch reaktiv, insbesondere gegenüber Wasser und Sauerstoff und mussten daher in einer Inertgasatmosphäre aus Wasserstoff gehandhabt werden. Heute sind viele verschiedene Molekülstrukturen von Organoalkalimetall-Verbindungen bekannt.^[4] Darüber hinaus führte die Synthese der Organomagnesium-Verbindungen durch *Grignard*, welcher den Nobelpreis im Jahre 1912^[5] erhielt, zu einer rasanten Entwicklung der Organometall-Chemie nicht nur der Hauptgruppenelemente, sondern auch der Übergangsmetalle.^[6] Dabei erwiesen sich besonders die Organometall-Verbindungen von Lithium und Magnesium als sehr starke Basen und Nucleophile sowie als Alkyl- und Aryl-Übertragungsreagenzien in der metallorganischen und organischen Chemie.^[7,8,9,10] Bereits vor über 100 Jahren beschrieb *Beckmann* auch das erste Arylcalcium-Derivat,^[11] die Synthese von Phenylcalciumiodid in Diethylether. Es folgten mehrere Veröffentlichungen über Phenylcalciumhalogenide und Diphenylcalcium. Diese Verbindungen wurden jedoch zumeist nicht charakterisiert und auf ihre Bildung konnte nur durch Derivatisierungsreaktionen mit Ketonen, Aldehyden, Estern, Alkenen oder durch hydrolytische Aufarbeitung geschlossen werden.^[7]

Im Gegensatz zu den Aryl- und Alkylmagnesiumhalogeniden wurde den schwereren Erdalkalimetallen in den folgenden Jahren dann allerdings weit weniger Aufmerksamkeit geschenkt. Ein Grund dafür war die schwierige Präparation und die hohe Reaktivität der entstehenden Organometall-Verbindungen. Aber auch die auftretenden Nebenreaktionen durch die Nucleophilie der Organocalcium-Derivate verhinderten meist die Isolierung eines einheitlichen Produktes. Ebenfalls die extreme Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Feuchtigkeit und Luft sorgte dafür, dass die Organocalcium-Chemie zunächst weit hinter der Organolithium- und Organomagnesium-Chemie zurückblieb.^[12]

Um diese Probleme zu überwinden, sind mehrere präparative Verfahren entwickelt worden, hierbei sind die wichtigsten Synthesewege zu Organocalcium-Verbindungen im Folgenden aufgeführt:^[12]

- 1) Die Cokondensation von Calciumdampf und halogenierten Kohlenwasserstoffen^[13]
- 2) Die Direktsynthese durch Insertion von Calcium in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung in Lösung^[14]
- 3) Die Synthese durch Transmetallierung (Austausch von weniger elektropositiven Metallen durch Calcium)^[15]
- 4) Die Metallierung Wasserstoff-acider Kohlenwasserstoffe durch Calcium oder Calciumverbindungen^[16]
- 5) Die Synthese mittels Salz-Metathese durch die Umsetzung einer Organokalium-Verbindung mit wasserfreiem Calciumiodid^[17]

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurden von *Glacet*^[18] und besonders *Gilman et al.*^[19] die Gebiete der Dialkyl-, Alkylhalogen- und Arylhalogen-Komplexe der schweren Erdalkalimetalle erforscht, in der Hoffnung noch reaktivere Verbindungen als die *Grignard*-Reagenzien entwickeln zu können. Die meisten Versuche blieben jedoch erfolglos. Auch in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelte sich die Organoerdalkalimetallchemie zunächst nur extem langsam weiter.^[20]

Angeregt durch die Entdeckung des Ferrocens am Anfang der 1950-er Jahre und durch die Nutzung von NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse entwickelte sich eine ausgedehnte Metalloccenchemie ab Mitte der 80-er Jahre.^[21,22,23] Es erschienen auch parallel dazu regelmäßig Publikationen, welche sich mit der Synthese von Substanzen mit Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindungen befassten. Dabei veröffentlichten *Bryce-Smith* und *Skinner* 1963 Arbeiten zur Direktsynthese von Alkyl- und Arylcalciumhalogeniden und deren Anwendungen.^[24] Sie untersuchten besonders die Addition von Phenylcalciumiodid auf Carbonylverbindungen und Metallierungsreaktionen von Anisol sowie den Calcium-Brom-Austausch am Beispiel von 1-Bromnaphthalen. Die Reaktivität von Alkylhalogeniden gegenüber Calcium wurde fast zeitgleich ebenfalls von *Masthoff et al.* erforscht.^[25] In der Zeit von 1970 bis 1990 prägten anschließend vor allem die japanischen Arbeitsgruppen um *Kawabata et al.* und *Mochida et al.* mit ihren Arbeiten die Aryl- und Alkylcalcium-

Chemie.^[26,27] Während dieser Zeit untersuchte auch die russische Arbeitsgruppe um *Kocheshkov* Organocalcium-Verbindungen, wobei sie Diarylcalcium-Derivate aus amalgamiertem Calcium und Diarylquecksilber mittels Transmetallierung herstellten.^[15] Alle bis zu diesem Zeitpunkt synthetisierten Organocalcium-Verbindungen wurden dabei nur sehr schlecht charakterisiert und die analytischen Untersuchungen beschränkten sich im Allgemeinen auf acidimetrische Titrationsreaktionen mit Carbonylverbindungen sowie Gaschromatographie der Hydrolyseprodukte.^[2] In der Literatur war bis zu diesem Zeitpunkt kaum eine strukturelle oder spektroskopische Untersuchung der Verbindungen beschrieben. Die bis zu dieser Zeit vorgenommenen Experimente und Untersuchungen sowie deren Ergebnisse wurden von *Gowenlock* und *Lindsell* zusammengefasst.^[28] Die erste Molekülstruktur einer Organocalcium-Verbindung mit Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindung wurde von *Lappert et al.* erst 1991 veröffentlicht und sorgte für großes Aufsehen.^[29] Er konnte dabei $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{dx})_2]$ aus Calcium und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ durch Cokondensation und Kristallisation aus 1,4-Dioxan herstellen, siehe Abbildung 1.

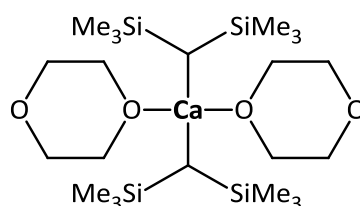


Abbildung 1. Schematische Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{dx})_2]$; das Calciumatom liegt in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre.

1996 gelang es *Burkey* und *Hanusa*, den ersten heteroleptischen Calcium-Acetylid-Komplex $[\text{Ca}(\text{}^i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})_2]_2$ zu synthetisieren, siehe Abbildung 2 links.^[30] Bereits drei Jahre später wurde der in Abbildung 2 rechts gezeigte erste homoleptische Calcium-Acetylid-Komplex $[\text{Ca}(\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3)_2(18\text{-C-6})]$ von *Ruhlandt-Senge et al.* publiziert.^[16]

Hanusa et al. veröffentlichten im selben Jahr auch die erste homoleptische Allylcalcium-Verbindung $[\text{Ca}\{\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH})_2\text{-SiMe}_3\}_2(\text{thf})_2]$, Abbildung 3.^[31]

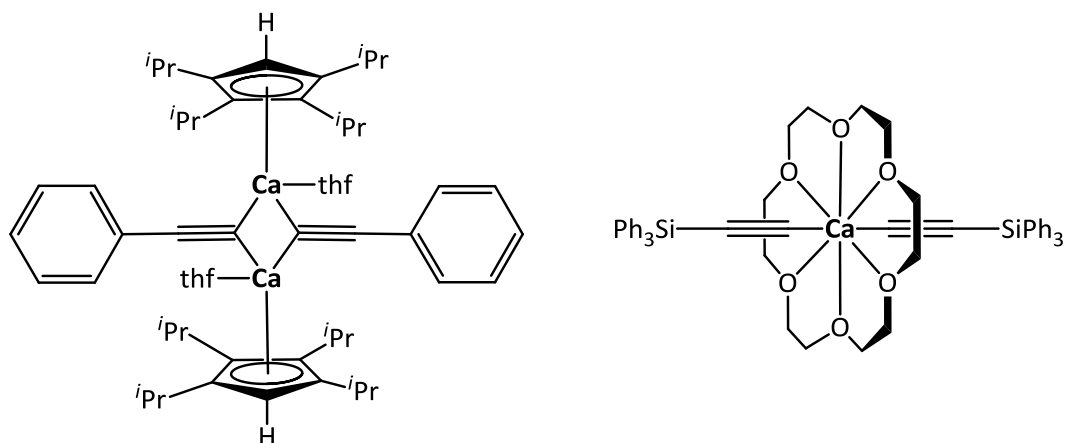


Abbildung 2. Links: schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{iPr}_4\text{C}_5\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})_2]_2$, der dinucleare Komplex besteht aus zwei verbrückenden Acetylid-Liganden zwischen zwei Calciumzentren und zwei side on koordinierten Cp-Anionen; Rechts: schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3)_2(18\text{-C-6})]$, bestehend aus zwei *trans*-ständig angeordneten Acetylid-Liganden und 18-C-6 als äquatorialer Ligand eines mononuclearen Calciumkomplexes.

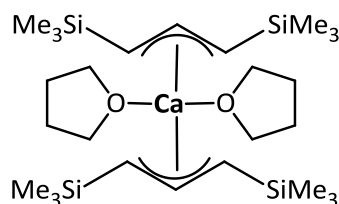


Abbildung 3. Schematische Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{Me}_3\text{Si}-(\text{CH})_3\text{-SiMe}_3\}_2(\text{thf})_2]$, das Calciumatom liegt wie bei $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{dx})_2]$ in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre vor.

Zudem wurden seit 2000 Benzylcalcium-Verbindungen von *Harder* und Mitarbeitern untersucht.^[32] In Abbildung 4 ist $[\text{Ca}(\text{Bz})_2(\text{thf})_4]$ stellvertretend für diese Substanzklasse dargestellt. Diese Verbindungen können dabei sehr einfach aus Calciumdiiodid und den entsprechenden Benzylkalium-Verbindungen hergestellt werden.

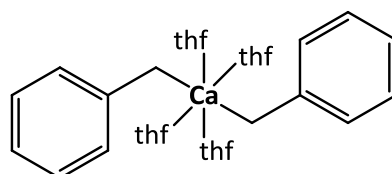


Abbildung 4. Schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{Bz})_2(\text{thf})_4]$, das Calciumatom besitzt hier eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre.

2005 veröffentlichten *Niemeyer et al.* die erste strukturell charakterisierte Arylcalcium-Verbindung, das $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{F}_5)\{(2,6\text{-Mes}_2\text{Ph})\text{-N}_3\text{-}(2\text{-TippPh})\}(\text{thf})]$, welches in Abbildung 5 dargestellt ist.^[33] Durch den hohen sterischen Anspruch des Triazenid-Liganden erfolgt dabei eine intramolekulare Abschirmung der reaktiven Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindung. Unter Inertbedingungen ist diese Verbindung daher auch bei Raumtemperatur einige Wochen lagerfähig.

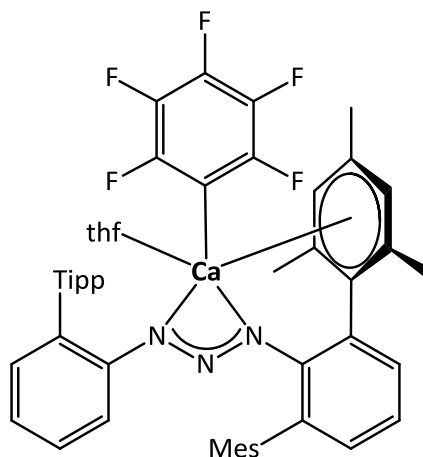


Abbildung 5. Schematische Darstellung von $[\text{Ca}(\text{C}_6\text{F}_5)\{(2,6\text{-Mes}_2\text{Ph})\text{-N}_3\text{-}(2\text{-TippPh})\}(\text{thf})]$.

Ebenfalls 2005 wurden zwei Käfigverbindungen strukturell charakterisiert. Von *Ruspic* und *Harder* wurde bei dem Versuch, homoleptisches Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-calcium zu synthetisieren, die vierkernige Käfigverbindung $[\text{Ca}_4\text{O}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6]$ erhalten, siehe Abbildung 6 links.^[34] *Westerhausen et al.* dagegen erhielten $[\{\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_2\}_3 \cdot \{\text{CaO}(\text{thf})\}]$, als sie versuchten, Phenylcalciumiodid mittels Direktsynthese darzustellen, Abbildung 6 rechts.^[35] Dabei enthält jede dieser Verbindungen einen zentralen Tetraeder aus Calciumatomen, in dessen Zentrum ein Oxidion sitzt.

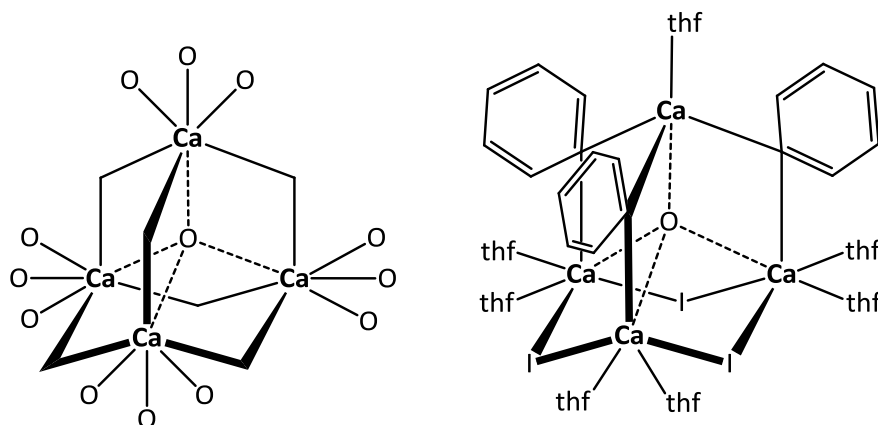


Abbildung 6. Links: schematische Darstellung der vierkernigen Käfigverbindung $[\text{Ca}_4\text{O}\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6]$, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe und die Sauerstoffatome der Methoxygruppen dargestellt. Jedes Calciumatom besitzt die Koordinationszahl sieben; Rechts: schematische Darstellung der vierkernigen Käfigverbindung $[\{\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_2\}_3 \cdot \{\text{CaO}(\text{thf})\}]$, die drei Calciumatome, welche die Grundfläche des Tetraeders bilden, weisen die Koordinationszahl sechs auf, das vierte Calciumatom, das die Spitze des Tetraeders bildet, besitzt dagegen nur die Koordinationszahl fünf.

In verschiedenen Publikationen von *Westerhausen* und Mitarbeitern sind in den letzten Jahren dann vor allem Arylcalcium-Verbindungen veröffentlicht worden,^[36] wogegen *Okuda* und Mitarbeiter besonders Allylcalcium-Verbindungen untersuchten.^[37] *Harder* und Mitarbeiter widmeten sich weiterhin Benzylcalcium-Komplexen^[38] und *Hill et al.* publizierten Ergebnisse zur Chemie der Calciummethanid-Derivate.^[39] Eine besondere Herausforderung bei der Synthese aller Organocalcium-Verbindungen stellt die geringe Reaktivität des käuflichen Calciummetalls dar. Dieses ist daher für die Synthese von Organocalcium-Verbindungen eher ungeeignet. Somit muss entweder das Calciummetall vor der Verwendung aktiviert werden, oder es muss eine Syntheseroute gewählt werden, bei der kein Calciummetall verwendet wird, wie beispielsweise die Salzmetathese. Da die Direktsynthese jedoch die atomökonomischere und somit die bevorzugte Reaktion zur Synthese von Organocalcium-Verbindungen darstellt, mussten Möglichkeiten gefunden werden, um das Calciummetall zu aktivieren.

1.2. Aktivierung von Calcium

Im Gegensatz zu den hoch reaktiven Alkalimetallen müssen die schwereren Erdalkalimetalle vor der Verwendung für *Grignard*-analoge Reaktionen aktiviert werden. Es gibt dafür prinzipiell eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Methoden, welche das gemeinsame Ziel haben, eine große reaktive Oberfläche zu schaffen. Die Aktivierungsmethoden unterscheiden sich dabei vor allem in der praktischen Anwendbarkeit und Eignung für verschiedene Reaktionen und in den erhaltenen Ausbeuten an gewünschten Reaktionsprodukten.^[2,20] Durch den Einsatz der Metathese-Reaktion von Calciumiodid mit Organokalium-Verbindungen kann die Notwendigkeit der Metallaktivierung aber auch vermieden werden, da als Triebkraft für die Metathese-Reaktion die Unlöslichkeit von Kaliumiodid in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln ausgenutzt wird.

Zur Erhöhung der Metallreaktivität kann man in der Literatur nun unter anderem folgende Konzepte finden:^[2,20,36]

- 1) Verwendung sehr reiner Metalle, die sich beispielsweise durch Vakuumdestillation erhalten lassen, wodurch hochreaktive, kristalline Metalle dargestellt werden, die keinerlei Halogenid-, Oxid- und Nitrid-Verunreinigungen enthalten^[26,40]
- 2) Amalgamierung durch Lösen der Metalle in Quecksilber führt zur Vergrößerung der Oberfläche^[15]
- 3) Cokondensation von Organohalogen-Verbindungen mit Erdalkalimetallen auf gekühlten Oberflächen führt zwar zu den gewünschten Produkten, da die Stöchiometrie jedoch nur schwer eingehalten werden kann, sind die Ausbeuten meist gering^[27,29]
- 4) Aktivierung mittels Ultraschall^[41]
- 5) Thermische Zersetzung von Metallhydriden, insbesondere von Calciumhydrid^[42]
- 6) Aktivierung über einen Anthracen-Calcium-Komplex und anschließende thermische Zersetzung (*Bogdanovic*-Methode)^[43]
- 7) Aktivierung nach *Rieke*, indem Calciumiodid mit etherischen Lösungen von Kalium- oder Lithiumbiphenylid reduziert wird^[44]
- 8) Reduktion der Erdalkalimetalliodide mit elementarem Kalium, wobei die Bildung hochreaktiver Metalle erfolgt (*Rieke*-

Verfahren),^[45] oder die Verwendung von Kalium-Graphit als Reduktionsmittel (*Fürstner-Verfahren*)^[46]

- 9) Durch Lösen der Metalle in flüssigem Ammoniak und die Verwendung der Metall-Ammoniak-Lösung^[47] oder eines mit Ammoniak gesättigten organischen Lösungsmittels^[48] kommt es zur Bildung von Ammoniak-Addukten
- 10) Das Lösen der Metalle in flüssigem Ammoniak und die anschließende Evakuierung, um Ammoniak zu entfernen, führt zu hochreaktivem Metallpulver^[49]

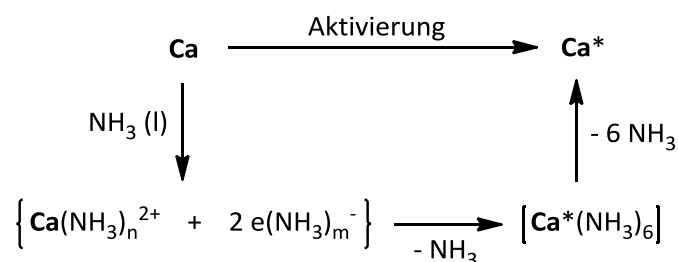
Im Nachfolgenden wird auf die letzte Aktivierungsmethode näher eingegangen, da bei dieser Methode der präparative Aufwand im Vergleich zu den anderen Methoden gering ist und der Umgang mit giftigem Quecksilber vermieden wird. Des Weiteren sind die Ausgangsstoffe sehr preiswert und kommerziell verfügbar. Durch das Lösen von Calcium in Ammoniak mit anschließender Trocknung im Vakuum haben *Westerhausen* und Mitarbeiter außerdem eine effektive Methode entwickelt, um Calcium im Multi-Gramm-Maßstab aktivieren zu können.^[2,49,50]

Dabei wird zunächst das käufliche, granuliert Calcium in einem *Schlenk*-Kolben zusammen mit Glaskugeln vorgelegt, siehe Abbildung 7 oben links. Innerhalb von wenigen Minuten löst sich das Calcium beim Einkondensieren des Ammoniaks bei -60 °C auf. Es bildet sich eine intensiv dunkelblau gefärbte Lösung von solvatisierten Elektronen und Calciumionen in flüssigem Ammoniak, Abbildung 7 oben rechts. Nachdem sich das Calcium vollständig gelöst hat, wird der Ammoniak anschließend im Vakuum entfernt. Die dabei entstehende goldfarbene Calciumbronze besitzt die Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]$, Abbildung 7 unten links. Durch weiteres Evakuieren und die Entfernung des schwach koordinierten Ammoniaks erhält man zuletzt ein graues, ammoniakfreies Calciumpulver. Im Kolben bleibt dieses dann auf den Glaskugeln und der Innenwand des Kolbens als grauer Metallspiegel zurück, Abbildung 7 unten rechts. Während der Aktivierung scheidet sich somit das Calcium in einer dünnen Schicht auf den Glaskugeln ab. Die Kugeln tragen daher maßgeblich zur Vergrößerung der Oberfläche des aktivierten Calciums bei. Der Gehalt an Metallamiden ist hierbei nur sehr gering. Das so aktivierte Calcium kann für die Direktsynthese von Arylcalcium-Verbindungen verwendet werden. Für die

vollständige Aktivierung ergibt sich die in Schema 1 angegebene Reaktionsgleichung.^[2,36]



Abbildung 7. Aktivierung von Calcium mit flüssigem Ammoniak. Oben links: Granuliertes Calcium mit Glaskugeln in einem *Schlenk*-Gefäß; Oben rechts: In Ammoniak gelöstes Calcium; Unten links: Calciumbronze; Unten rechts: Aktiviertes Calcium mit großer Oberfläche auf den Glaskugeln. Die Bilder wurden aus der Literatur übernommen.^[36]



Schema 1. Aktivierung von Calcium durch Lösen in flüssigem Ammoniak und anschließender Entfernung des Ammoniaks im Vakuum.

Für die während der Evakuierung der ammoniakalischen Calciumlösung gebildete Calciumbronze gab *Moissan*^[20,51] 1898 zunächst die Formel $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_4]$ an. Es konnte jedoch zehn Jahre später von *Kraus*^[52] festgestellt werden, dass zuerst $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]$ entsteht und $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_4]$ nur als Intermediat beim Zerfall dieses Hexammin-Komplexes gebildet wird. Intensive thermodynamische Untersuchungen zu diesem System wurden auch von *Biltz* und *Hüttig* durchgeführt.^[53] 1970 konnten *Mammano* und *Sienko* schließlich die Struktur von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]$ mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse aufklären.^[54] Dabei zeigte sich, dass die Ammoniakmoleküle jedes Calciumatom oktaedrisch umgeben, während die Calciumatome selbst eine kubisch-innenzentrierte Packung einnehmen.^[2,20]

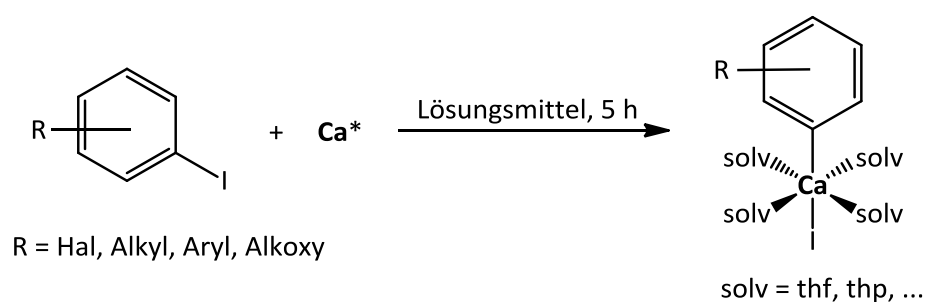
1.3. Arylcalcium-Verbindungen – Stand der Forschung

Das nach der Aktivierungsmethode mit flüssigem Ammoniak erhaltene reaktive Calciumpulver kann nun bei niedrigen Temperaturen mit Iodarenen umgesetzt werden, wodurch schwere *Grignard*-Reagenzien in guten Ausbeuten erhalten werden können.^[7,55,56,57] Während Iodbenzen in THF mit aktiviertem Calcium unter der Bildung von Phenylcalciumiodid reagiert, wurden dagegen für Brombenzen verlängerte Reaktionszeiten und niedrigere Ausbeuten erhalten. Gegenüber Chlorbenzen zeigt das Calciumpulver gar keine Reaktivität mehr, wie Untersuchungen von *Westerhausen et al.* zeigen.^[7,55,56,57]

Als allgemeines Verfahren zur Synthese von Arylcalciumhalogeniden (schwere *Grignard*-Reagenzien) findet man in der Literatur nun das folgende Verfahren, dessen Anwendung aufgrund der Eigenschaften der erhaltenen Organocalcium-Derivate notwendig ist.^[2,36,50]

„Da diese Verbindungen extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luft sind, können sie nur unter einer inerten Atmosphäre (Stickstoff oder Argon) hergestellt und gehandhabt werden. Alle Lösungsmittel und Reagenzien müssen vor dem Gebrauch entgast und mit Stickstoff oder Argon gesättigt werden. In einem *Schlenk*-Kolben mit aktiviertem Calcium und Glaskugeln wird THF (20 ml pro 15 mmol Calcium) gefüllt und die Suspension wird auf 0 °C gekühlt. Dann werden 0,8 Äquivalente des Arylhalogenids langsam zugegeben. Danach wird der Kolben bei 0 °C für 1 Stunde und für weitere 6 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wird die erhaltene dunkle Suspension durch eine *Schlenk*-Fritte, welche mit Kieselgur belegt ist, filtriert. Der Umsatz wird durch acidimetrische Titration eines hydrolysierten aliquoten Teils des Filtrats bestimmt. Der Rückstand auf dem Filter wird mit zusätzlichem THF (20 ml) extrahiert, bis die Extrakte kein Produkt mehr enthalten, was durch acidimetrische Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Extraktionslösung kontrolliert wird. Durch Abkühlen der Lösungen auf -78 °C kommt es zur Ausfällung der entsprechenden Arylcalciumhalogenide innerhalb eines Tages. Das Produkt wird auf einer gekühlten *Schlenk*-Fritte gesammelt und im Vakuum getrocknet. Abhängig von der Menge an cokrystallisiertem Calciumiodid kann man durch Umkristallisation des Rohprodukts aus THF die reine Arylcalcium-Verbindung des Typs $[\text{Ca}(\text{Aryl})(\text{I})(\text{thf})_n]$ isolieren.“^[2]

Die ablaufende Reaktion während der Direktsynthese einer Arylcalcium-Verbindung aus einem Iodaren und aktiviertem Calcium ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2. Direktsynthese von Arylcalcium-Verbindungen aus Iodarenen und aktiviertem Calcium.

Viele Substituenten wie Halogene, Methoxy-, Methyl-, und Dimethylaminogruppen in *para*-Position beeinflussen die Reaktion kaum. Allerdings führen Halogenatome in *ortho*-Positionen zur Zersetzung der Arylcalcium-Derivate, wahrscheinlich durch Eliminierung von Calciumhalogeniden unter Bildung von Arinen.

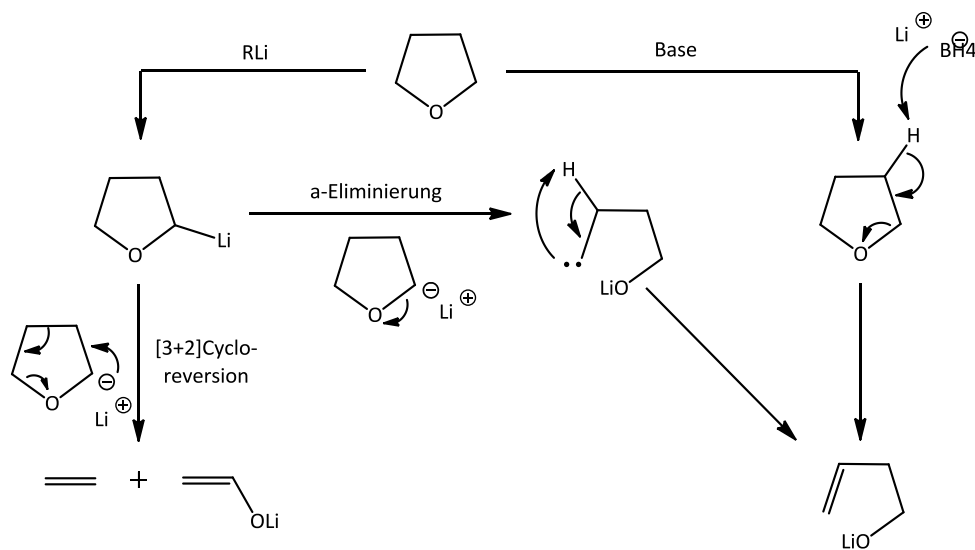
Dennoch konnten viele Arylcalciumiodide mittels Direktsynthese von *Westerhausen* und Mitarbeitern in den letzten Jahren erfolgreich synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden. Von besonderem wissenschaftlichem Interesse war jedoch die Synthese der Stammverbindung $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$,^[49] welche für die Untersuchung der Stabilität und Reaktivität der Arylcalcium-Verbindungen stets als Referenz dient. Nach der Veröffentlichung der ersten Arylcalciumiodide $[\text{Ca}(\text{Mes})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[12] und $[\text{Ca}(\text{Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[49] 2006 wurden des Weiteren viele strukturell und spektroskopisch charakterisierte, substituierte Arylcalcium-Verbindungen publiziert. Neben Alkyl-substituierten Derivaten konnten dabei auch Halogen-substituierte Derivate wie $[\text{Ca}(p\text{-Cl-Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[50] und $[\text{Ca}(p\text{-Br-Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[58] oder benzoanellierte Derivate wie $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[50] und $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[59] hergestellt werden. Weiterhin konnten von *Westerhausen* und Mitarbeitern auch Arylcalciumiodide mit anderen Coliganden außer thf synthetisiert werden, darunter $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thp})_4]$ ^[60], $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(18\text{-C-6})]$,^[60] $[\text{Ca}(\text{Tol})(\text{I})(\text{thp})_4]$ ^[61] oder $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thp})_4]$.^[61]

Wichtig für die Reaktion ist auch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels. In Bezug auf Reaktionszeit und Ausbeute wurden die besten Ergebnisse in THF und THP erhalten.^[36] Auch in Diethylether läuft die Reaktion mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie in THF ab,^[56] dagegen konnte in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen keine Reaktion beobachtet werden.^[2] Daher sind lösemittelfreie Arylcalciumhalogenide nicht durch dieses Verfahren zugänglich. Es gelang bisher nicht, die neutralen Coliganden wie THF im Vakuum aus den Solvens-Addukten der Arylcalciumhalogenide zu entfernen.

Im Gegensatz zu der geringen Reaktivität der kompakten Erdalkalimetalle selbst zeigen deren Verbindungen eine sehr hohe Reaktivität, daher kommt es während der Synthese oder der anschließenden Lagerung der Verbindungen in Lösung oft zu Etherspaltungsreaktionen.^[7,36,56] Zur Vermeidung dieser Zersetzungsreaktionen kann es daher von Vorteil sein, die reaktive Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindung abzuschirmen und die Organocalcium-Verbindungen bei niedrigen Temperaturen zu handhaben, wobei die Zersetzung und damit einhergehende Etherspaltung relativ langsam abzulaufen scheint.^[50,56] Die ersten Studien zur Etherspaltung durch Organometall-Verbindungen wurden dabei schon vor mehr als 60 Jahren durchgeführt.^[62,63,64] Zunächst wurde die Stabilität der schon damals bedeutenderen Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen untersucht. Dabei konnten anhand der Organolithium-Komplexe verschiedene Haupteinflussfaktoren auf die

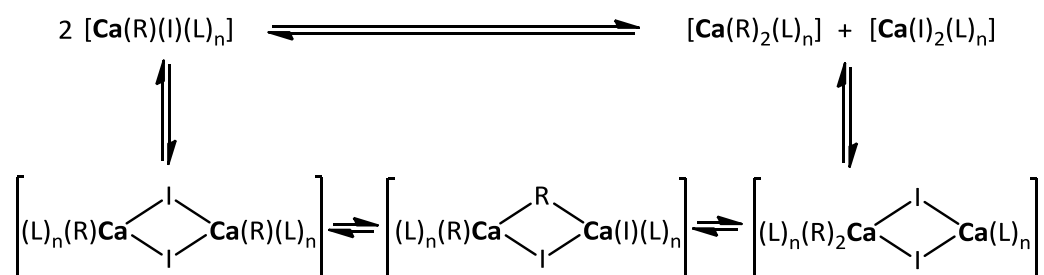
Zersetzungsgeschwindigkeit der Organometall-Verbindungen identifiziert werden. Eine wichtige Rolle bei der Zersetzung spielen hierbei vor allem die sterische Abschirmung des Metallzentrums, die Nucleophilie, die Coliganden, die Temperatur und das verwendete Lösungsmittel.^[65,66] Dabei sind Organomagnesium-Verbindungen wesentlich stabiler als Organolithium-Verbindungen, besonders in cyclischen Ethern wie THF. Vergleicht man jedoch die Organomagnesium-Derivate mit den Organocalcium-Komplexen, so stellt man fest, dass durch den Austausch von Magnesium durch das schwerere homologe Erdalkalimetall Calcium die Reaktivität der Verbindungen deutlich zunimmt.^[56] Daher konnten Etherspaltungsreaktionen bereits während der ersten Syntheseveruche von Organocalcium-Verbindungen beobachtet werden.^[67,68] Diese ersten Studien wurden jedoch nicht mit isolierten und umkristallisierten Organocalcium-Komplexen durchgeführt, sondern nur mit Lösungen der Verbindungen, welche aus Calcium und Iodorganylan hergestellt wurden. Calciummetall selbst, welches in den Lösungen noch vorhanden war, kann jedoch auch Ether spalten.^[69] Durch die Optimierung der Synthese von Arylcalcium-Verbindungen konnte die Stabilität dieser reinen Verbindungen besser untersucht werden. Verschiedene neuere Publikationen befassen sich mit diesem Thema,^[50,61] dabei wurden mehrere Proben von verschiedenen Arylcalciumiodiden in THF bei 0 °C oder Raumtemperatur für mehrere Tage gelagert. Der Abbau der Arylcalciumiodide wurde durch NMR-Spektroskopie verfolgt. Ausgehend von diesen Untersuchungen konnten mehrere Abbauschritte des THF's identifiziert werden. Die erste Reaktion ist meist die Deprotonierung eines THF-Moleküls an einer α -Position. Danach erfolgt eine [3+2]Cycloreversion und es kann die Freisetzung von Ethylen beobachtet werden, gleichzeitig erfolgt auch die Bildung von Calciummethenolat.^[2] Dieser Abbaumechanismus ist auch in der Organolithium-Chemie der dominierende Zersetzungsweg von THF. Zusätzlich wurde aber auch die β -Deprotonierung mit anschließender Ringöffnung unter Bildung eines Butanolats diskutiert, siehe Schema 3.^[64,70] Weiterhin kann es bei der Zersetzung von Arylcalcium-Verbindungen zur Bildung von sauerstoffzentrierten Käfigverbindungen kommen, welche aus den THF-Lösungen als unlösliche Niederschläge ausfallen.^[35] Bis jetzt konnte allerdings nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob das Oxidion im Zentrum dieser Käfigverbindungen wirklich aus der Etherspaltung stammt. Da systematische Untersuchungen zur Stabilität von Organocalcium-Verbindungen bisher nicht

durchgeführt wurden, lassen sich die bisher publizierten Ergebnisse allerdings auch nur bedingt miteinander vergleichen.



Schema 3. Mechanismen der Etherspaltung bei der Zersetzung von Organolithium-Verbindungen.

Problematisch bei der Isolierung der heteroleptischen Komplexe $[\text{Ca}(\text{Aryl})(\text{I})(\text{L})_n]$ ist das Auftreten eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts, welches bei ungünstiger Lage, nur zur Kristallisation von Calciumiodid führt. Die gebildeten homoleptischen Calciumdiorganyle weisen eine bedeutend höhere Löslichkeit auf. Dies führt dazu, dass sie auf diesem Weg bisher nur in einem Fall kristallin erhalten wurden. Dabei konnte aus der Mutterlauge von $[\text{Ca}(\text{Mes})(\text{I})(\text{thf})_4]$ das entsprechende Diarylcalcium-Derivat $[\text{Ca}(\text{Mes})_2(\text{thf})_3]$ kristallisiert werden.^[71] Das *Schlenk*-analoge Gleichgewicht ist in Schema 4 dargestellt.

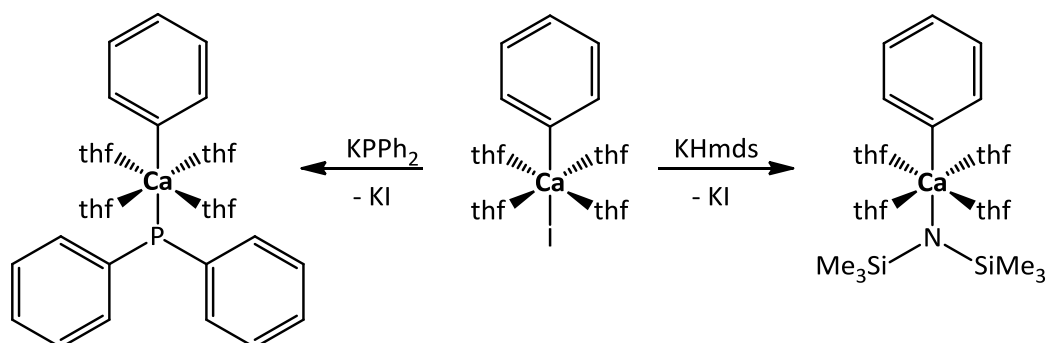


Schema 4. *Schlenk*-analoges Gleichgewicht von Arylcalcium-Verbindungen zur Umwandlung von heteroleptischem $[\text{Ca}(\text{Aryl})(\text{I})(\text{L})_n]$ in homoleptisches $[\text{Ca}(\text{Aryl})_2(\text{L})_n]$ und $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{L})_n]$.

1.4. Anwendung von Organocalcium-Verbindungen in der metallorganischen und organischen Synthese

Neben der Synthese der Arylcalcium-Derivate stand in den letzten Jahren auch die Anwendung dieser Verbindungen in der metallorganischen und organischen Synthese im Vordergrund.

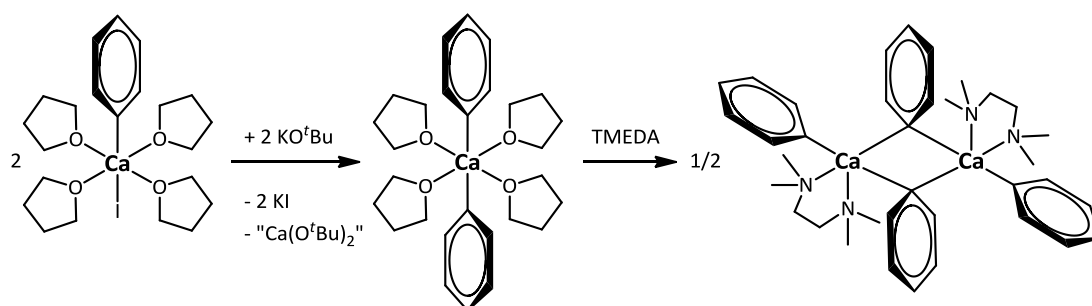
Dabei wurden von *Westerhausen* und Mitarbeitern zunächst heterolepische Phenylcalcium-Derivate *via* Metathese-Reaktionen von Phenylcalciumiodid mit Organokalium-Verbindungen hergestellt.^[72] Durch die Umsetzung von Arylcalciumiodiden mit Kaliumdiphenylphosphanid konnten so Arylcalciumphosphanide wie $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{PPh}_2)(\text{thf})_4]$ dargestellt werden.^[72] Wurde Kaliumhexamethyldisilazid statt Kaliumdiphenylphosphanid eingesetzt, konnten Arylcalciumhexamethyldisilazide, darunter $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ ^[72] und $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$,^[73] erhalten werden. Beide Reaktionswege sind in Schema 5 dargestellt.



Schema 5. Schematische Darstellung der Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{X})(\text{thf})_n]$ ($\text{X} = \text{PPh}_2, \text{Hmds}$) ausgehend von Arylcalciumiodiden.

Da durch die Verschiebung des *Schlenk*-analogen Gleichgewichts zunächst nur Dimesitylcalcium als einzige Diarylcalcium-Verbindung isoliert werden konnte,^[71] wurde von *Westerhausen* und Mitarbeitern ein einfacher und effizienter Syntheseweg zu Diarylcalcium-Verbindungen entwickelt.^[74] Diese Verbindungen sind von besonderem Interesse, da sie großes Potential als starke Organometall-Basen in Metallierungsreaktionen und als Gruppentransferreagenzien besitzen. Weiterhin sind die Diarylcalcium-Derivate halogenidfrei, weshalb Folgereaktionen extrem atomökonomisch ablaufen und kein störendes Calciumiodid während der Synthesen ausfallen kann. Bei dem von *Langer et al.* publizierten Syntheseweg wird das

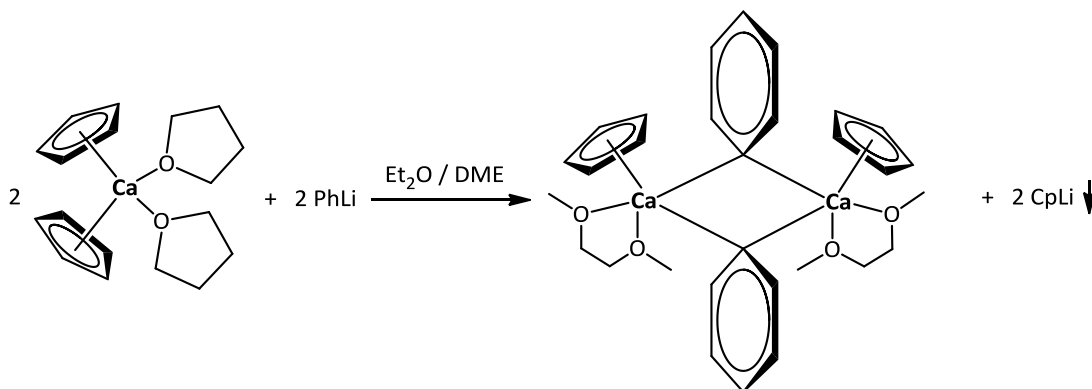
Arylcalciumiodid mit Kalium-*tert*-butanolat in THF umgesetzt. Das durch die Metathese gebildete Arylcalcium-*tert*-butanolat scheint anschließend sehr schnell zu unlöslichem Calcium-*tert*-butanolat und dem Diarylcalcium-Komplex zu dismutieren. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch filtriert und aus der Mutterlauge können die Diarylcalcium-Verbindungen erhalten werden. So gelang die Synthese von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ und $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$.^[74] Diese Verbindungen sind jedoch, wie auch die Arylcalciumiodide, nur in stark polaren Lösungsmitteln wie THF löslich. Daher können auch keine Folgereaktionen mit ihnen in unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Benzen, Toluol oder Hexan durchgeführt werden, was ihre Anwendung in organischen Synthesen einschränkt. Somit musste ein Weg gefunden werden, wie Diarylcalcium-Komplexe auch in unpolaren Lösungsmitteln gelöst werden können. Dies gelang *Langer et al.* im Fall des Diphenylcalciums durch den Austausch der thf-Liganden gegen tmEDA-Liganden. Der so erhaltene dinucleare Komplex $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmEDA})]_2$, welcher sowohl verbrückende als auch terminale Phenylgruppen aufweist, ist auch in Toluol löslich.^[74] Die beschriebene Reaktion ist in Schema 6 dargestellt.



Schema 6. Schematische Darstellung der Synthese von Diphenylcalcium *via* Metathese von Phenylcalciumiodid mit Kalium-*tert*-butanolat.

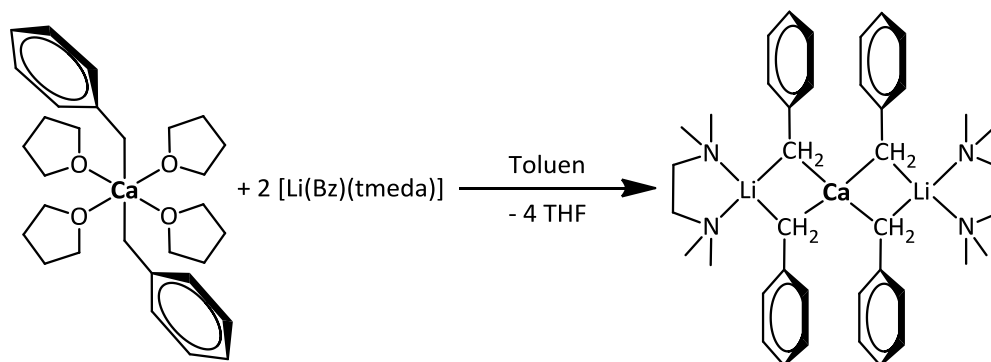
Gleichzeitig versuchten *Fischer et al.* auch andere Zugangswege zu Arylcalcium-Verbindungen zu finden. Dabei gelang es, mittels der Übertragung von Phenylgruppen von Phenyllithium auf Calcocen, den Komplex $[\text{Ca}(\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})]_2$ zu synthetisieren.^[75] Als Triebkraft für diese Reaktion wurde die Unlöslichkeit des Cyclopentadienyllithiums in unpolaren Lösungsmitteln, wie dem bei der Synthese verwendeten Diethylether, ausgenutzt. Der dinucleare Komplex $[\text{Ca}(\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})]_2$ besitzt dabei im Gegensatz zu

$[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ nur verbrückende Phenylgruppen, die beiden terminalen Cp-Liganden sind *side-on* jeweils an ein Calciumatom koordiniert, siehe Schema 7.



Schema 7. Schematische Darstellung der Synthese von $[\text{Ca}(\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})]_2$.

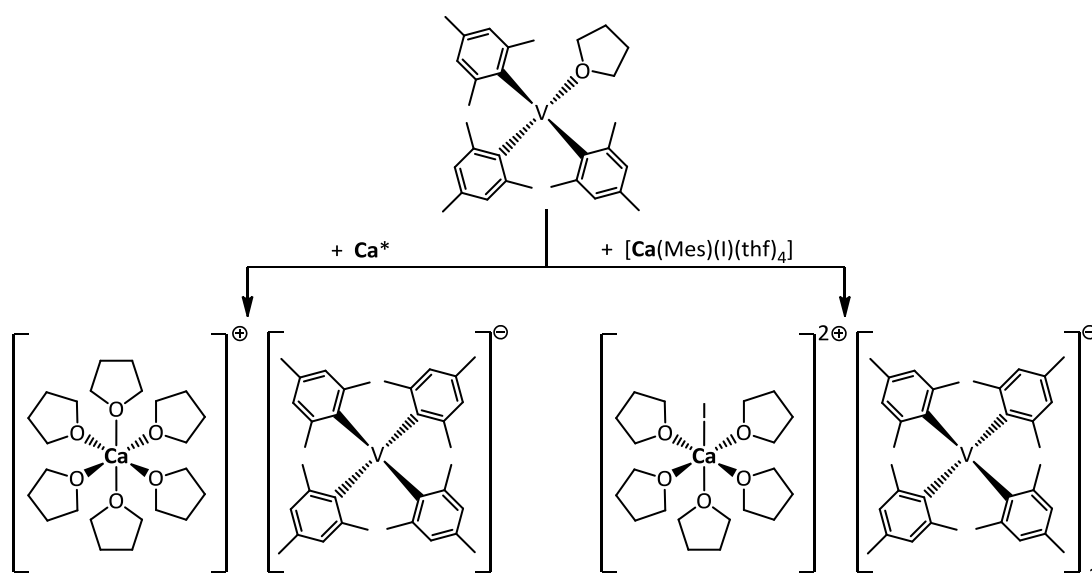
Durch die Reaktion von Benzylolithium mit Dibenzylcalcium in Toluol gelang *Ruhlandt-Senge* und Mitarbeitern dagegen die Synthese eines heterobimetallischen trinuclearen Komplexes mit einem Calciumzentrum und zwei Lithiumzentren, siehe Schema 8.^[38b] Dabei weist der Komplex je zwei verbrückende Benzylgruppen zwischen jedem Lithiumatom und dem Calciumatom auf. Die Koordinationssphäre des Calciums wird durch zusätzliche Wechselwirkungen mit den benzyllischen Wasserstoffatomen abgesättigt.



Schema 8. Schematische Darstellung der Umsetzung von Dibenzylcalcium mit Benzylolithium.

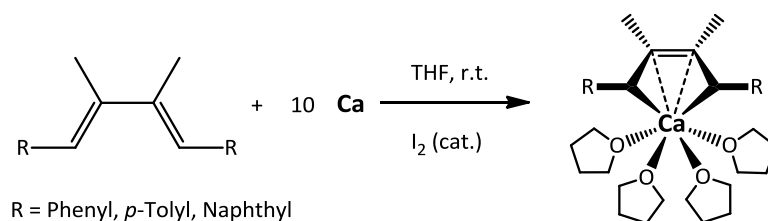
Weiterhin wurde auch der Transfer der Arylgruppen von Arylcalcium-Verbindungen auf andere Metallorganyle mit elektronegativen Metallen zur Synthese von Metallat-Komplexen von *Westerhausen* und Mitarbeitern untersucht.^[76] Dabei wurde $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$ mit Mesitylcalciumiodid in THF umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte dann der Komplex $[\text{Ca}(\text{I})(\text{thf})_5][\text{V}(\text{Mes})_4]$, welcher aus

solvens-separierten Ionen aufgebaut ist, isoliert werden. Bei der Reaktion von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$ mit aktiviertem elementarem Calcium wurde dagegen der Komplex $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{V}(\text{Mes})_4]_2$ erhalten, siehe Schema 9.^[76] Auf diese Weise gelang auch die Synthese eines Calciumcuprates^[77] und eines Calciummanganates.^[74] Ein entsprechendes Calciumborat kristallisierte aus der Reaktionslösung von Silbertetrafluoroborat und Phenylcalciumiodid. Diese Verbindung konnte jedoch nur in geringen Mengen erhalten werden, da eine Vielzahl von Produkten bei dieser Reaktion gebildet wurde.^[76]



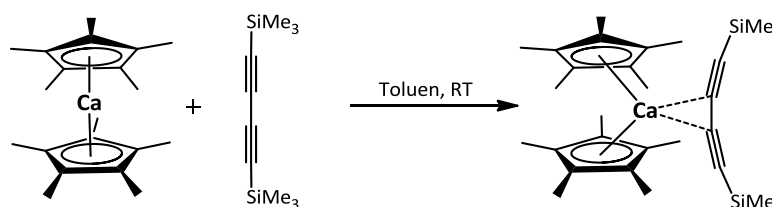
Schema 9. Schematische Darstellung der Synthese von $[\text{Ca}(\text{I})(\text{thf})_5][\text{V}(\text{Mes})_4]$ und $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{V}(\text{Mes})_4]_2$.

Auch die Umsetzung von organischen Substraten mit elementarem Calcium war bereits von *Mashima* sowie *Anwander* und Mitarbeitern erforscht worden. Dabei hat man jedoch bisher nie aktiviertes Calcium eingesetzt. Als Substrate wurden Verbindungen mit konjugiertem π -System gewählt, wobei vor allem substituierte Butadien-Derivate untersucht worden sind.^[78,79] Als LUMO scheint ein tief liegendes π^* -Orbital des Butadiens für die Reaktion notwendig zu sein. Daher konnten nur Calcium-Komplexe isoliert werden, bei denen das Butadien elektronenziehende Arylsubstituenten besaß, siehe Schema 10.



Schema 10. Schematische Darstellung der Umsetzung von elementarem Calcium mit substituierten Butadienen.

Umsetzungen von substituierten Calcocenen mit substituierten Butadienen wurden von *Hanusa* und Mitarbeitern durchgeführt.^[80] Dabei konnte ein Komplex isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden, der eine Alkin-Calcium Interaktion/Koordination aufweist, siehe Schema 11.

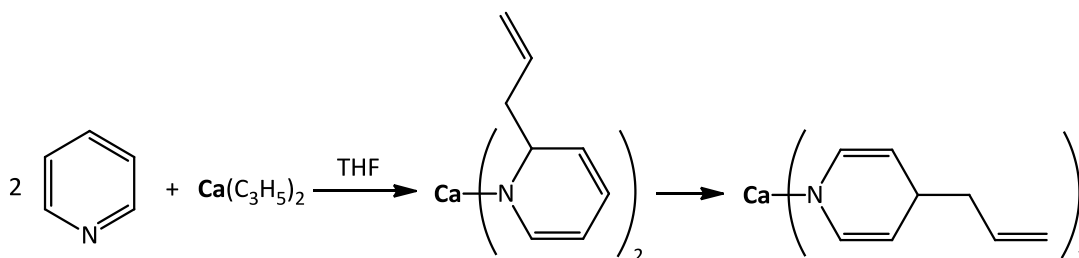


Schema 11. Schematische Darstellung der Umsetzung von elementarem Calcium mit substituierten Butadienen.

Neben der Verwendung von elementarem Calcium und Arylcalcium-Verbindungen in den angesprochenen metallorganischen Synthesen gibt es auch einige Beispiele für deren Anwendungen in organischen Synthesen. Zunächst wurden hierbei Organocalcium-Verbindungen vor allem als Initiatoren für Polymerisationen eingesetzt. *Harder* und Mitarbeiter untersuchten Benzylcalcium-Derivate^[81] und *Okuda* und Mitarbeiter befassten sich mit Allylcalcium-Komplexen^[82] als Initiatoren für die Polymerisation von Styren. Auch die Metallierung von Substraten mit Hilfe von Calciumorganylen wurde bereits durchgeführt. Es konnte hierbei von *Gärtner et al.* nachgewiesen werden, dass eine dirigierende *ortho*-Metallierung (DOM) stattfinden kann, wenn Phenylcalciumiodid mit 1,3-Dimethoxybenzen als Substrat umgesetzt wird.^[71]

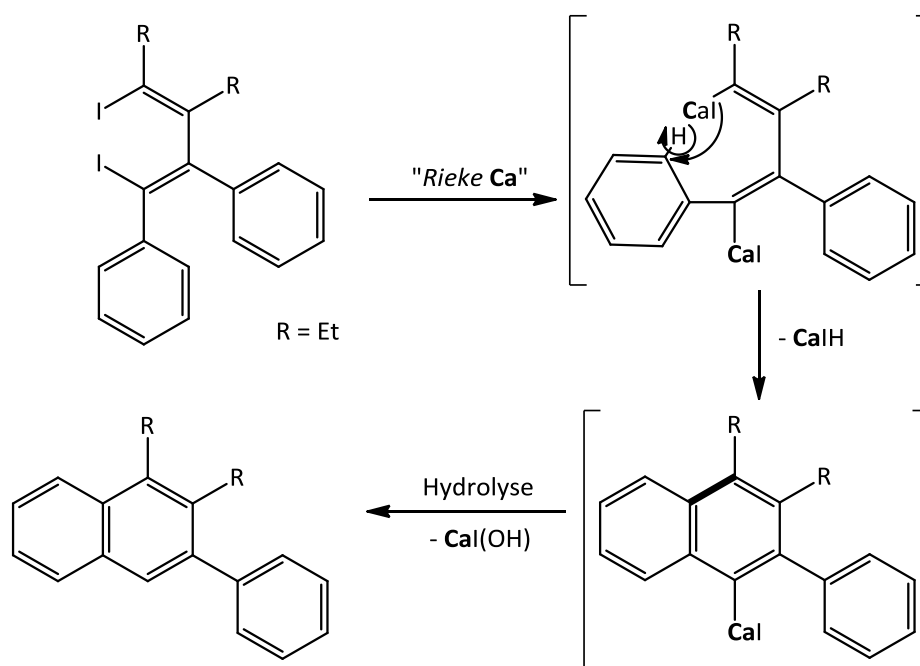
Ausgehend von der Umsetzung von Calcocen mit substituierten Butadienen, untersuchten *Okuda et al.* die Addition von Allylcalcium-Verbindungen auf Mehrfachbindungssysteme.^[83] Dabei wurden in diesem Fall substituierte Pyridine als Substrate verwendet, wobei eine Addition des Organocalcium-Komplexes auf die

C=N Bindung beobachtet wurde. Generell erfolgt zunächst eine 1,2-Addition des Diallylcalciums auf die C=N Bindung des Pyridins, gefolgt von einer Umlagerung. Somit können 4-Allyl-1,4-Dihydropyridin-Derivate hergestellt werden, Schema 12.



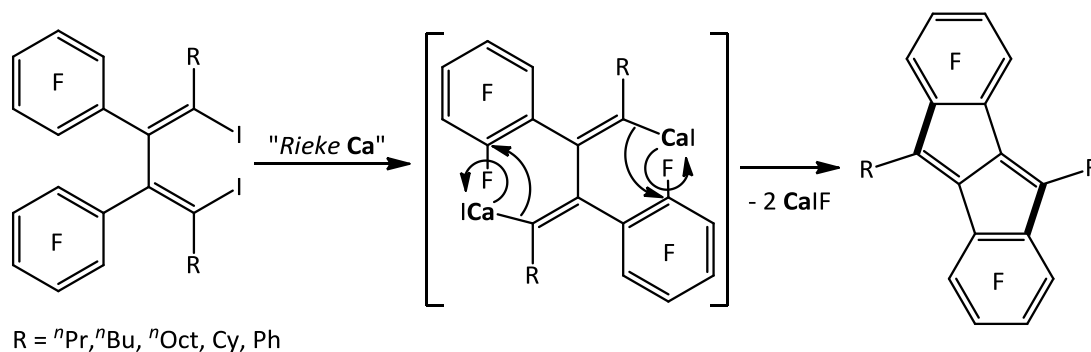
Schema 12. Schematische Darstellung der Umsetzung von Diallylcalcium mit Pyridin.

Hervorzuheben sind auch die neuesten Erkenntnisse von *Li et al.*, welche 2014 veröffentlicht worden sind.^[84] Sie untersuchten die Synthese von perfluorierten Naphthalen- und Pentalen-Derivaten mittels *in situ* hergestellter schwerer *Grignard*-Reagenzien mit anschließender intramolekularer C-F und C-H Bindungsspaltung. Die Synthese der Naphthalen-Verbindungen erfolgte dabei durch C-H Aktivierung und anschließende Eliminierung einer Calciumhydriodid-Spezies, Schema 13. Die Synthese der Pentalen-Derivate dagegen erfolgte mittels zweifacher C-F Aktivierung und Abspaltung von Calciumiodidfluorid-Spezies, Schema 14. Auch andere Erdalkalimetalle wie Barium können für diese Synthesen genutzt werden.



Schema 13. Schematische Darstellung der Synthese von perfluorierten Naphthalen-Derivaten mit Hilfe schwerer *Grignard*-Reagenzien.

Leider wurde für die Synthesen nur „Rieke Calcium“ eingesetzt.^[44] Dieses „Rieke Calcium“ ist jedoch eine Mischung aus Lithium, Biphenyl und einem Überschuss Calciumiodid in THF.^[84] Daher ist unklar, welchen Einfluss Calciumbiphenylid oder Calciumiodid auf die Reaktion haben und ob erst kooperative Effekte zwischen Lithium und Calcium die Reaktion ermöglichen. Es wurde allerdings überprüft, ob Calcium überhaupt einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Art der Produkte besitzt. Dazu wurden die Synthesen der Pentalen-Derivate, Schema 14, auch mit *n*-Butyllithium und Lithiumbiphenylid durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass keine Reaktion mit Lithiumbiphenylid eintrat und beim Einsatz von *n*-Butyllithium nur ein Umsatz von 5 % erzielt wurde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass für einen hohen Umsatz und eine schnelle Reaktion die Verwendung von Calcium unbedingt notwendig ist, auch wenn der genaue Mechanismus unklar bleibt.



Schema 14. Schematische Darstellung der Synthese von perfluorierten Pentalen-Derivaten mit Hilfe schwerer *Grignard*-Reagenzien.

2. Motivation und Zielstellung

Im Mittelpunkt der Promotionsarbeit standen die Synthese neuer Organocalcium-Verbindungen die eine Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindung enthalten, deren Charakterisierung, sowie Untersuchungen zur Reaktivität und Stabilität dieser Komplexe. Dabei sollten nicht nur weitere Derivate der Arylcalcium-Komplexe zum Feintuning ihrer Eigenschaften synthetisiert werden, sondern auch 1-Alkenylcalcium-Verbindungen als neue Klasse der Organocalcium-Reagenzien erstmals untersucht werden. Diese Reagenzien haben dabei besonders großes Potential, um als neue Superbasen, Gruppentransfer- oder Metallierungsreagenzien eingesetzt zu werden, da sie einen deutlich höheren nucleophilen Charakter aufweisen als die bisher bekannten Magnesium-Komplexe und die Arylcalcium-Verbindungen.

Ligandaustauschreaktionen sowohl des anionischen Gegenions als auch des Donorlösungsmittels sollten durchgeführt werden, um den Einfluss der Liganden auf die Reaktivität und Stabilität der Organocalcium-Derivate näher erforschen zu können.

Im Besonderen die nachfolgend aufgeführten Ansätze zur Synthese von Organocalcium-Verbindungen wurden dabei verfolgt:

- 1) Da zwar der Mechanismus der Synthese von Organomagnesium-Verbindungen schon lange bekannt ist, jedoch noch keine Untersuchungen zum Mechanismus der Direktsynthese von Organocalcium-Verbindungen durchgeführt wurden, sollte zunächst der Verlauf der Synthese von Phenylcalciumiodid näher betrachtet werden, besonders im Hinblick auf die Kinetik und den Mechanismus der Reaktion.
- 2) Die Synthese von substituierten Arylcalcium-Komplexen sollte durchgeführt werden. Dabei wurden Halogensubstituenten eingeführt, um die Arylcalcium-Derivate auch in Kreuzkupplungsreaktionen anwenden zu können. Alkylsubstituenten sollten die Löslichkeit der Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln verbessern. Benzoanellierte Substrate sind verwendet worden, um den Einsatz der wesentlich billigeren Arylbromide in der Synthese zu testen und die Reduktion der Arylhalogenide mit elementarem Calcium zu untersuchen.

- 3) Die Synthese von 1-Alkenylcalcium-Verbindungen auf dem Direktsyntheseweg sollte aufgrund der Effizienz und Atomökonomie, basierend auf den Erfahrungen aus der Arylcalcium-Chemie, untersucht werden. Dabei sollten möglichst substituierte 1-Alkenylcalcium-Derivate, welche keine CH-Fragmente in Konjugation zu der Alkenyl-Einheit aufweisen, verwendet werden, um eine Wasserstoff-Verschiebung und somit die Bildung von allylischen Systemen zu verhindern.
- 4) Weiterhin sollte auf Basis der Metathese von Calciumdiorganylen mit Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall- oder Erdmetall-Verbindungen die Bildung von Metallat-Komplexen näher untersucht werden. Besonders die Bildung von anionischen Calciaten war von großem Interesse, da hierbei auch Alkyl-Aryl-Calciate hergestellt werden könnten und somit ein Zugang zu Alkylcalcium-Komplexen gefunden werden könnte.
- 5) Die Durchführung von Ligandaustauschreaktionen bzw. die Variation des Lösungsmittels während der Synthese der Organocalcium-Verbindungen diene der Darstellung verschiedener Solvens-Addukte der Organocalcium-Derivate. Die Synthese dieser Verbindungen war notwendige Voraussetzung, um die Stabilität der Komplexe in den eingesetzten Lösungsmitteln wie THF, THP, [D₈]THF oder DME untersuchen zu können.
- 6) Die Synthese und Charakterisierung von Diarylcalcium-Komplexen sollte durchgeführt werden, um halogenidfreie Derivate für Folgereaktionen verwenden zu können. Weiterhin war bekannt, dass sich die TMEDA-Addukte des Diphenyl- und Di-*p*-tolylcalciums in Toluol lösen, was Folgereaktionen in unpolaren Lösungsmitteln ohne Donoratome ermöglichte. Daher sollten weitere Derivate synthetisiert werden, welche ein ähnliches Lösungsverhalten aufweisen.
- 7) Um die Strukturen und Eigenschaften der Organocalcium-Komplexe besser bewerten und in Kontext zu anderen Organometall-Komplexen setzen zu können, mussten auch vergleichbare Magnesium- und Lithium-Komplexe synthetisiert werden. Besonders wichtig war dabei der Vergleich der wenig untersuchten Diaryl-Verbindungen und Alkenyl-Derivate.

In allen diesen Fällen müssen die Reaktionen aber in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, die kaum von den Organocalcium-Derivaten abgebaut werden können, da diese starke Nucleophile darstellen. Dieser Punkt nahm ebenfalls eine zentrale Rolle bei den Untersuchungen während der Promotionsarbeit ein, da die Organocalcium-Verbindungen nur dann kommerziell synthetisiert und vertrieben werden können, wenn sie auch in Lösung längere Zeit stabil sind. Es ist daher besonders wichtig, die Zersetzungsreaktionen der Organocalcium-Verbindungen eingehend zu untersuchen und besonders solche Lösungsmittel und Coliganden zu betrachten, welche durch Nucleophile gar nicht oder nur sehr langsam angegriffen werden. Besonders hohes Potential besaßen dabei THP und 2-Methyl-THF, da diese Lösungsmittel zu einer Stabilisierung der entsprechenden Organolithium-Verbindungen führten. Vorteilhaft an der Verwendung dieser Substanzen ist dabei vor allem, dass sie deutlich schwerer gespalten werden als THF und direkt als Lösungsmittel für die Direktsynthese eingesetzt werden können. Insbesondere im Hinblick auf die Verwendung der Organocalcium-Verbindungen als Superbasen, welche sonst nur durch Kombination mehrerer Verbindungen, wie im Fall der *Lochmann-Schlosser*-Basen durch Verwendung von Lithium- und Kaliumorganylen, hergestellt werden, musste der Einfluss des Gegenions untersucht werden. Da Organocalcium-Verbindungen ihrerseits bereits starke Basen sind, könnte durch das Einbringen von Hexamethyldisilazid als basisches Gegenion eine „Ein-Molekül-Superbase“ gebildet werden. Als Referenzsystem sollte in jedem Fall das literaturbekannte Phenylcalciumiodid dienen, wobei weiterhin auch die hergestellten 1-Alkenylcalcium-Verbindungen betrachtet werden sollten. Die folgenden Einflüsse auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Organocalcium-Verbindungen waren dabei Gegenstand der Forschung:

- 1) Der Einfluss der Temperatur auf die Zersetzungsreaktion musste betrachtet werden, da eine größere Stabilität bei niedrigen Temperaturen erwartet wurde.
- 2) Der Einfluss der Startkonzentration auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Organocalcium-Verbindungen wurde untersucht, da die Stabilität vergleichbarer Organolithium-Verbindungen zum Teil stark von der Konzentration abhängt.

- 3) Der Einfluss des Gegenions auf die Stabilität der Organocalcium-Verbindungen sollte an Hand von Phenylcalciumhexamethyldisilazid im Vergleich zu Phenylcalciumiodid untersucht werden.
- 4) Von besonderem Interesse war auch die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Aus der Organolithium- und Organomagnesium-Chemie ist bekannt, dass sich das Aggregationsverhalten und damit die Reaktivität der Verbindungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel deutlich ändern kann.
- 5) Zuletzt sollte der Einfluss der Organylgruppe auf die Zersetzungsgeschwindigkeit betrachtet werden, wobei die synthetisierten Alkenylcalcium-Komplexe mit den Arylcalcium-Derivaten verglichen wurden.

Ausgehend von den Untersuchungen zu den Etherspaltungsreaktionen und der Stabilität der Calciumorganyle sollen weiterhin auch Reaktivitätsstudien zur Reaktion von Organocalcium-Verbindungen mit C-C-Dreifachbindungssystemen durchgeführt werden. Ein Aspekt dieser Untersuchungen sollte wiederum die Synthese von Alkenylcalcium-Komplexen durch Addition von Diarylcalcium-Komplexen auf C-C-Dreifachbindungen sein. Diene stellen hierbei eine Verbindungsklasse dar, die bezüglich Reaktivität und Selektivität mit Organocalcium-Derivaten näher betrachtet werden sollte. Durch eine geeignete Wahl des Restes (Aryl, Alkyl oder Vinyl), des Gegenions (Halogenid oder Hexamethyldisilazid) und des Lösungsmittels bzw. Coliganden (THF, THP, Diethylether) könnte sich dabei die Reaktivität und die Produktselektivität steuern lassen. Die erhaltenen Produkte stellen dabei interessante Ausgangsverbindungen für Gruppentransferreaktionen, insbesondere Kreuzkupplungsreaktionen, dar. Auch erste Beispiele für Kreuzkupplungsreaktionen, in Analogie zur bekannten *Kumada*-Kreuzkupplung, bei der Organomagnesium-Verbindungen in Gegenwart eines Nickel-Katalysators umgesetzt werden, sollten untersucht werden. Die Reaktivitätsuntersuchungen stellen einen elementaren Grundbaustein dar, um die Chemie der Organocalcium-Verbindungen besser verstehen und zukünftig Reaktionen besser vorhersagen oder effizienter gestalten zu können. Besonders die nachfolgenden Punkte wurden bei den Reaktivitätsstudien betrachtet:

- 1) Die Addition von Diphenylcalcium an substituierte Butadiene in unpolaren Lösungsmitteln sollte hinsichtlich ihrer Selektivität (1,2-Addition vs. 1,4-Addition) und Ausbeute untersucht werden.
- 2) Mit Hilfe von einfachen Arylcalcium-Komplexen und Halogenarenen sollte nachgewiesen werden, dass Kreuzkupplungsreaktionen auch mit Organocalcium-Verbindungen durchgeführt werden können. Die Untersuchungen befassten sich hierbei besonders mit der Selektivität, dem Umsatz und der Ausbeute der zu erwartenden Homokupplungsprodukte und Kreuzkupplungsprodukte.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Arylcalciumhalogenide

3.1.1. Kinetische und mechanistische Studien zur Darstellung von Phenylcalciumiodid in THF

Eine zuverlässige Synthese von Phenylcalciumiodid gelang 2005 *Fischer et al.*, wobei jedoch ein Gemisch aus Phenylcalciumiodid und der Käfigverbindung $[\{\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_2\}_3 \cdot \{\text{CaO}(\text{thf})\}]$ erhalten wurde.^[35] Ein Jahr später veröffentlichten *Fischer et al.* bereits eine verbesserte Synthesevorschrift für Phenylcalciumiodid.^[49] Dabei konnte zum einen das thf-Addukt $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden und zum anderen wurde durch Ligandaustausch der Komplex $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})(\text{dme})_2]$ erhalten.

Die Synthese ist stets in THF durchgeführt worden und die Reaktionsmischung aus aktiviertem Calcium und Iodbenzen wurde für mehrere Stunden geschüttelt. Die Reaktionstemperatur wurde während dieser Zeit von -40 °C auf 0 °C angehoben, um einen möglichst vollständigen Stoffumsatz zu erhalten und dennoch Zersetzungsreaktionen weitestgehend zu unterdrücken. Eine weitere Optimierung der Synthesevorschrift erfolgte in den nachfolgenden Jahren. Die Vorschrift nach welcher dabei die meisten Arylcalcium-Derivate hergestellt worden sind, geht auf *Gärtner et al.* zurück.^[50] Seine Versuchsanweisung aus dem Jahr 2007 sieht dabei vor, dass die Reaktanden bei 0 °C zusammen gegeben, anschließend eine Stunde bei dieser Temperatur im Eisbad geschüttelt und danach noch weitere 5 bis 6 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt werden.^[36,50]

Diese Vorschrift wurde zwar sehr oft zur Synthese von Organocalcium-Komplexen verwendet, jedoch ist nie untersucht worden, ob eine so lange Reaktionszeit überhaupt erforderlich ist. Auch die optimale Reaktionstemperatur für diese Umsetzungen ist bis jetzt nicht gefunden worden, da keinerlei Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion durchgeführt wurden.

Um einen besseren Einblick in die Kinetik der Synthese von Arylcalcium-Verbindungen zu erhalten, wurde daher zunächst ein Reaktionsprofil aufgenommen. Als Modellreaktion wurde die Synthese von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ gewählt und unter den von *Gärtner et al.* angegebenen Bedingungen durchgeführt.^[50]

Zur Bestimmung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit wurden direkt aus der Reaktionslösung Proben entnommen und sofort hydrolysiert. Anschließend wurde das unumgesetzte Iodbenzen und das durch die Hydrolyse entstandene Benzen gaschromatographisch quantifiziert. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 8 dargestellt.

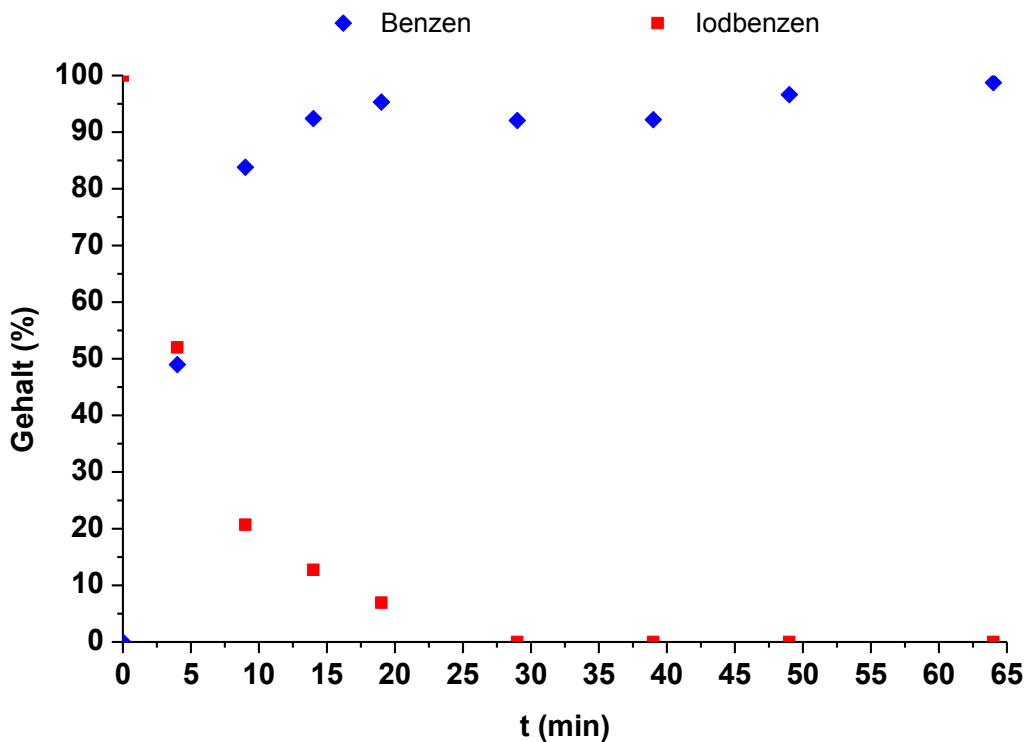
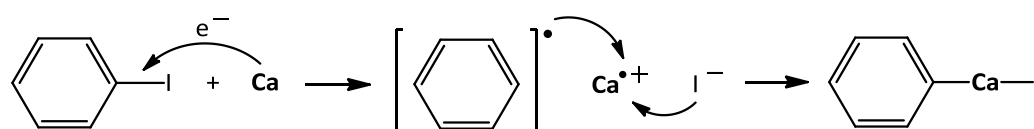


Abbildung 8. Reaktionsverlauf der Bildung von Phenylcalciumiodid in THF aus Iodobenzen und aktiviertem Calcium; der Benzengehalt nach der Hydrolyse entspricht in erster Näherung dem Anteil des gebildeten Phenylcalciumiodids; die Startwerte des Iodobenzens und Benzens wurden extrapoliert.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Reaktion bereits nach 30 Minuten nahezu vollständig abgelaufen und kaum noch Iodobenzen vorhanden ist. Da bereits nach fünf Minuten ein Umsatz von etwa 50 % vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die reaktivsten Calciumpartikel extrem schnell reagieren und in Lösung dann nur noch die größeren bzw. agglomerierten Calciumpartikel vorhanden sind. Es zeigt sich somit, dass die Reaktivität des Calciums durch die Aktivierung und die Oberflächenvergrößerung durch die Galskugeln deutlich gesteigert wurde. Selbst die dann noch vorhandenen Calcium-Partikel führen zum vollständigen Umsatz von Iodobenzen innerhalb von nur 25 Minuten. Da ein vollständiger Stoffumsatz innerhalb von einer Stunde beobachtet werden konnte, ist es folglich auch nicht notwendig, die

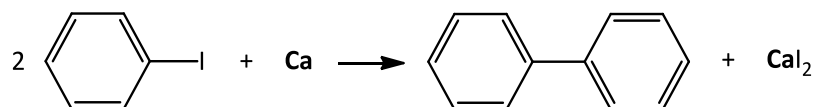
Reaktionslösung auf Raumtemperatur zu erwärmen. Daher sollte bei zukünftigen Synthesen von Arylcalcium-Verbindungen darauf geachtet werden, dass die Reaktionstemperatur stets unter 0 °C gehalten wird und die Reaktionszeit nur eine Stunde beträgt, um Nebenreaktionen und Zersetzungsreaktionen noch weiter zu minimieren. Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, müssen dabei allerdings noch weitere kinetische Untersuchungen vorgenommen werden. Besonders die Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der Konzentration und des Substrates müssten eingehend erforscht werden.

Bereits bei den ersten Synthesen der Arylcalcium-Verbindung fiel auf, dass die Reaktionslösungen intensiv, meist braun, gefärbt sind, obwohl die reinen Produkte selbst farblose oder nur hellgelbe Kristalle bilden.^[35,49] Es wurde dabei vermutet, dass der Reaktionsmechanismus bei der Synthese der Arylcalcium-Verbindungen ebenso über Ein-Elektronen-Übertragungsschritte abläuft, wie es seit langem aus der Organomagnesium-Chemie bekannt ist, siehe Schema 15.^[85]



Schema 15. Postulierter Mechanismus der Synthese von Phenylcalciumiodid.

Die gebildeten organischen Radikale würden dann zur Farbigkeit der Reaktionslösungen führen, da sie extrem große Extinktionskoeffizienten aufweisen und somit bereits geringe Konzentrationen der Radikal-Spezies eine intensive Färbung der Lösungen hervorrufen.^[86] Da als Nebenreaktion während der Synthese auch eine *Wurtz*-analoge Reaktion zur Kopplung zweier Arylreste führen kann, siehe Schema 16, kann auch die Übertragung eines Elektrons von noch unumgesetztem Calciummetall auf das gebildete Diaryl stattfinden.



Schema 16. *Wurtz*-analoge Reaktion mit Calcium.

Um zu überprüfen, ob während der Synthese von Phenylcalciumiodid Radikalspezies gebildet werden, und somit zu beweisen, dass die Bildung von Phenylcalciumiodid

über Ein-Elektronen-Übertragungsschritte verläuft, wurde nach der Reaktion ein EPR-Spektrum der intensiv braun gefärbten Mutterlauge aufgenommen, Abbildung 9.

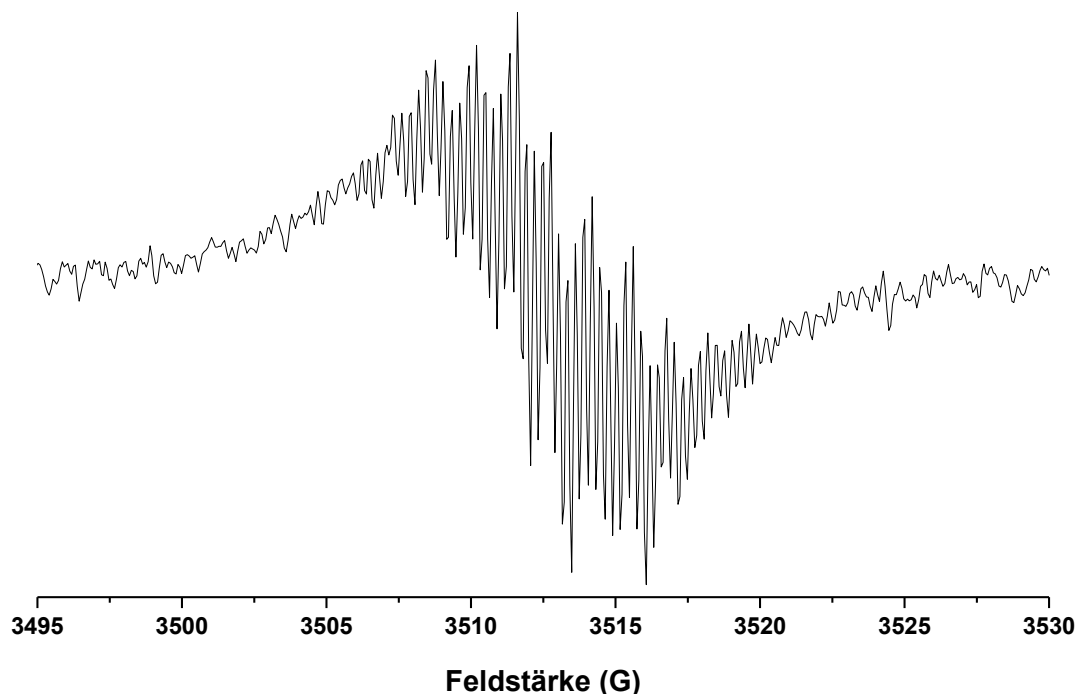


Abbildung 9. EPR-Spektrum der Mutterlauge von Phenylcalciumiodid in THF; Das Signal tritt bei einem g-Wert von 2,0024 auf.

Das EPR-Spektrum zeigt eindeutig, dass organische Radikale in Lösung vorliegen. Anhand des relativ schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses kann man jedoch erkennen, dass die Radikalkonzentration extrem gering sein muss. Dies ist nicht verwunderlich, bedenkt man, dass die Radikal-Spezies äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeitsspuren sind und sich auch in polaren Lösungsmitteln zersetzen können. Weiterhin können natürlich durch Rekombination der Radikale höhermolekulare organische Verbindungen entstehen, wodurch die Radikalkonzentration auch abnehmen kann. Eine Simulation des EPR-Spektrums, um die Art des organischen Radikals zu bestimmen, wurde jedoch aufgrund der geringen Linienbreite und des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht vorgenommen. Der Vergleich mit dem EPR-Spektrum des Biphenylradikalanions^[87] weist daraufhin, dass es sich um ein solches Radikal handeln könnte.

Anhand der durchgeführten Studien zur Kinetik und dem Mechanismus der Synthese von Phenylcalciumiodid konnte somit gezeigt werden, dass die Reaktion schon bei 0 °C nach einer Stunde vollständig abgelaufen ist und dass Ein-Elektronen-Übertragungsschritte im Reaktionsmechanismus involviert sein müssen.

3.1.2. Untersuchungen zur Synthese von Arylcalciumbromiden mit ausgedehnten π -Systemen

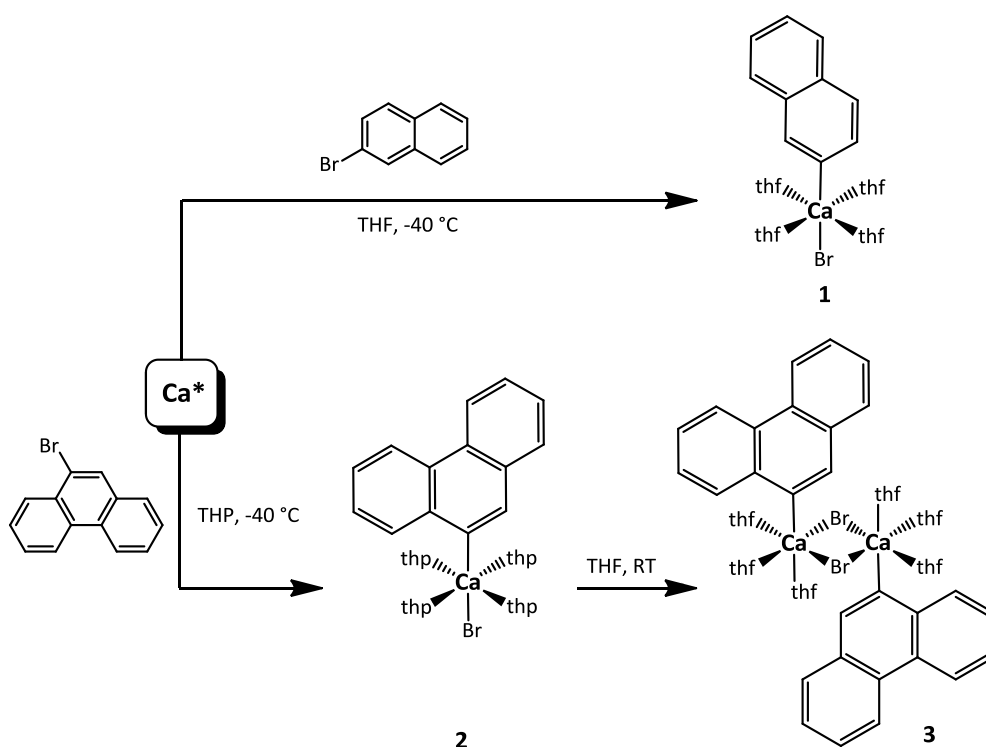
Aus früheren Untersuchungen von *Westerhausen* und Mitarbeitern war bekannt, dass ausschließlich der Einsatz von Iodarenen die Synthese von Arylcalcium-Verbindungen mit akzeptablen Ausbeuten und moderaten Reaktionszeiten erlaubt. Daher wurden bisher nur wenige Arylcalciumbromide ausgehend von Bromarenen hergestellt und untersucht, denn hierbei wurden verlängerte Reaktionszeiten beobachtet und niedrigere Ausbeuten wurden erhalten. Einzig *Gärtner et al.* gelang es dabei bisher, Arylcalciumbromide, $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Br})(\text{thf})_4]^{[49]}$ sowie $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2^{[73]}$ zu synthetisieren und zu charakterisieren. Gegenüber Chlorarenen war aktiviertes Calcium dann unreaktiv.^[50]

Da Iodarene verglichen mit Brom- oder Chlorarenen allerdings wesentlich teurer sind, musste nach Synthesewegen gesucht werden, bei denen auch die billigeren und immer noch reaktiven Bromarene genutzt werden können, damit zukünftig Arylcalcium-Verbindungen für großtechnische bzw. kommerzielle Anwendungen verwendet werden können. Ausgehend von den beiden bekannten Derivaten wurde daher versucht weitere Arylcalciumbromide zu synthetisieren.

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden dabei bereits in Kooperation mit *Langer* und *Fischer* veröffentlicht.^[58,88] Zunächst wurde die Umsetzung von β -Bromnaphthalen mit aktiviertem Calcium durchgeführt, wobei zur Aktivierung 7 mol% Iod zugegen wurden. Aus der braungefärbten Mutterlauge kristallisierte dann farbloses $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ (**1**). Allerdings war, wie auch bei der Synthese des entsprechenden α -Naphthylcalciumbromids von *Gärtner*, der Umsatz (67 %) und die isolierte Ausbeute (19 %) gering. Gegenüber der Synthese des Phenylcalciumbromids, bei der nur 50 % Umsatz erzielt wurde und keine isolierte Ausbeute von *Fischer et al.* berichtet wurde,^[49] war dennoch eine Steigerung des Umsatzes und der Ausbeute zu registrieren. Die erfolgreiche Synthese von **1** bekräftigte die Annahme, dass der Einsatz von Bromarenen zur Synthese von Arylcalcium-Verbindungen nur dann von

Vorteil ist, wenn Substrate mit ausgedehntem π -System verwendet werden. Diese Vermutung basiert auf der Tatsache, dass das σ^* -Orbital der Kohlenstoff-Halogen-Bindung das Molekülorbital ist, in welches zunächst ein Elektron des Calciums übertragen werden muss, um die Bindungsspaltung, nach dem oben beschriebenen Reaktionsmechanismus, zu initiieren. Je energetisch tiefer dieses Orbital liegt, desto einfacher sollte die Elektronenübertragung sein und desto schneller und effektiver sollte die Bildung der Arylcalcium-Verbindung ablaufen. Dieses Orbital liegt dabei in Iodarenen energetisch deutlich tiefer als in Bromarenen. Da elektronenziehende Substituenten wie Arylgruppen dieses Orbital jedoch deutlich absenken, sollten auch Brom-substituierte Substrate mit ausgedehntem π -System zur Synthese von Arylcalcium-Komplexen geeignet sein.

Auf der Basis dieser Überlegung wurde 9-Bromphenanthren mit aktiviertem Calcium in THF umgesetzt. Hierbei konnte aus der dunkelgrünen Mutterlauge nach Entfernung des unumgesetzten Calciums $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ (**2**) isoliert werden, mit 9 % jedoch nur in geringer Ausbeute. Die Umkristallisation dieses Komplexes aus THF bei Raumtemperatur führte anschließend zur Bildung des dinuclearen Komplexes $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (**3**), welcher in deutlich besserer Ausbeute mit 90 % erhalten wurde.



Schema 17. Schematische Darstellung der Synthese von **1**, **2** und **3**.

Eine Übersicht zu den durchgeführten Synthesen ist in Schema 17 dargestellt. Die erhaltenen Molekülstrukturen von **1** und **2** sind in den Abbildungen 10 und 11 gezeigt.

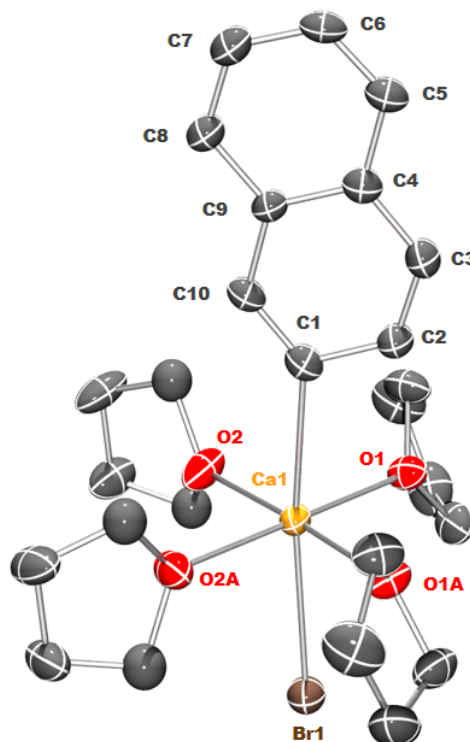


Abbildung 10. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ (**1**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, kokristallisiertes THF und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem “A” gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(x, -y, z)$ erzeugt. Isotrop verfeinerte Atome sind als Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 256,9(5); Ca1-Br1 298,96(8); Ca1-O1 238,8(2); Ca1-O2 237,1(2). Winkel ($^\circ$): C1-Ca1-Br1 173,56(12); C1-Ca1-O1 87,76(10); C1-Ca1-O2 93,91(10); Br1-Ca1-O1 87,83(6); Br1-Ca1-O2 90,70(6).

Dabei befindet sich bei **1** und **2** das Calciumatom, wie auch bei den meisten Arylcalciumiodiden in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. Die beiden anionischen Liganden sind *trans*-ständig angeordnet und vier Lösungsmittelmoleküle sättigen die Koordinationssphäre ab. Die Ca1-C1 Bindungslänge beträgt bei **1** 256,9(5) pm bzw. 255,9(3) pm bei **2**. Diese Bindungslängen entsprechen somit typischen Ca-C Bindungslängen in den verwandten α - und β -Naphthylcalciumiodiden. So weisen $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$, $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ und $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thp})_4]$ Ca-C Bindungslängen von 255,2(6) pm,^[50] 252,8(5) pm^[59] und 253,4(6) pm^[61] auf. Die Ca-O Bindungslängen der Komplexe liegen im Bereich von 236,9(2) pm bis 245,3(2) pm, wobei auch diese

Abstände denen der Naphthylcalciumiodide entsprechen. Vergleichbare Bindungslängen besitzt auch $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$, mit einer Ca-C1 Bindungslänge von 258,3(3) pm und Ca-O Bindungslängen zwischen 236,4(3) pm und 239,5(3) pm. Die Ca-Br Bindungslänge beträgt im Phenylcalciumbromid-thf-Addukt 288,99(8) pm,^[49] wogegen sie bei **1** und **2** mit 298,96(8) pm bzw. 293,07(7) pm dagegen deutlich länger ist. Die Verlängerung dieser Bindung könnte dabei auf eine nicht aufgelöste Fehlordnung zurückzuführen sein. Durch die partielle Aktivierung des Calciums mit Iod ist es möglich, dass sich in geringem Ausmaß auch die entsprechenden Arylcalciumiodide gebildet haben und auf demselben Gitterplatz als Mischkristall kristallisiert sind. Dies hätte zur Folge, dass nicht nur Bromid sondern auch partiell Iodid den selben Gitterplatz belegen würde, wodurch eine scheinbare Verlängerung der Bindung zustande käme.

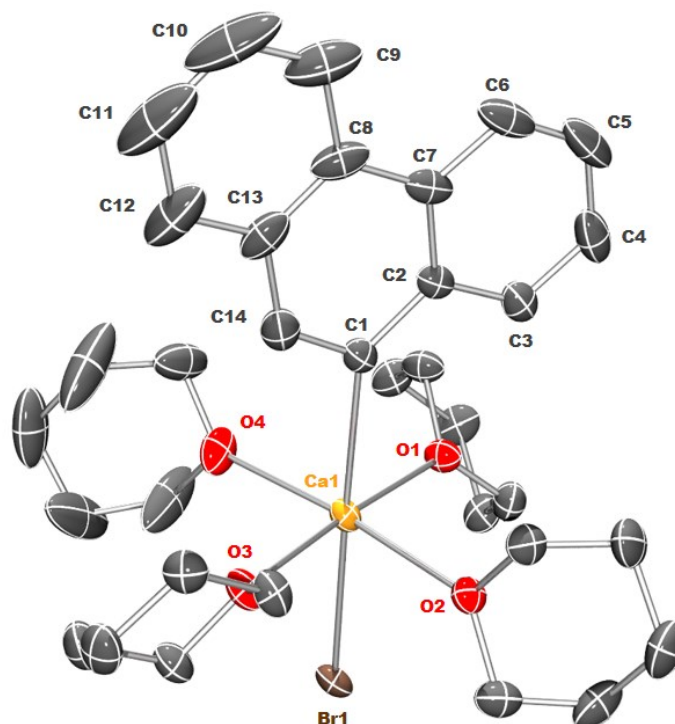


Abbildung 11. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4]$ (**2**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, kokristallisiertes THP und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca-C1 255,9(3); Ca1-Br1 293,07(7); Ca1-O1 236,9(2); Ca1-O2 240,9(2); Ca1-O3 240,3(2); Ca1-O4 245,3(2). Winkel (°): C1-Ca1-Br1 176,64(7); C1-Ca1-O1 91,23(9); C1-Ca1-O2 92,13(9); C1-Ca1-O3 91,07(9); C1-Ca1-O4 91,18(9); Br1-Ca1-O1 85,52(6); Br1-Ca1-O2 88,91(6); Br1-Ca1-O3 92,22(6); Br1-Ca1-O4 88,02(6); O1-Ca1-O2 93,11(8); O1-Ca1-O3 176,39(8); O1-Ca1-O4 90,91(9); O2-Ca1-O3 84,02(8); O2-Ca1-O4 174,74(9); O3-Ca1-O4 91,83(9); C2-C1-C14 113,7(3).

Wie bei allen Arylcalciumiodiden und –bromiden weisen auch **1** und **2** einen relativ kleinen endocyclischen Bindungswinkel an C1 auf. Dieser Winkel ist aufgrund der carbanionischen Ladung an C1 stets kleiner als 120 °.

Die Molekülstruktur des aus **2** gebildeten dinuclearen Komplexes **3** ist in Abbildung 12 dargestellt. Verbindung **3** ist dabei in THF selbst nur sehr schlecht löslich, weshalb auch die Kristallisation bei Raumtemperatur gelang.

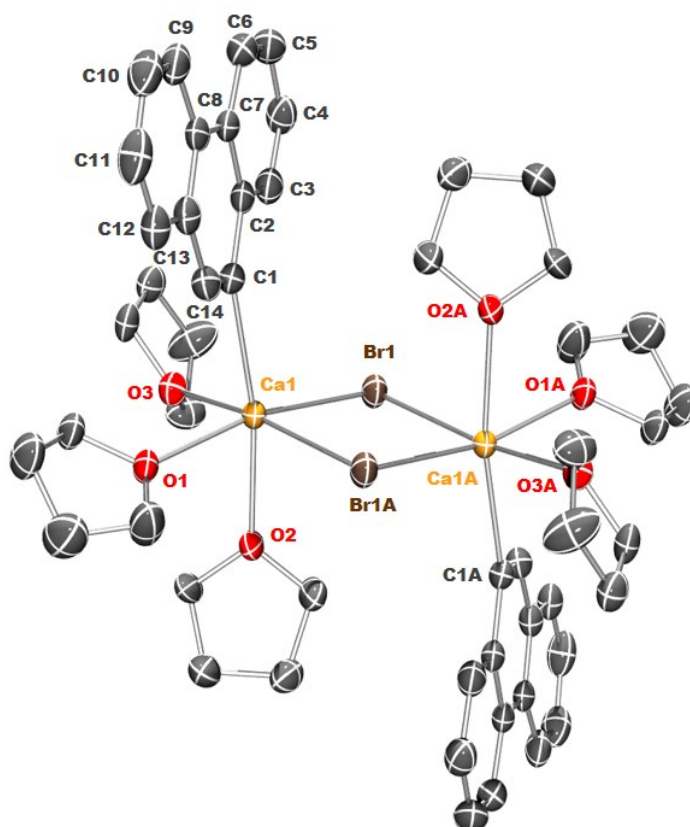
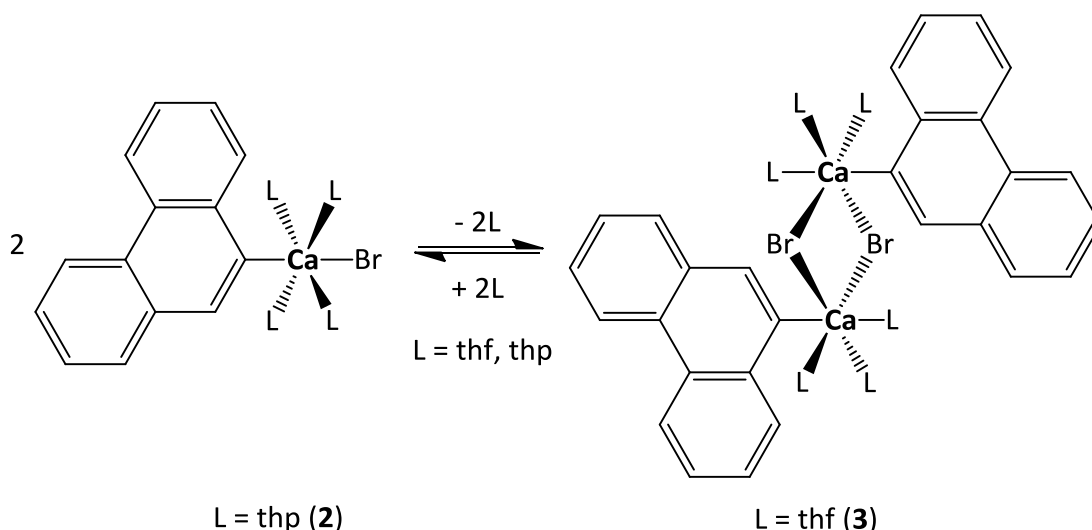


Abbildung 12. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (**3**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+2, -y, -z)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 251,1(3); Ca1-Br1 291,39(6); Ca1-Br1A 291,41(7); Ca1-O1 240,2(2); Ca1-O2 241,8(2); Ca1-O3 238,5(2). Winkel (°): C1-Ca1-Br1 104,01(7); C1-Ca1-Br1A 96,17(7); C1-Ca1-O1 90,21(9); C1-Ca1-O2 169,56(8); C1-Ca1-O3 91,98(9); O1-Ca1-O2 79,93(8); O1-Ca1-O3 85,72(8); O2-Ca1-O3 83,92(8).

Die mono- und dinucleare Natur dieses Arylcalcium-Komplexes scheint dabei nicht nur lösungsmittelabhängig, sondern auch temperaturabhängig zu sein. Der dinucleare Komplex **3** wird dabei aufgrund entropischer Effekte bei höheren Temperaturen bevorzugt gebildet. Dieses Gleichgewicht ist in Schema 18 abgebildet.



Schema 18. Gleichgewicht zwischen **2** und **3**.

Im Gegensatz zu dem verwandten dinuclearen Komplex $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ sind in **3** alle anionischen Liganden innerhalb des Komplexes facial angeordnet, obwohl das *mer*-Isomer aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen der anionischen Liganden eigentlich bevorzugt gebildet werden sollte. Offensichtlich ist der energetische Unterschied beider Isomere aber sehr gering. Diese Beobachtung wurde auch bei $[\text{Ca}(\text{PPh}_2)(\text{thf})_4]$ gemacht, da in diesem Fall je nach Kristallisationsbedingungen sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer aus der THF-Lösung von $[\text{Ca}(\text{PPh}_2)(\text{thf})_4]$ isoliert werden konnte.^[89]

Die ^1H -NMR-Spektren von **1** und **2** weisen zusätzlich zu den Ether-Signalen nur Resonanzen im aromatischen Bereich zwischen 7,0 ppm und 8,8 ppm auf. Die Signale der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liegen ebenfalls im erwarteten Bereich, wobei hier die Resonanz des Calcium-gebundenen Kohlenstoffatoms stark tieffeldverschoben ist und bei 189,7 ppm im Fall von **1** sowie bei 193,9 ppm bei **2** liegt. Dieselbe Tieffeldverschiebung wurde jedoch auch bei den bekannten Arylcalciumbromiden $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ und $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ beobachtet, bei denen die Resonanzen bei 190,0 ppm bzw. 196,8 ppm auftraten. Die NMR-Daten von **3** konnten nicht bestimmt werden, da sich **3** in gängigen NMR-Lösungsmitteln nicht unzersetzt löst. Da auch **2** nur wenig in THP löslich ist und sich nur kurzzeitig in THF löst, bevor es als dinuclearer Komplex **3** wieder auskristallisiert, war die Bestimmung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen schwierig. Das vorliegende dynamische Gleichgewicht führt zur Linienverbreiterung, was die Detektion des ohnehin schwachen Signals des Calcium-gebundenen Kohlenstoffatoms immens erschwerte

und lange Messzeiten erforderte. Um sicherzustellen, dass die Zuordnung richtig getroffen worden ist, wurde zunächst versucht, über mehrdimensionale NMR-Methoden eine eindeutige Zuordnung vorzunehmen. Dies gelang jedoch nicht, da die Signalintensität nicht ausreichte, um eindeutige Crosspeaks zu erhalten. Daher wurde zum Vergleich die entsprechende Organolithium-Verbindung $[\text{Li}(\mu\text{-Phen})(\text{thf})_2]_2$ (**4**) synthetisiert und charakterisiert. Da Lithium eine ähnliche Elektronegativität aufweist wie Calcium und die Organometall-Verbindungen somit ähnliche Eigenschaften besitzen, auch bezüglich der chemischen Verschiebung, können die NMR-Daten von Lithium- und Calciumorganyle am besten miteinander verglichen werden.

Das Phenanthryllithium wurde dabei durch Metall-Halogen-Austausch synthetisiert, indem *n*-Butyllithium und 9-Bromphenanthren in THP umgesetzt wurden. Da das Lithiumorganyl in THP nur sehr schlecht löslich ist, bildet sich im Verlauf der Reaktion eine gelbe Suspension und das Produkt fällt als amorpher Feststoff aus. Durch Umkristallisation dieses Rohproduktes aus THF konnte **4** erhalten werden. In der THP-Mutterlauge verbleibt lediglich das gebildete Lithiumbromid **5**. Das ermittelte Strukturmotiv des Phenanthryllithiums ist in Abbildung 13, die Struktur des Lithiumbromids in Abbildung 14 dargestellt.

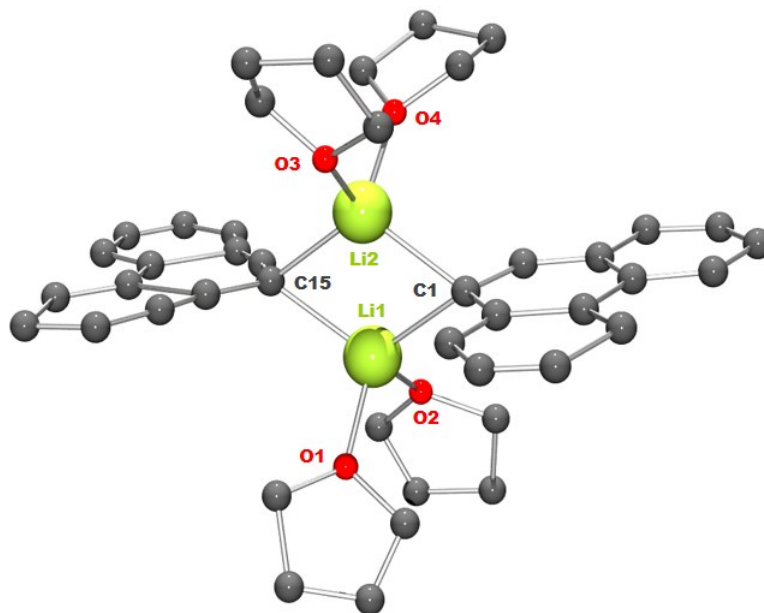


Abbildung 13. Strukturmotiv von $[\text{Li}(\mu\text{-Phen})(\text{thf})_2]_2$ (**4**).

Die Struktur von **4** weist dabei eine starke Fehlordnung der Phenanthrylgruppen auf, welche nicht aufgelöst werden konnte. Somit kann man in diesem Fall lediglich die Konnektivitäten der einzelnen Atome, nicht aber die Bindungslängen diskutieren. Es ist erkennbar, dass sowohl **4** als auch **5** dinucleare Komplexe bilden, bei denen zwei anionische Liganden die beiden Lithiumzentren verbrücken und die Koordinationssphären der Lithiumatome mit Solvensmolekülen abgesättigt werden. Die NMR-Daten von **4** zeigen auch, dass das Signal von **2** richtig identifiziert und zugeordnet wurde, denn die chemische Verschiebung des Lithium-gebundenen Kohlenstoffatoms bei **4** beträgt 196,5 ppm, die des Calcium-gebundenen Kohlenstoffatoms bei **2** liegt bei 196,8 ppm.

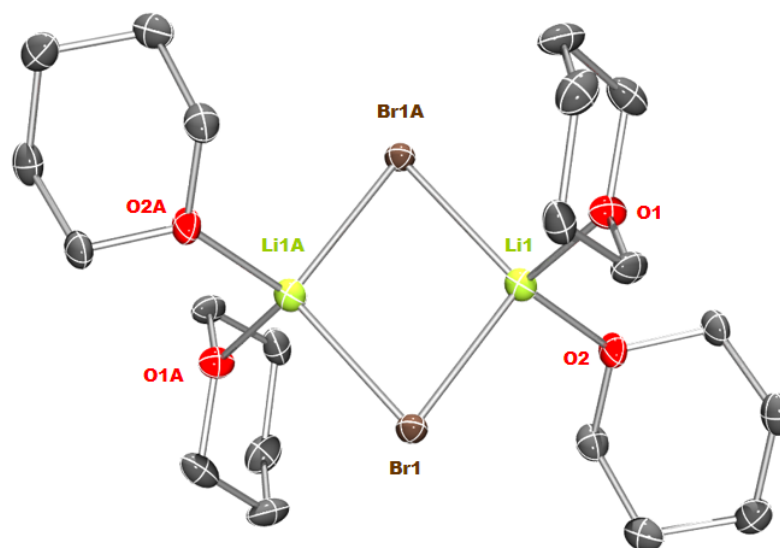


Abbildung 14. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Li}(\mu\text{-Br})(\text{thp})_2]_2$ (**5**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieeoperation $(-x+1, -y, -z)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Li1-Br1 249,9(4); Li1-Br1A 250,0(3); Li1-O1 193,9(4); Ca1-O2 194,4(4). Winkel ($^\circ$): O1-Li1-Br1 108,66(16); O1-Li1-Br1A 112,68(16); O2-Li1-Br1 120,65(17); O2-Li1-Br1A 108,24(16); O1-Li1-O2 103,71(17); Li1-Br1-Li1A 76,84(12); Br1-Li1-Br1A 103,15(12).

Zusammenfassend kann folglich festgehalten werden, dass Bromarene auch für die Synthese von Arylcalcium-Verbindungen geeignet sind, wenn das π -System des Arens entsprechend groß ist und gegebenenfalls eine Aktivierung mit Iod vorgenommen wird. Daher sollten auch zukünftig noch weitere Substrate wie Brompyren oder Bromperylene getestet werden.

3.1.3. Alkyl- und Halogensubstituierte Arylcalciumiodide

Neben der Verwendung preisgünstiger Substrate für die Synthese ist eine weitere Voraussetzung für eine kommerzielle und großtechnische Anwendung der Arylcalcium-Derivate, dass die Organocalcium-Verbindungen in einer Vielfalt organischer Lösungsmittel löslich sind und während der Synthese verschiedene funktionelle Gruppen toleriert werden, ohne dass Nebenreaktionen eintreten.

Um eine bessere Löslichkeit der Arylcalcium-Verbindungen besonders in unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Benzen oder Toluol zu erzielen, wurden Arylcalcium-Komplexe mit Alkylsubstituenten synthetisiert. Bereits bekannt waren dabei die Derivate mit Methylsubstituenten $[\text{Ca}(p\text{-Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$,^[49] $[\text{Ca}(m\text{-Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[59] und $[\text{Ca}(m,m'\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[59] sowie $[\text{Ca}(\text{Mes})(\text{I})(\text{thf})_4]$.^[12] Andere Arylcalcium-Komplexe mit längerkettigen oder sterisch anspruchsvolleren Alkylsubstituenten wurden bisher noch nicht dargestellt.

Daher wurde 4-*tert*-Butyliodbenzen als Substrat mit aktiviertem Calcium umgesetzt. Die *tert*-Butylgruppe sollte hierbei die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen deutlich erhöhen und in polaren Lösungsmitteln herabsetzen. Dieser Effekt konnte bereits bei verschiedenen organischen Substraten nachgewiesen werden.^[90] Das Strukturmotiv des erhaltenen Arylcalciumkomplexes $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**6**) ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Struktur weist eine starke Fehlordnung der thf-Liganden und der *tert*-Butylgruppe auf, weshalb die Bindungslängen nicht diskutiert werden können.

Anhand der Konnektivität der Atome kann man dennoch erkennen, dass es sich um einen oktaedrischen Komplex handelt, bei dem die anionischen Liganden *trans*-ständig angeordnet sind und die Koordinationssphäre des Calciums durch thf-Moleküle abgesättigt wird. Der strukturelle Aufbau von **6** entspricht dabei dem der genannten Methyl-substituierten Arylcalcium-Komplexe. Gegenüber den Methyl-substituierten Arylcalcium-Komplexen zeigte **6** in THF jedoch kein verändertes Reaktions- und Löslichkeitsverhalten und auch die isolierte Ausbeute an kristallinem Feststoff war mit etwa 45 % vergleichbar groß wie im Fall von $[\text{Ca}(p\text{-Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$.^[49] Versuche, **6** in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzen zu lösen, blieben auch erfolglos. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der *tert*-Butylsubstituent keinen anderen Einfluss auf die Eigenschaften der Arylcalcium-Komplexe hat als eine Methylgruppe.

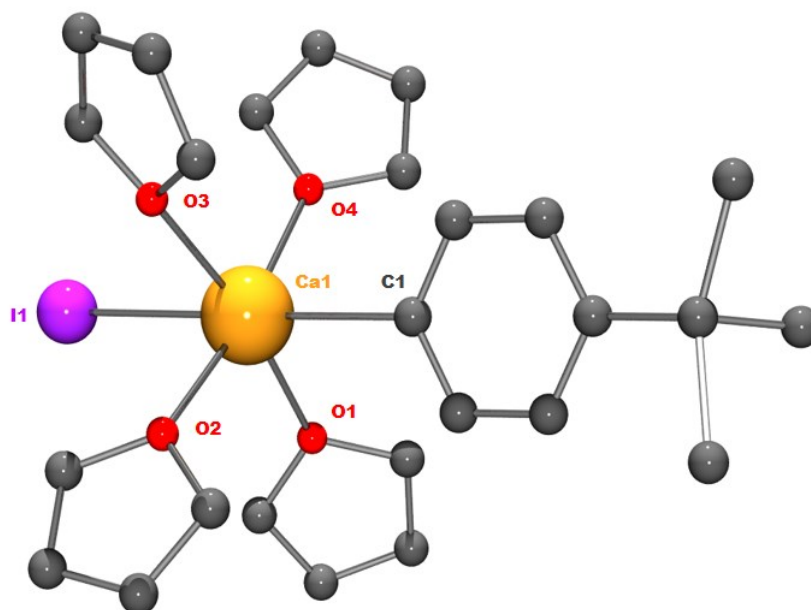


Abbildung 15. Strukturmotiv von $[\text{Ca}(4\text{-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**6**).

Anhand der NMR-Spektren von **6** ist auch ersichtlich, dass in Lösung neben **6** noch eine weitere Arylcalcium-Spezies vorliegt. Die Signallagen von **6** im ^1H -NMR-Spektrum, Abbildung 16 oben, entsprechen dabei den Erwartungen, mit Werten von 1,18 ppm für die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppe und 6,84 ppm sowie 7,56 ppm für die Wasserstoffatome der Phenylgruppe. Auch das verwandte Arylcalcium-Derivat $[\text{Ca}(p\text{-Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$ weist vergleichbare chemische Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum, mit Werten von 2,06 ppm, 6,60 ppm und 7,50 ppm, auf.^[49] Man erkennt weiterhin deutlich, dass die Resonanz für die *o*-CH Wasserstoffatome der zweiten Spezies im ^1H -NMR-Spektrum bei 8,42 ppm, tieffeldverschoben zu dem Signal von **6** auftritt, welches bei 7,56 liegt. Dies ist ein typischer Bereich für Signale von verbrückenden Arylgruppen, was im Fall von $[\text{Ca}(\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})_2]$ bereits untersucht wurde.^[75]

Die Vermutung, dass es sich bei der zweiten Spezies um eine Verbindung mit verbrückenden Arylgruppen handelt, wird anhand des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums noch weiter bekräftigt, Abbildung 16 unten. Dabei ist zu erkennen, dass die Resonanz des *ipso*-Kohlenstoffatoms, welches an Calcium gebunden ist, bei der zweiten Spezies (180,9 ppm) gegenüber **6** (185,1 ppm) stark hochfeldverschoben auftritt. Dies ist ebenfalls typisch für verbrückende Arylgruppen und wurde auch bei $[\text{Ca}(\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})_2]$ beobachtet.^[75] Alle anderen Signale der aromatischen Kohlenstoffatome liegen im Bereich von 120 ppm bis 150 ppm und weisen keinen

ungewöhnlichen Shift auf. Gleiches gilt auch für die Resonanzen der Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe. Kristallisationsbedingungen, bei denen die in Lösung zum Teil vorliegende Spezies mit verbrückenden Arylgruppen bevorzugt anfällt, sind leider nicht gefunden worden.

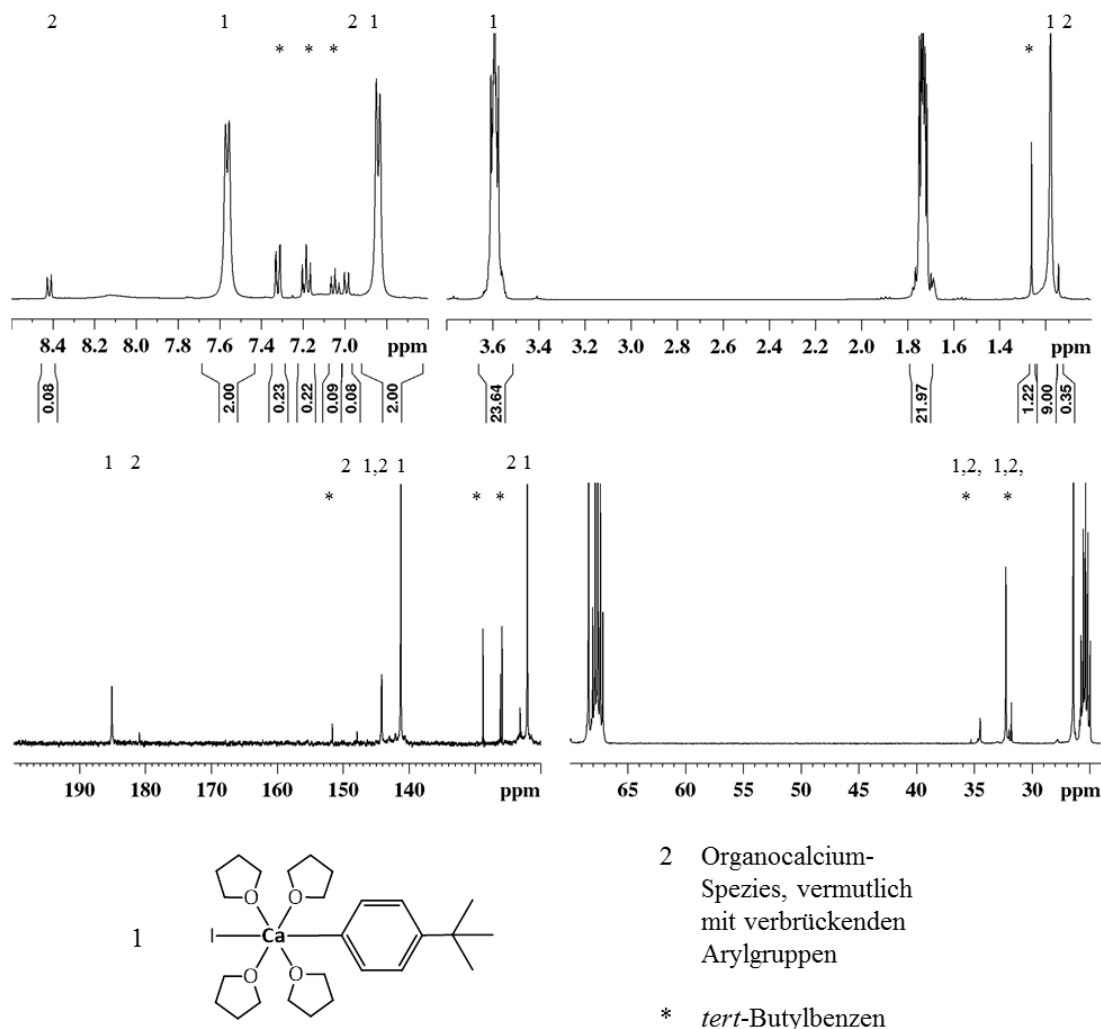


Abbildung 16. NMR-Spektren und Zuordnung der Signale von **6**, gemessen bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz in $[D_8]THF$ bei 22 °C; oben: 1H -NMR-Spektrum, unten: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.

Ein anderer Ansatz, der anschließend verfolgt wurde, um die Löslichkeit der Arylcalcium-Verbindungen zu erhöhen und somit auch in Kohlenwasserstoffen lösliche Verbindungen zu erhalten, war der Austausch von THF gegen andere Donorlösungsmittel. Dabei wurden zum einen die thf-Addukte in Ligandenaustauschreaktionen eingesetzt und zum anderen wurde versucht, die Direktsynthese in anderen Lösungsmitteln durchzuführen. So konnten durch Ligandenaustausch $[Ca(Ph)(I)(tmeda)_2]^{[91]}$ und $[Ca(Ph)(I)(thf)(dme)_2]^{[49]}$ synthetisiert

werden. Bei der Direktsynthese wurde THF erfolgreich als Lösungsmittel eingesetzt.^[61] Leider waren die dargestellten Komplexe auch nur in THF sehr gut löslich, wobei sich aber wahrscheinlich durch den großen Überschuss an THF wieder das thf-Addukt des Phenylcalciumiodids bildete. Ausgehend von diesen Untersuchungen sollte nun noch Me-THF als Lösungsmittel in der Direktsynthese getestet werden. Dabei wurde nicht nur eine bessere Löslichkeit der Verbindungen, sondern auch eine höhere Stabilität der Arylcalcium-Verbindung erwartet. Letzteres basiert auf Beobachtungen aus der Organolithium-Chemie, wo der Einsatz von Me-THF zur Stabilisierung der entsprechenden Lithiumorganyle führt.^[92]

Durch Umsetzung von α -Iodnaphthalen mit aktiviertem Calcium in Me-THF, nach der bereits beschriebenen Methode, konnte dabei $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ (**7**) isoliert werden. Ein Strukturmotiv der Verbindung konnte mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhalten werden. Dieses weist aber eine starke Fehlordnung aller Me-thf-Liganden auf, hervorgerufen durch den Einsatz von racemischem Me-THF während der Synthese. Anhand der NMR-Daten kann aber eindeutig nachgewiesen werden, dass das kristalline Produkt nur vier Me-thf-Liganden pro α -Naphthylgruppe aufweist und kein zusätzliches cokristallisiertes Lösungsmittel enthält. Damit ist **7** wie das entsprechende thf-Addukt $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ gebaut.

Die Verwendung anderer Lösungsmittel wie DME, Diethylether oder TMEDA bei der Direktsynthese von Arylcalcium-Verbindungen erwies sich dagegen stets als ungünstig, was einerseits auf die schnelle Zersetzung der Organocalcium-Verbindungen in den entsprechenden Lösungsmitteln zurückgeführt werden kann und andererseits an der ungünstigen Lage des *Schlenk*-analogen Gleichgewichts liegt. In jedem Fall gelang es nicht, aus Reaktionslösungen mit den genannten Lösungsmitteln einheitliche Verbindungen zu isolieren. Ungünstig ist auch die Verwendung von 2,2,5,5-Tetramethyl-THF und *tert*-Butylmethylether, da in diesen Fällen keine Reaktion zwischen Iodbenzenen und aktiviertem Calcium zu beobachten war.

Im Anschluss an die Studien zur Löslichkeit der Arylcalcium-Verbindungen, welche besonders mit Alkyl- und Aryl-substituierten Komplexen durchgeführt wurden, sollten weitere Derivate, besonders mit Halogensubstituenten am Aromaten synthetisiert werden. Ziel war es dabei Arylcalcium-Verbindungen darzustellen, welche besonders in Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden können, ohne ein zusätzliches Substrat zu benötigen. Daher standen vor allem die Chlor- und Iod-substituierten Derivate im Fokus der Untersuchungen, da hier bei den

Kreuzkupplungsreaktionen eine unterschiedliche Selektivität, bei geeigneter Wahl des Katalysators, zu erwarten ist. Im Fall der Chlor-substituierten Derivate sollten nur zwei Arylreste gekoppelt werden, während im Fall der reaktiveren Iod-substituierten Verbindungen auch die Synthese von Polymeren denkbar ist.

In der Literatur finden sich dabei bereits Vorschriften zur Synthese von Halogensubstituierten Arylcalciumiodiden, welche den Halogensubstituent in *para*-Position^[2,61] oder *meta*-Position^[2,59] aufweisen. Als Halogene wurden dabei Fluor, Chlor, Brom und Iod verwendet. Auch die Strukturen einiger *para*-halogensubstituierter Arylcalcium-Derivate wurden bereits publiziert.^[61] Allerdings gab es bisher noch keinen strukturell charakterisierten Arylcalcium-Komplex mit einem *meta*-ständigen Halogensubstituent.

Daher wurde zunächst die Umsetzung von 3-Chlor-1-iodbenzen mit aktiviertem Calcium nach der Literaturvorschrift wiederholt.^[2] Im Anschluss gelang es, durch Optimierung der Kristallisationsbedingungen und mehrmalige Umkristallisation des Rohproduktes Kristalle von $[\text{Ca}(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**8**) zu züchten, die für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 17 gezeigt. Das Calciumatom bei **8** befindet sich dabei in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung, wie auch bei dem vergleichbaren Komplex $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$.^[61] Wie bei allen mononuclearen Arylcalciumiodiden sind die anionischen Liganden *trans*-ständig angeordnet und die Koordinationssphäre des Calciums wird durch Solvensmoleküle, bei **8** thf-Liganden, abgesättigt. Die Ca-C Bindungslänge ist mit 257,3(13) pm bei **8** annähernd so lang wie bei $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$, wo die Bindungslänge 264,3(9) pm beträgt.^[61] Auch die Ca-O Bindungslängen unterscheiden sich mit Werten zwischen 234,4(9) pm und 239,8(10) pm bei **8** sowie 239,4(5) pm und 243,7(5) pm bei $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ kaum.^[61] Dieses Ergebnis wurde in Kooperation mit *Langer* und *Görls* mittlerweile auch veröffentlicht.^[59]

Die Darstellung und Isolierung von Iod-substituierten Arylcalcium-Derivaten gestaltete sich dagegen schwieriger. Hierbei war bisher nur die Synthese und Struktur von $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ von *Langer et al.* beschrieben worden.^[61] Um solche Derivate allerdings in Homo- bzw. Kreuzkupplungsreaktionen zur Synthese von konjugierten Polymeren einsetzen zu können, muss auch die Löslichkeit der entsprechenden oligomeren und polymeren Arylcalcium-Verbindungen, welche als Zwischenprodukte gebildet werden, gewährleistet sein. $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ stellt

hierbei kein geeignetes Substrat dar, da über Oligo(phenyl)calciumiodide nur Poly(*p*-phenylen) hergestellt werden kann, welches in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

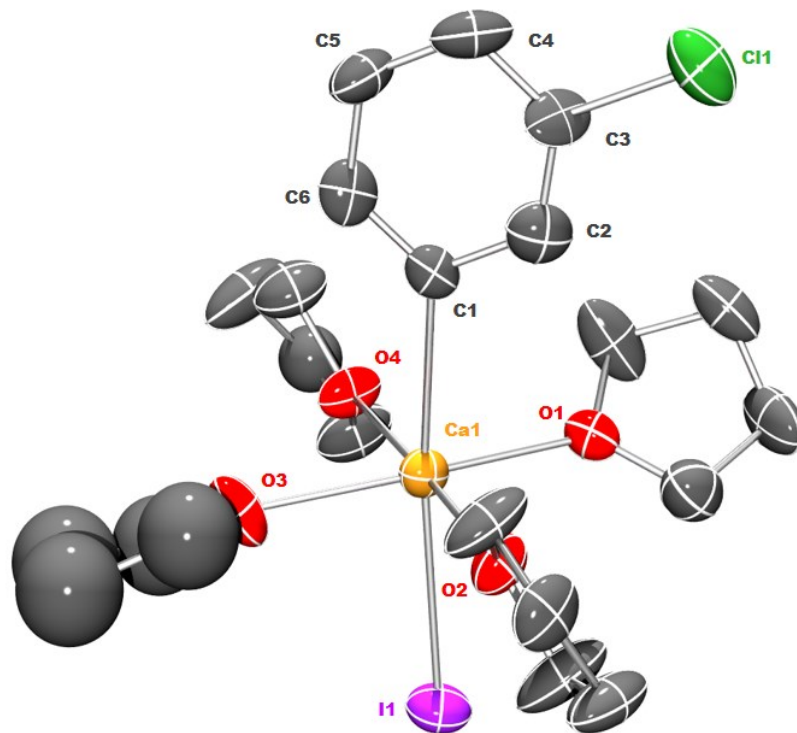


Abbildung 17. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{3-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{thf})_4]$ (**8**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Isotrop verfeinerte Atome sind als Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 257,3(13); Ca1-I1 315,8(3); Ca1-O1 234,4(9); Ca1-O2 239,8(10); Ca1-O3 237,1(10); Ca1-O4 236,5(9). Winkel (°): C1-Ca1-I1 174,1(3); C1-Ca1-O1 88,6(3); C1-Ca1-O2 87,8(4); C1-Ca1-O3 94,6(4); C1-Ca1-O4 91,8(4); I1-Ca1-O1 87,2(2); I1-Ca1-O2 88,3(2); I1-Ca1-O3 90,2(3); I1-Ca1-O4 92,3(2).

Somit mussten zunächst substituierte 1,4-Diiodarene als Substrate synthetisiert werden. In der makromolekularen Chemie werden dabei zur Synthese von löslichen konjugierten Polymeren stets substituierte Diiodarene mit langkettige Alkyl- bzw. Alkoxy substituenten verwendet (meist Hexyl- oder Octylgruppierungen). Um sicherzustellen, dass die Darstellung der entsprechenden Calciumorganyle mit diesen langkettigen Substituenten in Analogie zu den bekannten Synthesen funktioniert, wurden daher zunächst zwei Modellsysteme getestet. Zum einen wurde 2,5-Diiod-1,4-dimethylbenzen (**9**) als Substrat mit Alkylsubstituenten gewählt und zum anderen

wurde 2,5-Diiod-1,4-dimethoxybenzen (**10**) als Substrat mit Alkoxysubstituenten in der Direktsynthese mit aktiviertem Calcium umgesetzt. Die Synthese der beiden genannten organischen Substrate erfolgte dabei mittels Iodierung von *p*-Xylen bzw. Hydrochinondimethylether. Zusätzlich zu den bereits bekannten analytischen Daten gelang auch die Bestimmung der Struktur beider Verbindungen mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, siehe Abbildung 18 und 19.

Wie erwartet sind die Kohlenstoffatome der aromatischen Phenylringe beider Verbindungen sp^2 -hybridisiert und weisen endocyclische Bindungswinkel von annähernd 120° auf. Daher sind beide Systeme planar gebaut. Die C-C Bindungslängen innerhalb der Phenylringe entsprechen mit Werten zwischen 139,1(4) pm und 139,9(4) pm bei **9** sowie 139,1(4) pm und 139,3(4) pm bei **10** typischen Bindungslängen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlestoffatomen in konjugierten aromatischen Systemen (durchschnittlicher Wert 138,4 pm).^[93] Weiterhin entsprechen die C-I Bindungslängen, 209,9(3) pm sowohl bei **9** als auch bei **10**, dem erwarteten Wert von 209,5 pm.^[93]

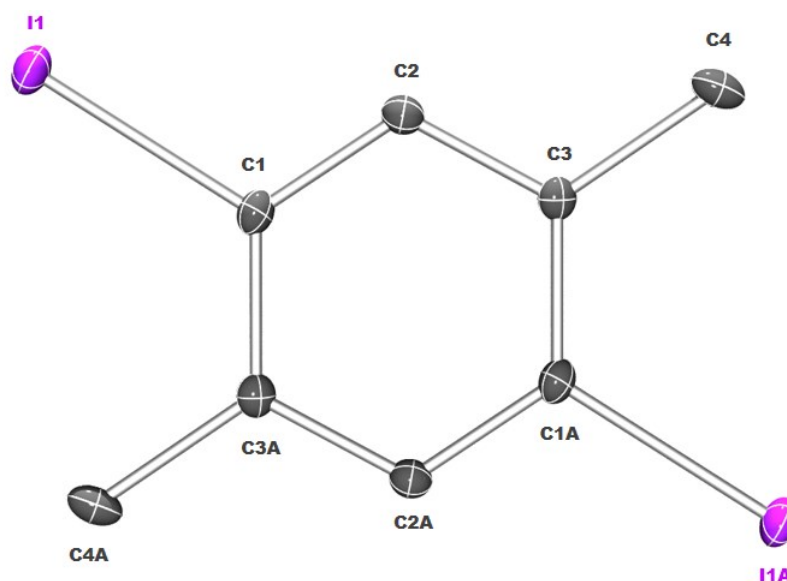


Abbildung 18. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2,5-Diiod-1,4-dimethylbenzen (**9**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden nicht dargestellt. Die mit einem „A“ gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x, -y, -z+1)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): I1–C1 209,9(3); C1–C2 139,7(4); C2–C3 139,9(4); C1–C3A 139,1(4); C3–C4 154,5(4). Winkel ($^\circ$): C3A–C1–C2 121,9(3); C1–C2–C3 121,0(3); C2–C3–C1A 117,0(3); C3A–C1–I1 120,9(2); C2–C1–I1 117,1(2); C2–C3–C4 120,4(3); C1A–C3–C4 122,6(3).

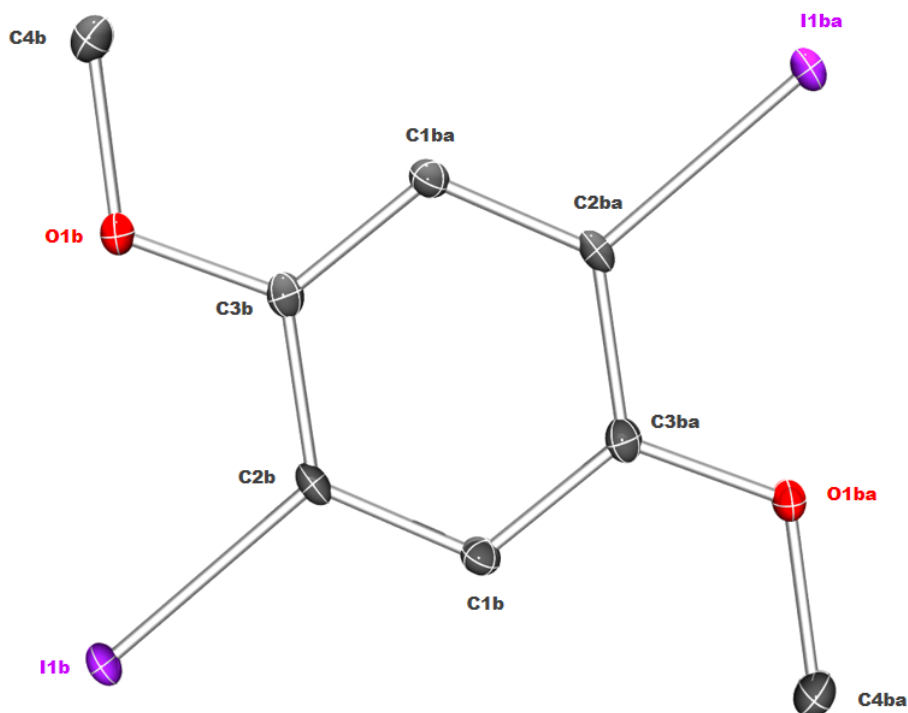


Abbildung 19. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2,5-Diiod-1,4-dimethoxybenzen (**10**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden nicht dargestellt. Nur Molekül b von 2 kristallographisch unabhängigen Molekülen ist gezeigt. Die mit einem „a“ gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+2, -y-1, -z+2)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): I1b–C2b 209,3(3); C1b–C2b 139,2(4); C2b–C3b 139,3(4); C1ba–C3b 139,1(4); C3b–O1b 136,4(3); O1b–C4b 143,0(3). Winkel (°): C3ba–C1b–C2b 120,3(3); C1b–C2b–C3b 121,3(3); C2b–C3b–C1ba 118,4(3); C3b–C2b–I1b 119,8(2); C1b–C2b–I1b 118,9(2); C2b–C3b–O1b 117,7(3); C1ba–C3b–O1b 124,0(3); C3b–O1b–C4b 116,5(2).

Nach der erfolgreichen Darstellung der Substrate **9** und **10** wurden diese in THF wieder nach der beschriebenen Methode mit aktiviertem Calcium umgesetzt, wobei die Isolation einer definierten Verbindung nur mit dem methylierten Substrat **9** gelang und $[\text{Ca}(2,5\text{-Me}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**11**) aus der Mutterlauge bei niedrigen Temperaturen kristallisierte. Der Umsatz war jedoch in beiden Fällen mit jeweils ca. 80 % sehr hoch, sodass auch im Fall des Methoxy-substituierten Substrates davon ausgegangen werden kann, dass sich ein entsprechendes Calciumorganyl gebildet hat. Die erhaltene Molekülstruktur von **11** ist in Abbildung 20 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Insertion des Calciums nur in eine C-I Bindung erfolgte, was auch im Fall des $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ beobachtet wurde. Die Isolation eines dicalcierten Produktes gelang nicht, obwohl durch Hydrolyse und gaschromatographische Analyse nachgewiesen werden konnte, dass ein solches

Produkt in Lösung vorhanden sein muss, da als Hydrolyseprodukt nicht nur 2,5-Dimethyliodbenzen sondern auch *p*-Xylen identifiziert werden konnte. Der gebildete oktaedrische Komplex **11**, bei dem die anionischen Liganden *trans*-ständig angeordnet sind, kann nun gut mit der Struktur von $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ bzw. $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ verglichen werden.

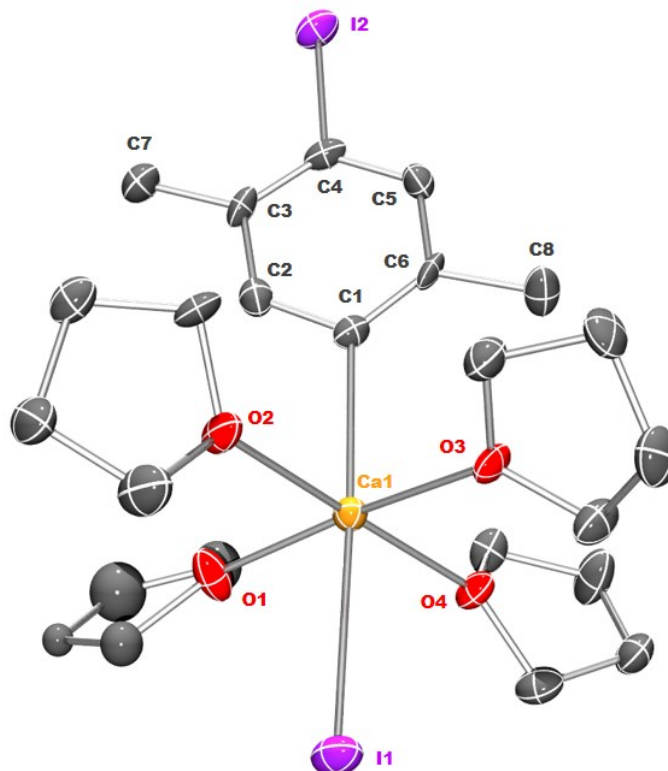


Abbildung 20. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(2,5\text{-Me}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**11**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, cokristallisiertes THF und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Isotrop verfeinerte Atome sind als Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1–C1 257,7(9); Ca1–I1 315,53(18); Ca1–O1 238,7(6); Ca1–O2 235,7(6); Ca1–O3 239,4(6); Ca1–O4 237,0(6). Winkel (°): C1–Ca1–I1 177,4(2); C1–Ca1–O1 89,3(2); C1–Ca1–O2 90,1(2); C1–Ca1–O3 91,9(2); C1–Ca1–O4 95,8(2); I1–Ca1–O1 89,41(15); I1–Ca1–O2 87,56(16); I1–Ca1–O3 89,47(15); I1–Ca1–O4 86,41(15); C6–C1–C2 115,4(8).

Eine Übersicht der wichtigsten Bindungslängen und -winkel sowie NMR-Daten von **8**,^[2,59] **11**, $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ ^[61] und $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ ^[61] sind in Tabelle 1 gezeigt. Es kann dabei festgestellt werden, dass sich die Bindungslängen und -winkel kaum unterscheiden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass thf-Liganden und thp-Liganden annähernd denselben sterischen Anspruch aufweisen.

Weiterhin hat bei den aufgeführten Arylcalcium-Komplexen die Substitution der Arylgruppe so gut wie keinen Einfluss auf die Bindungslänge der Ca-C Bindung, lediglich im Fall von $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ ist die Bindung, wahrscheinlich aufgrund von Packungseffekten, geringfügig länger. In der Reihe fällt dagegen auf, dass sich die chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms, welches den Calciumsubstituenten trägt, deutlich variiert. Hierbei kommt der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten stärker zum Tragen, da die chemische Verschiebung als Resultat der unterschiedlichen chemischen Umgebung von der Art, der Anzahl und der Anordnung der Substituenten abhängt. Der Einfluss der einzelnen Substituenten auf die chemische Verschiebung und somit die Lage der Resonanzen im NMR-Spektrum wurde dabei bereits umfangreich untersucht und kann mittels Inkrementsystemen auch vorhergesagt werden.^[94] In diesem Zusammenhang wurde von *Westerhausen* und Mitarbeitern auch das Inkrement für den Calciumsubstituenten $\{\text{Ca}(\text{I})(\text{solv})_4\}$ bestimmt.^[36] Nutzt man dieses Inkrement zur Bestimmung der Signallage des *ipso*-Kohlenstoffatoms, so sieht man, dass die berechneten und gemessenen Werte sehr gut übereinstimmen.^[36]

Tabelle 1. Vergleich der wichtigsten Struktur- und NMR-Daten von **8**, **11**, $[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$ und $[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$. (Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °, δ in ppm).

	8	$[\text{Ca}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$	11	$[\text{Ca}(4\text{-I-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thp})_4]$
Ca-C	257(1)	264,3(9)	257,7(9)	256,3(4)
Ca-I	315,8(3)	313,6(2)	315,5(2)	315,1(1)
Ca-O ^a	237(1)	240,9(5)	237,7(6)	240,1(3)
C-Ca-I	174,1(3)	175,0(2)	177,4(2)	176,1(1)
δ (ⁱ C)	194,7	187,8	189,8	188,9
Ref.		61		61

^a) Mittelwert aller Ca-O Bindungslängen

Die dargestellten Arylcalcium-Verbindungen werden im Folgenden für organische und metallorganische Synthesen eingesetzt. Wie bereits beschrieben stand dabei vor allem die Anwendung der Arylcalcium-Verbindungen in Kreuzkupplungsreaktionen im Vordergrund.

3.2. Anwendung von Arylcalciumhalogeniden in Kreuzkupplungsreaktionen in Analogie zur Kumada-Kreuzkupplung mit verschiedenen Katalysatoren

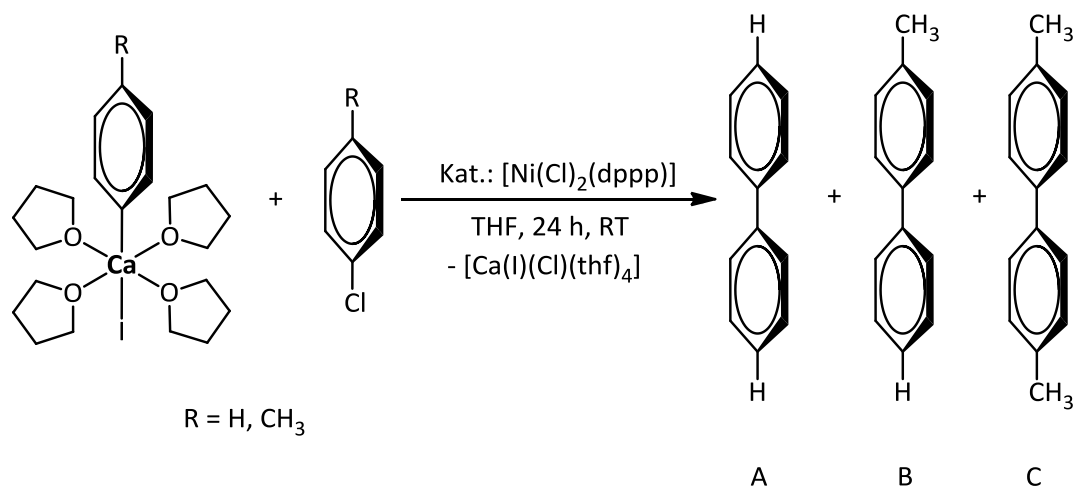
3.2.1. Kreuzkupplungsreaktionen von Arylcalciumiodiden mit Halogenarenen mit [Ni(Cl)₂(dppp)] als Präkatalysator zur Synthese von substituierten Biphenylen

Für die ersten Untersuchungen von Arylcalcium-Komplexen in Kreuzkupplungsreaktionen wurden [Ca(Ph)(I)(thf)₄] und [Ca(Tol)(I)(thf)₄] eingesetzt, um Nebenreaktionen aufgrund von zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen zu minimieren. Die dabei erzielten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit *Langer* erhalten und bereits veröffentlicht.^[58]

Es wurde zunächst [Ca(Ph)(I)(thf)₄] mit Chlorbenzen bzw. Iodbenzen in Abwesenheit eines Nickel- oder Palladium-Katalysators umgesetzt. Die Bildung von Biphenyl in Analogie zu einer *Wurtz*-Reaktion konnte dabei jedoch nicht beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 1 und 2), obwohl von *Okuda* und Mitarbeitern bei Reaktionen unter ähnlichen Bedingungen die Kopplung zweier Allyl-Einheiten am Calcium, nach Zugabe von Iod zu einer Lösung von Diallylcalcium, berichtet wurde.^[82,95] Allerdings wurde Biphenyl als Nebenprodukt bei der Synthese von [Ca(Ph)(I)(thf)₄] in früheren Untersuchungen von *Fischer* nachgewiesen.^[35] Um diese Beobachtung zu überprüfen, wurde die verbleibende Mutterlauge nach der Synthese und Isolierung von [Ca(Ph)(I)(thf)₄] hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert und gaschromatographisch analysiert. Neben Spuren von unumgesetztem Iodbenzen war Biphenyl hierbei das einzige hochsiedene Nebenprodukt, das eindeutig nachgewiesen werden konnte. Im Kontext mit dem bereits erwähnten Experiment von *Fischer* kann somit davon ausgegangen werden, dass Biphenyl hauptsächlich bei der Umsetzung von Iodbenzen mit elementarem Calcium gebildet wird und weniger bei der Reaktion von Iodbenzen mit [Ca(Ph)(I)(thf)₄] entsteht. Daher ist anzunehmen, dass die Bildung von Biphenyl aufgrund des radikalischen Reaktionsmechanismus‘ der *Grignard*-analogen Reaktion, wie bereits beschrieben, begünstigt wird.

Die Kreuzkupplungsreaktionen wurden anschließend mit einer 1,0 M Lösung von [Ca(Ph)(I)(thf)₄] bzw. [Ca(Tol)(I)(thf)₄] in THF sowie äquimolarer Mengen von Chlorbenzen bzw. 4-Chlortoluen durchgeführt. [Ni(Cl)₂(dppp)] wurde als

Präkatalysator, wie bei *Kumada*-Kreuzkupplungen üblich,^[96] verwendet, siehe Schema 19 und Tabelle 2.



Schema 19. Kreuzkupplungsreaktionen von Arylcalcium-Komplexen mit Chlorarenen.

Tabelle 2. Ergebnisse der Kreuzkupplungs-Experimente von Arylcalciumiodiden mit Halogenarenen unter katalytischer Wirkung von [Ni(Cl)₂(dppp)].

Nr.	Arylcalciumiodid	Substrat ^a	Kat. (mol%)	Umsatz Halogen- aren (%)	Aus- beute ^b A (%)	Aus- beute ^b B (%)	Aus- beute ^b C (%)
1	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	PhCl	0	<1	-	-	-
2	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	PhI	0	<5	-	-	-
3	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	PhCl	5	62	56	-	-
4	[Ca(Tol)(I)(thf) ₄]	TolCl	5	67	-	-	52
5	[Ca(Tol)(I)(thf) ₄]	PhCl	5	70	7	32	21
6	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	TolCl	5	56	23	23	5
7	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	TolCl	0,5	30	10	12	3

^a) TolCl 4-Chlortoluen, PhCl Chlorbenzen, PhI Iodbenzen; ^b) GC Ausbeuten ermittelt mit Mesitylen als interner Standard, A Biphenyl, B 4-Methylbiphenyl, C 4,4'-Dimethylbiphenyl.

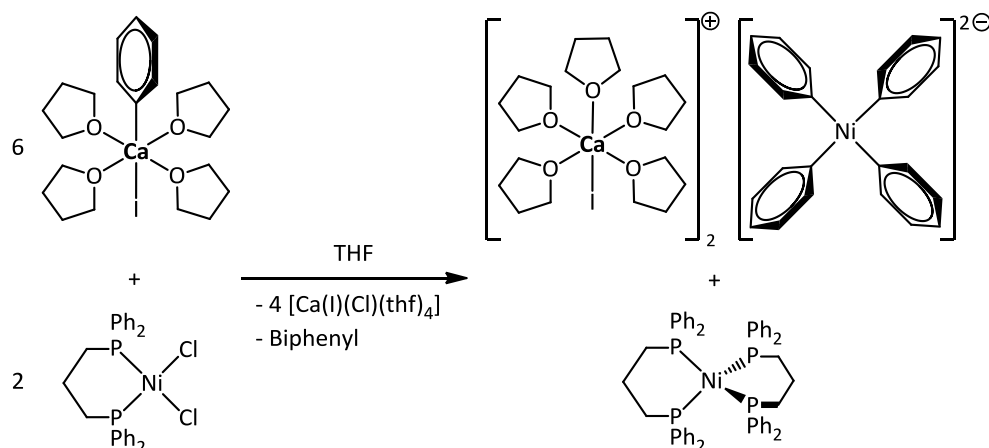
Bei der Verwendung von 5 mol% des Nickelpräkatalysators betrug der Umsatz nach 24 Stunden bei der Nickel-vermittelten Homokupplung von Phenylcalciumiodid mit Chlorbenzen sowie von Tolylcalciumiodid mit 4-Chlortoluen 62 % sowie 67 %, bezogen auf das Halogenaren (Tabelle 2, Nr. 3 und 4). Die Ausbeute der symmetrischen Produkte Biphenyl und 4,4'-Dimethylbiphenyl lag bei 56 % bzw. 52 %. Ein vollständiger Stoffumsatz der Halogenarene kann dabei nicht erreicht

werden, da 10 % des Arylcalcium-Reagenzes benötigt werden, um den Präkatalysator $[\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{dppp})]$ zu arylieren. Dennoch sind die ermittelten Umsätze deutlich kleiner als die theoretisch möglichen 90 %. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die verwendeten Arylcalcium-Verbindungen in THF bei Raumtemperatur nicht genug stabil sind. Von *Langer et al.* wurde dabei berichtet, dass sich bereits innerhalb von 24 Stunden 15% des Tolylcalciumiodids durch Etherspaltungs-Reaktionen in THF bei Raumtemperatur zersetzen.^[61]

Die durchgeführten Kreuzkupplungsexperimente von Phenylcalciumiodid mit 4-Chlortoluen führten dann zur Bildung aller drei möglichen Biphenyl-Derivate im Verhältnis Biphenyl : 4-Methylbiphenyl : 4,4'-Dimethylbiphenyl = 23:23:5 (Tabelle 2, Nr. 6). Beim Umsatz von Tolylcalciumiodid mit Chlorbenzen wurden ebenfalls alle drei Biphenyle erhalten, hierbei allerdings im Verhältnis 7:32:21 (Tabelle 2, Nr. 5). In beiden Fällen tritt somit neben dem erwarteten Kreuzkupplungsprodukt 4-Methylbiphenyl eine große Menge des Homokupplungsproduktes auf, welches sich aus der Arylcalcium-Komponente bilden kann. Ein Teil dieser Homokupplungsprodukte entsteht dabei wahrscheinlich durch die Aktivierung des Präkatalysators mittels der Arylcalcium-Verbindungen, was zur Bildung von Intermediaten des Typs $[\text{Ni}(\text{Ar})_2(\text{dppp})]$ führt. Anschließend wird durch reduktive Eliminierung des entsprechenden Biphenyls die katalytisch aktive Nickel(0)-Spezies gebildet. Der Anteil der Homokupplungsprodukte, welche bei dieser Aktivierungsreaktion gebildet werden, kann dabei nur verringert werden, wenn auch die Katalysatorbeladung verringert wird. Daher wurde das Experiment mit einer geringeren Menge Präkatalysator wiederholt. Die Verwendung von 0,5 mol% $[\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{dppp})]$ führte dabei allerdings nur zu einem geringeren Umsatz und keiner signifikanten Verbesserung der Selektivität (Tabelle 2, Nr. 7).

Um einen besseren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen, wurde von der Reaktionsmischung von Phenylcalciumiodid und 4-Chlortoluen (Tabelle 2, Nr. 6) nach 24 Stunden ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF/ $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommen. Überraschenderweise konnte hierbei nur eine einzige phosphorhaltige Spezies detektiert werden. Die Resonanz, ein Singulett bei 11,8 ppm, konnte dabei anhand von Literaturdaten $[\text{Ni}(\text{dppp})_2]$ zugeordnet werden.^[97] Die Zuordnung konnte auch durch den Vergleich mit einer aus $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ und dppp selbst hergestellten Probe von $[\text{Ni}(\text{dppp})_2]$ bestätigt werden.

Aufgrund der relativ großen Differenz der Elektronegativitäten von Calcium (*Allred-Rochow* Elektronegativität EN: 1,04^[98]) und Nickel (EN: 1,75), der schlechten Selektivität des katalytischen Systems sowie der Detektion von $[\text{Ni}(\text{dppp})_2]$, kann geschlussfolgert werden, dass die untersuchte Katalyse nicht nach dem allgemein bekannten Mechanismus verläuft. Es wird vermutet, dass anstelle von neutralen Nickel(II)- und Nickel(0)-Komplexen Calcium-Nickolate die Schlüsselintermediate dieses Systems darstellen, siehe Schema 20.



Schema 20. Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Reaktion zur Bildung von Calcium-Nickolaten.

Vergleichbare Verbindungen der *s*-Block Metalle, z. B. $[\{(\text{thf})_2\text{Li}\}_2\{(\mu\text{-Ph})_4\text{Ni}\}]$ sind dabei bereits hergestellt und charakterisiert worden.^[99] Weiterhin ist bekannt, dass mittels reduktiver Eliminierung Biphenyle aus dem gezeigten Lithium-Komplex in Gegenwart von Phenyllithium hergestellt werden können.^[100] Es wurde ebenfalls nachgewiesen, dass dieser Lithium-Komplex ein aktiver, allerdings unselektiver Katalysator für *Kumada*-analoge Kreuzkupplungen ist, auch wenn keine neutralen Steuerliganden wie Phosphane zugegen sind.^[99b] Da Arylcalcium-Verbindungen ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Lithiumorganyle besitzen und Gruppentransferreaktionen von Arylgruppen der Arylcalcium-Komplexe auf andere Metalle bereits bekannt sind,^[76] kann festgehalten werden, dass auch die Bildung von Calcium-Nickolaten in Analogie zu dem dargestellten Lithium-Nickolat bei der untersuchten Kreuzkupplungsreaktion denkbar ist.

Zusammenfassend können folgende Aussagen zu den beschriebenen Nickel-katalysierten *Kumada*-analogen Kreuzkupplungen von Arylcalcium-Verbindungen mit Chlorarenen getroffen werden:

- 1) Ohne Nickel-Katalysator reagieren Arylcalcium-Verbindungen nicht mit Chlorarenen oder Iodarenen in *Wurtz*-analogen Kupplungsreaktionen.
- 2) Bei der Nickel-katalysierten Reaktion von Arylcalcium-Derivaten und Chlorarenen zu (substituierten) Biphenylen werden nur moderate Umsätze und Ausbeuten erzielt.
- 3) Die Selektivität der Kreuzkupplungsreaktion ist relativ niedrig und es werden signifikante Mengen an Homokupplungsprodukten erhalten.

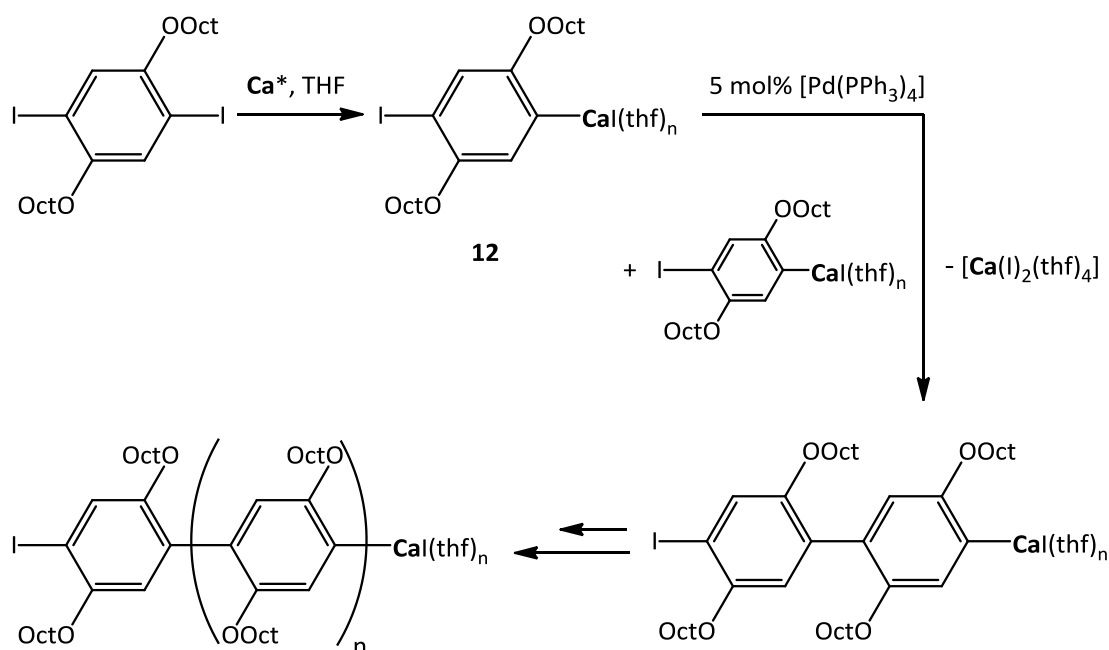
Folglich sollten Arylcalcium-Verbindungen eher bei Nickel- oder Palladium-vermittelten Homokupplungsreaktionen verwendet werden.

3.2.1. Palladium-katalysierte Homokupplung von substituierten Arylcalciumiodiden zur Synthese von substituierten *Oligo(p-phenylenen)*

Inspiriert durch die ersten Studien zur Anwendung von Arylcalcium-Komplexen in Kreuzkupplungsreaktionen sollte anschließend die Palladium-katalysierte Homokupplung von Iod-substituierten Arylcalcium-Verbindungen untersucht werden. Der Wechsel von Nickel zu Palladium als Katalysatormetall erfolgte, weil Palladium-Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen und Substrate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, selbst reaktiven Nitrogruppen, tolerieren, ohne deaktiviert zu werden.^[101] Die Bildung von Palladaten in Analogie zu den beschriebenen Nickolaten kann allerdings ebenfalls auftreten. Als Präkatalysator wurde $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ eingesetzt. Wie erwähnt musste als Substrat eine Arylcalcium-Verbindung mit hoher Löslichkeit gewählt werden. Ein geeignetes Substrat für die Homokupplung wurde dabei aus Vorversuchen zur Synthese halogener Arylcalcium-Verbindungen ausgewählt. Wie bereits erwähnt, konnte hierbei beim Umsatz von 2,5-Diiod-1,4-dimethylbenzen mit Calciummetall **11** mit sehr guter Ausbeute erhalten werden. Dagegen wurde bei der Umsetzung von 2,5-Diiod-1,4-dimethoxybenzen mit aktiviertem Calcium zwar ein hoher Umsatz erzielt, aber es konnte kein Feststoff isoliert werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Löslichkeit des entstandenen Calciumorganyls höher sein muss als bei dem entsprechenden Alkyl-substituierten Arylcalcium-Derivat **11**. Daher

wurde als Substrat für die Homokupplung auch ein Alkoxy-substituiertes Arylcalcium-Derivat verwendet. Um weiterhin die Löslichkeit des gebildeten Oligomers oder Polymers zu gewährleisten, wurde 2,5-Diiod-1,4-bis(octyloxy)benzen als Substrat eingesetzt, da durch die langen Alkoxygruppen einerseits die Kristallisation des Calciumorganyls unterbunden wird und andererseits die Löslichkeit des organischen Oligomers in gängigen organischen Lösungsmitteln garantiert werden kann.

Die Synthese der Arylcalcium-Verbindung $[\text{Ca}(2,5\text{-(OctO)}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2\text{)}(\text{I})(\text{thf})_n]$ (**12**), durch Reaktion von 2,5-Diiod-1,4-bis(octyloxy)benzen mit aktiviertem Calcium, erfolgte in diesem Fall *in situ*, wobei mittels Hydrolyseexperimenten und acidimetrischer Titration die Bildung des Arylcalcium-Komplexes nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde dieser frisch hergestellten Lösung des Calciumorganyls 5 mol% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, bezogen auf den acidimetrisch bestimmten Umsatz, zugesetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde danach zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt, Schema 21.



Schema 21. Schematische Darstellung der Bildung von substituierten Oligo(*p*-phenylenen) mittels Palladium-katalysierter Homokupplung von **12**.

In regelmäßigen Zeitintervallen wurden Proben aus der Reaktionslösung entnommen, hydrolysiert und mit Toluol extrahiert und danach mittels Größenausschluss-Chromatographie analysiert. Die so erhaltenen molaren Massen (M_n , bestimmt gegen

Polystyren-Standard) und zugehörigen PDI-Werte sind im zeitlichen Verlauf in Abbildung 21 gezeigt. Zuletzt wurde das erhaltene Oligomer nach Abbruch der Reaktion nach 14 Tagen in Methanol gefällt und säulenchromatographisch gereinigt. Zu Beginn der Reaktion und vor der Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ konnte dabei als einzig mögliches Hydrolyseprodukt 2-Iod-1,4-bis(octyloxy)benzen erhalten werden. Dieses besitzt eine molare Masse von 586,34 g/mol. Der ermittelte Startwert der molaren Masse bei der Größenausschluss-Chromatographie betrug allerdings 750 g/mol. Als Bezug für die Bestimmung der molaren Masse wurde dabei ein Polystyren-Standard genutzt und keine Referenz des tatsächlich vorliegenden Oligomers bzw. Polymers. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die angegebenen molaren Massen nur als Schätzwerte angesehen werden können. Im zeitlichen Verlauf der Reaktion ist dennoch zu erkennen, dass die molare Masse zu Beginn der Reaktion relativ schnell zunimmt. Innerhalb der ersten 50 Stunden steigert sich die molare Masse dabei von 750 g/mol auf 1020 g/mol. Innerhalb der restlichen 180 Stunden ist dagegen nur noch eine geringe Steigerung der molaren Masse auf 1170 g/mol festzustellen. Daher kann leider nicht von der Bildung eines Polymers gesprochen werden, sondern nur von der Synthese von Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen). Bedenkt man, dass es sich bei dieser Reaktion um eine spezielle Art der Polykondensation handelt, würde man erwarten, dass gegen Ende der Reaktion, also mit zunehmendem Stoffumsatz, die molare Masse deutlich ansteigt.

Zu Beginn der Reaktion sollten aufgrund des statistischen Überschusses an monomerer Arylcalcium-Spezies zunächst bevorzugt Dimere gebildet werden, welche ihrerseits anschließend zu Tri- und Tetrameren umgesetzt würden. Erst bei etwa 90 % Umsatz sollte die molare Masse stark ansteigen, da dann erst die größten oligomeren Spezies zu Polymeren verknüpft werden.

Da der beschriebene Verlauf nicht beobachtet werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass Nebenreaktionen die Bildung von größeren oligomeren bzw. polymeren Verbindungen verhindert haben. Wahrscheinlich führt hierbei die Zersetzung von **12** und den intermediär gebildeten Arylcalcium-Spezies in $\text{THF}^{[61]}$ zum Abbruch der Reaktion, bevor ein hoher Umsatz erreicht werden kann.

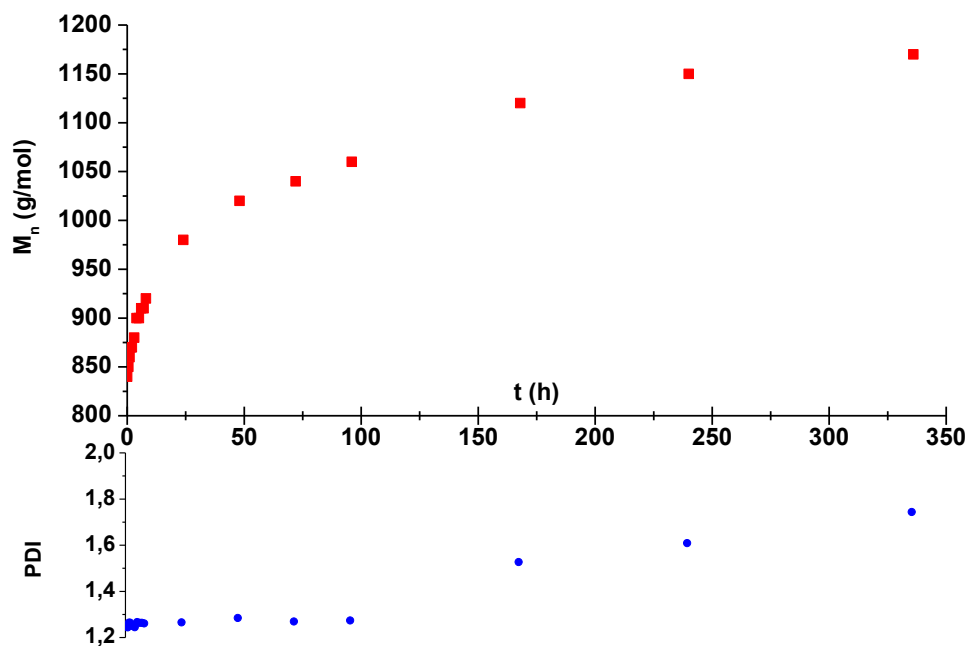


Abbildung 21. Zeitlicher Verlauf von M_n und PDI bei der Oligomerisierung von **12** mittels Palladium-katalysierter Homokupplung

Da die molare Masse nur zu Beginn der Reaktion zunimmt, scheint die Zersetzungsreaktion (Etherspaltungsreaktion) eine Konkurrenzreaktion zur Homokupplung zu sein. Vergleicht man dabei die mittlere molare Masse des aus Methanol gefällten und gereinigten Oligomers mit der mittleren molaren Masse, welche nach 336 Stunden Reaktionszeit ohne Aufreinigung des Oligomers erhalten wurde, wird diese Vermutung noch bekräftigt. Ohne Reinigung wurde hierbei nur eine molare Masse (M_n) von 1170 g/mol ermittelt, mit Aufreinigung betrug die molare Masse dagegen 2000 g/mol. Dieser Unterschied kann nur damit erklärt werden, dass nach der Umsetzung noch sehr viel Monomer bzw. Dimer vorhanden war, welches nicht weiter reagieren konnte. Auch der in Abbildung 21 dargestellte Verlauf des PDI weist daraufhin, dass nur ein kleiner Teil der monomeren bzw. dimeren Spezies zu höhermolekularen Spezies reagiert hat, da der PDI stetig zunimmt. Auch durch Auswertung der SEC-Kurven, Abbildung 22, wird diese Vermutung bestätigt. Bei fortschreitender Reaktion sollte sich hierbei das Peakmaximum hin zu kleineren Elutionszeiten verschieben, da die molare Masse und damit die Größe des Moleküls zunimmt. Im hier gezeigten Fall kann allerdings keine Verschiebung des Peakmaximums beobachtet werden, denn sowohl zu Beginn der Reaktion als auch beim Abbruch der Reaktion liegt das Maximum bei einem Elutionsvolumen von

10,6 mL und es treten stets multimodale Verteilungen auf. Es ist allerdings eine deutliche Verbreiterung des detektierten Peaks zu beobachten. Dies weist ebenso wie die multimodale Verteilung auf die Bildung unterschiedlicher Spezies mit verschiedenen molaren Massen und Größen hin. Durch die Reinigung des ausgefällten Oligomers konnte anschließend noch das Monomer abgetrennt werden. Es tritt kein Signal mehr bei einem Elutionsvolumen von 11,5 mL auf, das Peakmaximum verbleibt jedoch bei 10,6 mL. Da nur Monomer abgetrennt wurde, bleibt die Peakbreite auch nahezu unverändert, weil noch immer ein Gemisch aller anderen Spezies (Dimer, Trimer, ..., Oligomer) vorliegt.

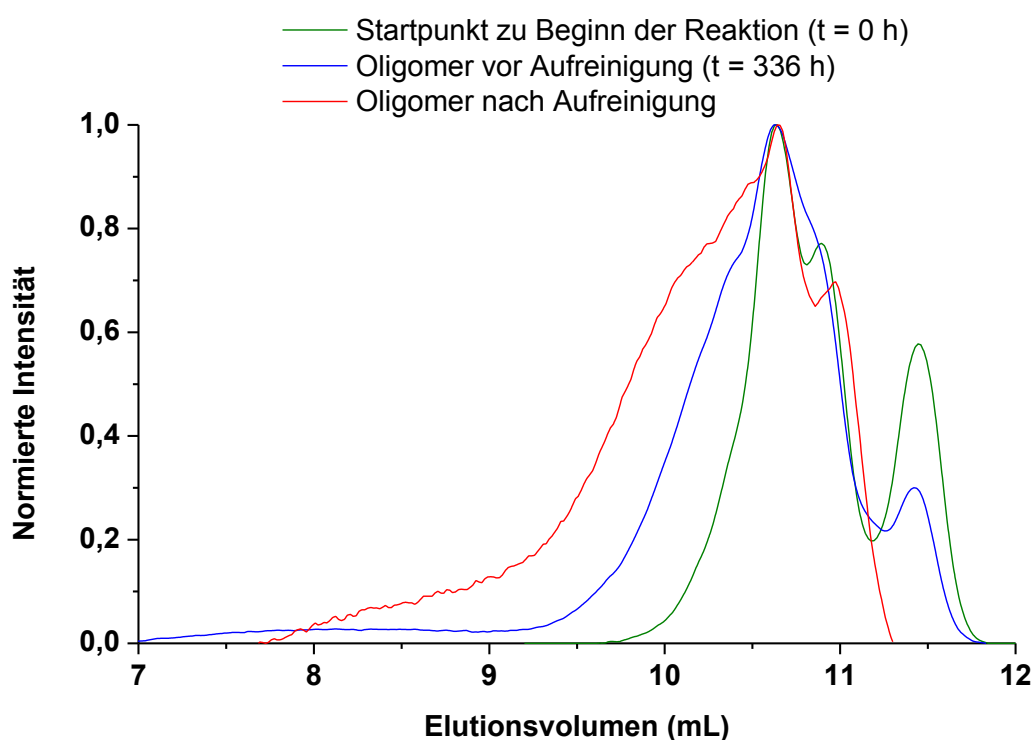


Abbildung 22. SEC-Kurven von Proben der Pd-katalysierten Homokupplung von **12** (Beginn der Reaktion, nach Abbruch der Reaktion und nach Reinigung des Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen).

Ausgehend von der bestimmten mittleren molaren Masse des Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen)s von 2000 g/mol kann anhand der molaren Masse der Wiederholungseinheit (332,53 g/mol), unter Berücksichtigung der Endgruppen, berechnet werden, dass das Oligomer durchschnittlich aus 5,6 Einheiten besteht. Dies wurde zuletzt noch mittels UV-Vis Spektroskopie bestätigt. Dabei wurde das Spektrum des erhaltenen Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen)s mit dem von 2,5-Diod-1,4-bis(octyloxy)benzen verglichen, Abbildung 23.

Anhand des bathochromen Shifts des Absorptionsmaximums von 307 nm auf 313 nm und der breiten Flanke, welche bis zu 550 nm reicht, erkennt man deutlich, dass das Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen) ein ausgeprägtes konjugiertes π -System aufweisen muss. Gleiches wurde bereits bei der Synthese von Poly(*p*-phenylenen) beobachtet.^[102] Besonders die Absorption bei hohen Wellenlängen legt dabei nahe, dass auch oligomere Spezies entstanden sind, deren Ketten mehr als 6 Wiederholungseinheiten aufweisen.

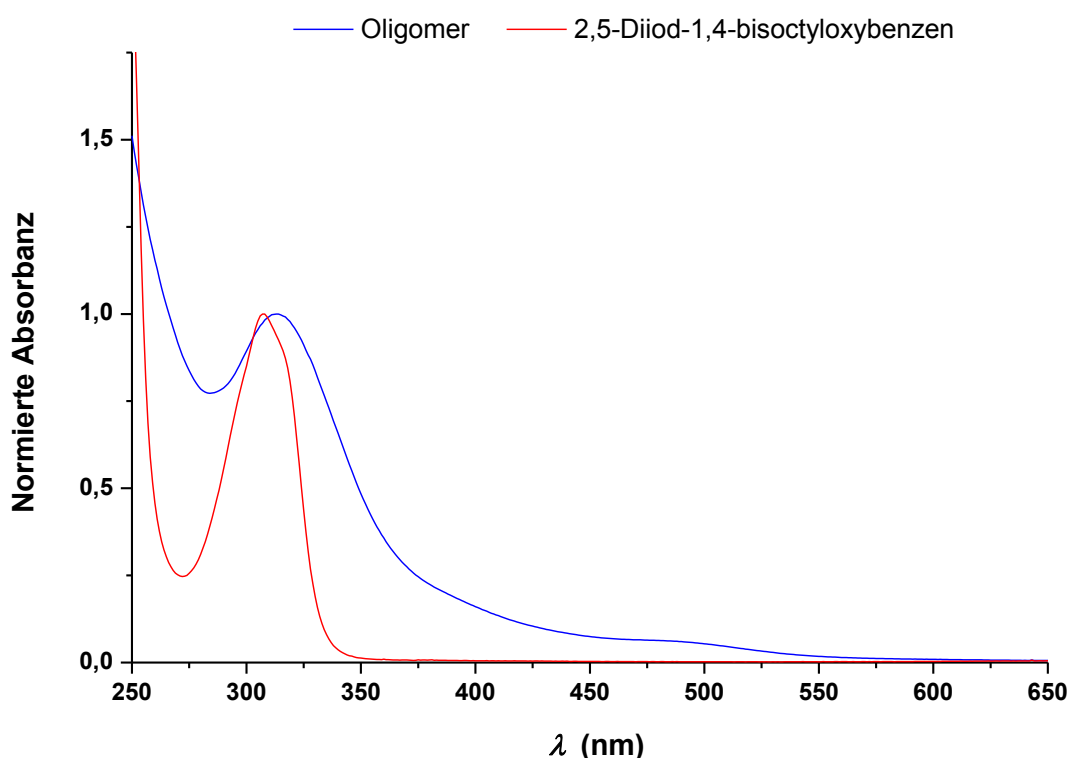


Abbildung 23. UV-Vis Spektrum des mittels **12** synthetisierten Oligomers und von 2,5-Diod-1,4-bis(octyloxy)benzen als Referenz; die Normierung erfolgte auf das Maximum der Absorption bei 313 nm (Oligomer) sowie 307 nm (2,5-Diod-1,4-bis(octyloxy)benzen).

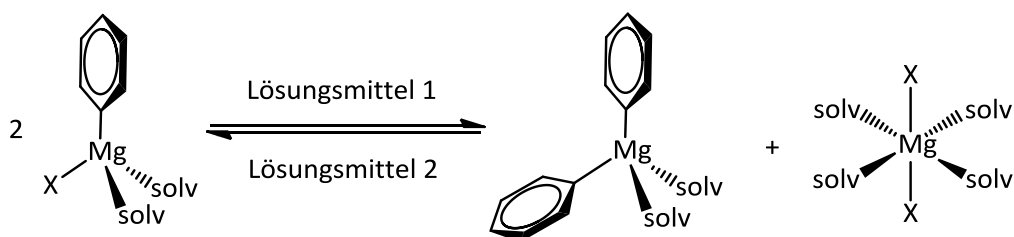
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese von Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen) mittels Palladium-katalysierter Homokupplung von substituierten Arylcalcium-Verbindungen gelungen ist, allerdings noch optimiert werden muss. Für weitere Studien zu Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen von und mit Arylcalcium-Derivaten ist eine wichtige Voraussetzung, dass die Stabilität dieser Verbindungen in THF (z.B. durch Ligandenaustausch) erhöht wird. Auch die Wahl eines anderen Lösungsmittels für die Reaktionen sollte in Betracht gezogen werden, um Nebenreaktionen zu unterdrücken.

3.3. Anwendung von Arylcalciumhalogeniden zur Synthese von Diarylcalcium-Verbindungen

3.3.1. Diarylcalcium-Komplexe mit thf als Coligand

Nach der erfolgreichen Synthese vieler Arylcalciumiodide und der Anwendung dieser Verbindungen in der organischen Synthese bei Kreuz- und Homokupplungsreaktionen, sollten die Organocalcium-Komplexe auch in metallorganischen Synthesen genutzt werden.^[103] Die Synthese von reaktiven Diarylcalcium-Verbindungen schien dabei besonders vielversprechend zu sein. Erste Erkenntnisse zur Darstellung dieser Verbindungen wurden hierbei, wie in der Einleitung erwähnt, von *Westerhausen* und Mitarbeitern^[74] bereits veröffentlicht.

Während Arylcalciumiodide meist einfach mittels Direktsynthese hergestellt werden können, ist der Zugang zu Diarylcalcium-Komplexen deutlich schwieriger, da die von *Grignard* entwickelte Synthese zur Darstellung von Diarylmagnesium-Derivaten nicht einfach auf Calcium übertragen werden kann. In der Organomagnesium-Chemie können dabei durch Zugabe von 1,4-Dioxan zu etherischen Lösungen der *Grignard*-Reagenzien, infolge der Verschiebung des *Schlenk*-Gleichgewichtes, die Magnesiumhalogenide ausgefällt werden und die Diorganyle verbleiben in Lösung, Schema 22.



Schema 22. Vereinfachte Darstellung des *Schlenk*-Gleichgewichtes zur Umwandlung des *Grignard*-Reagenzes $[\text{Mg}(\text{Ph})(\text{X})(\text{solv})_2]$ in $[\text{Mg}(\text{Ph})_2(\text{solv})_2]$ und $[\text{Mg}(\text{X})_2(\text{solv})_4]$. Die Aggregation zu oligonuclearen Komplexen ist nicht gezeigt.

Auch durch den Wechsel des Lösungsmittels von Diethylether zu THF kann eine Verschiebung des *Schlenk*-Gleichgewichtes herbeigeführt werden, wenn ein Organomagnesiumiodid eingesetzt wird. In diesem Fall fällt das in THF unlösliche Magnesiumiodid-thf-Addukt aus, während das Diorganyl in Lösung verbleibt. Diese Methode wurde bereits von *Lühder et al.* genutzt, um $[\text{Mg}(\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (**13**) darzustellen.^[104] Die Struktur von **13** wurde dagegen von *Bickelhaupt* und

Mitarbeitern bestimmt.^[105] Da die Röntgeneinkristallstrukturanalyse damals bei Raumtemperatur vorgenommen wurde und sich die Bindungslängen somit nur bedingt mit denen anderer, besonders neuerer Strukturen, deren Daten bei 133 K ermittelt wurden, vergleichen lassen, wurde eine erneute Bestimmung der Strukturdaten ebenfalls bei 133 K vorgenommen. Die erhaltene Molekülstruktur, Abbildung 24, entspricht dabei der von *Bickelhaupt* und Mitarbeitern publizierte Struktur.^[105] Wie erwartet kristallisiert **13** hierbei als mononuclearer, tetraedrischer Magnesium-Komplex mit zwei anionischen Phenyl-Liganden und zwei thf-Liganden.

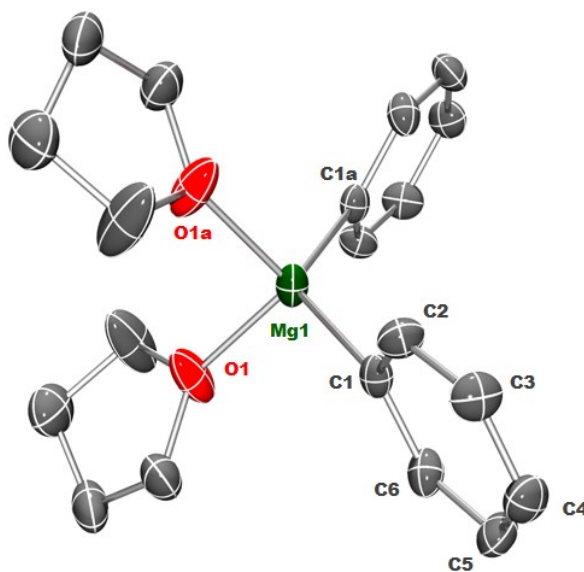


Abbildung 24. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Mg}(\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (**13**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem "a" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, z)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Mg1-C1 214,5(2); Mg1-O1 203,5(2). Winkel ($^\circ$): C1-Mg1-C1a 124,27(12); C1-Mg1-O1 109,11(8); C1-Mg1-O1a 107,21(12); O1-Ca1-O1a 96,35(17); C2-C1-C6 113,8(2).

Bei Zugabe von 1,4-Dioxan zu Lösungen der Arylcalciumhalogenide oder beim Wechsel zu einem anderen Lösungsmittel bilden sich dagegen meist nur unlösliche Feststoffe. Die Isolation von Diarylcalcium-Komplexen gelang daher auf diesem Syntheseweg bisher nicht.

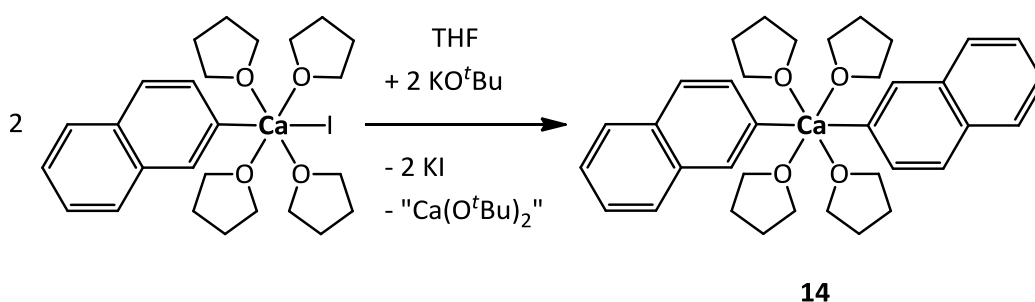
Frühere Untersuchungen zeigten, dass die Transmetallierung von Diarylquecksilber-Verbindungen mit Calciummetall zur Darstellung von halogenidfreien Diarylcalcium-Komplexen genutzt werden kann.^[106] Ob den Autoren die Isolierung solvensfreier

Produkte bzw. von Produkten, welche nur 0,5 thf-Liganden pro Calciumzentrum enthielten, damals wirklich gelang, ist aus heutiger Sicht allerdings eher fraglich.

Eine bessere Syntheseroute wurde von *Langer et al.* vorgeschlagen, wobei Arylcalciumiodide als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurden die nachfolgenden Ergebnisse in Kooperation mit *Langer* und *Görls* erzielt und veröffentlicht.^[103] Die Metathese von Arylcalciumiodiden mit Kalium-*tert*-butanolat in THF scheint dabei zunächst zur Bildung von Arylcalcium-*tert*-butanolat und unlöslichem Kaliumiodid zu führen, welches sofort aus der Lösung ausfällt. Die Masse des Niederschlags, der bei der Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ mit Kalium-*tert*-butanolat erhalten wurde, sowie die anschließende acidimetrische Titration mit 1 M Salzsäure zeigten jedoch, dass der Feststoff 55 % der Gesamtalkalität des Systems enthielt. Die restlichen 45 % der Gesamtalkalität verblieben dagegen im Filtrat.^[103] Diese Beobachtung konnte auch durch einen qualitativen Iodidnachweis bestätigt werden. Hierbei wurde zum einen ein Teil des Filtrates und zum anderen ein Teil des Niederschlags hydrolysiert und mit Salpetersäure angesäuert. Bei anschließender Zugabe von Silbernitratlösung war nur bei der Probe des Niederschlags eine eindeutige Silberiodidfällung zu sehen, die hydrolysierte Probe des Filtrates zeigte dagegen nur eine extrem schwache Trübung nach Zugabe von Silbernitrat.^[103] Die Verteilung von Benzen und *tert*-Butanol zwischen den beiden Fraktionen der Reaktionsmischung, also dem erhaltenen Niederschlag und dem Filtrat, wurde weiterhin mittels Gaschromatographie analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die hydrolysierte Probe des Niederschlages im wesentlichen *tert*-Butanol und nur kleinere Mengen Benzen enthielt. Im Filtrat wurde dagegen nach Hydrolyse ausschließlich Benzen nachgewiesen. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass das intermediär gebildete Phenylcalcium-*tert*-butanolat zu Diphenylcalcium und wenig löslichen Calcium-*tert*-butanolat-Spezies weiter reagiert, welche anschließend ebenfalls aus der Reaktionslösung ausfallen. Dabei konnte nicht geklärt werden, ob die im Niederschlag verbleibenden Phenylcalcium-Einheiten Teil eines unlöslichen Koordinationspolymers sind oder vielmehr durch anhaftende Lösung in dem sehr voluminösen Niederschlag verbleiben. Die Verwendung von verdünnteren Lösungen oder das Waschen des Niederschlags führten jedoch zu keiner Umverteilung der basischen Spezies im Filtrat und im Niederschlag, was eher darauf schließen lässt, dass die Phenylcalcium-Einheiten im Niederschlag chemisch gebunden sind. Da der Niederschlag in anderen organischen Lösungsmitteln leider

nicht gelöst werden konnte, ohne dass Zersetzungsreaktionen auftraten, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.^[103]

Die Metathese von Arylcalciumiodiden mit Kalium-*tert*-butanolat in THF ist dennoch eine äußerst vielversprechende Methode, um Diarylcalcium-Komplexe zu synthetisieren. Da *Langer et al.* bereits die erfolgreiche Synthese von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ publizierten,^[74] wurde nun $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ mit Kalium-*tert*-butanolat umgesetzt, um $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ (**14**) in Analogie darstellen zu können, Schema 23.



Schema 23. Synthese von **14** durch Umsetzung von $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ mit KO^tBu .

Durch Abkühlen der filtrierten Mutterlauge wurde **14** dabei als kristalliner Feststoff in moderater Ausbeute (29,2 %) erhalten. Die Kristalle konnten anschließend mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden, wobei die ermittelte Molekülstruktur von **14** in Abbildung 25 gezeigt ist.

Das thf-Addukt von **14** bildet dabei genau wie das verwandte $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ einen oktaedrischen Komplex, in dem die anionischen Liganden aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen *trans*-ständig angeordnet sind. Die durchschnittliche Ca-C Bindungslänge beträgt bei **14** 263,5 pm und ist damit ebenso lang wie bei $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$, welches eine Ca-C Bindungslänge von 262,9 pm aufweist. Die Anwesenheit von zwei stark basischen α -Naphthyl-Liganden innerhalb der Koordinationssphäre des Calciums führt dabei jeweils zur Verlängerung der Ca-C Bindung verglichen mit den entsprechenden Naphthylcalciumiodiden.^[58,59,61,73] Bei dem ebenfalls bekannten α -Naphthylcalciumhexamethyldisilazid $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ wurde zwar ein ähnlicher Effekt aufgrund der zwei basischen Anionen erwartet, allerdings führte in diesem Fall die gleichzeitige Verringerung der Koordinationszahl von 6 auf 5 zur Überkompensation dieses Effektes. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **14** sowie von

[Ca(α -Naph)₂(thf)₄] und den entsprechenden Naphthylcalciumiodiden sowie -amiden sind in Tabelle 3 aufgeführt.

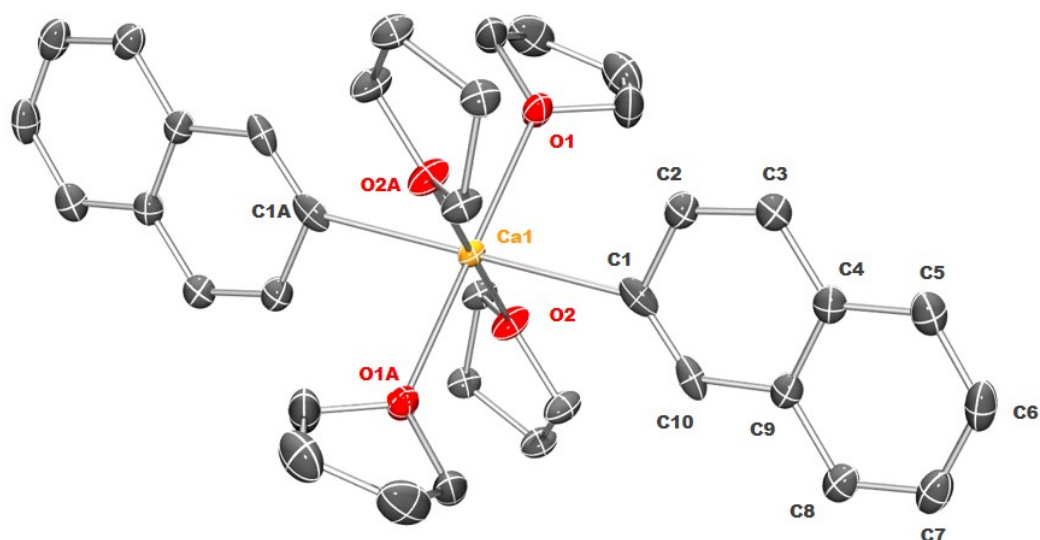


Abbildung 25. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von [Ca(β -Naph)₂(thf)₄] (**13**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem “A” gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation (-x+1, -y, -z+1) erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 263,5(3); Ca1-O1 240,47(19); Ca1-O2 237,90(18). Winkel (°): C1-Ca1-C1A 180,0; C1-Ca1-O1 92,01(7); C1-Ca1-O2 88,80(7); C1-Ca1-O1A 87,99(7); C1-Ca1-O2A 91,20(7); C2-C1-C10 115,9(3).

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Naphthylcalcium-Derivaten (Mittelwerte, Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °).

Verbindung	KZ	Ca-C	Ca-X	Ca-O	C-Ca-C	Ref.
[Ca(α -Naph)(I)(thf) ₄]	6	255,2	318,7	234,7	177,7	50
[Ca(β -Naph)(I)(thf) ₄]	6	252,8	319,3	238,5	173,1	59
[Ca(β -Naph)(I)(thp) ₄]	6	253,4	316,6	241,2	176,9	61
[Ca(β -Naph)(Br)(thf) ₄]	6	256,9	299,0	237,9	173,6	58
[Ca(α -Naph)(Hmds)(thf) ₄]	5	251,4	235,0	239,8	116,5	73
[Ca(α -Naph) ₂ (thf) ₄]	6	262,9	-	240,2	176,8	74
[Ca(β -Naph) ₂ (thf) ₄] (14)	6	263,5	-	239,2	180,0	

Weiterhin können nach dem beschriebenen Syntheseweg auch Lösungen von Di-*p*-tolylcalcium und Diphenylcalcium in THF hergestellt werden. Die gute Löslichkeit der Diarylcalcium-Derivate in THF verhindert dabei meist auch die

Kristallisation der Produkte. Beim Diphenylcalcium wurde lediglich die Bildung eines amorphen Feststoffes der formalen Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$ beschrieben.^[74] Aufgrund der guten Löslichkeit von **14** in THF konnten jedoch auch Untersuchungen zu dessen Verhalten in Lösung durchgeführt werden. **14** zeigt dabei eine Resonanz bei 189,0 ppm für das Calcium-gebundene Kohlenstoffatom im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, siehe Abbildung 26.

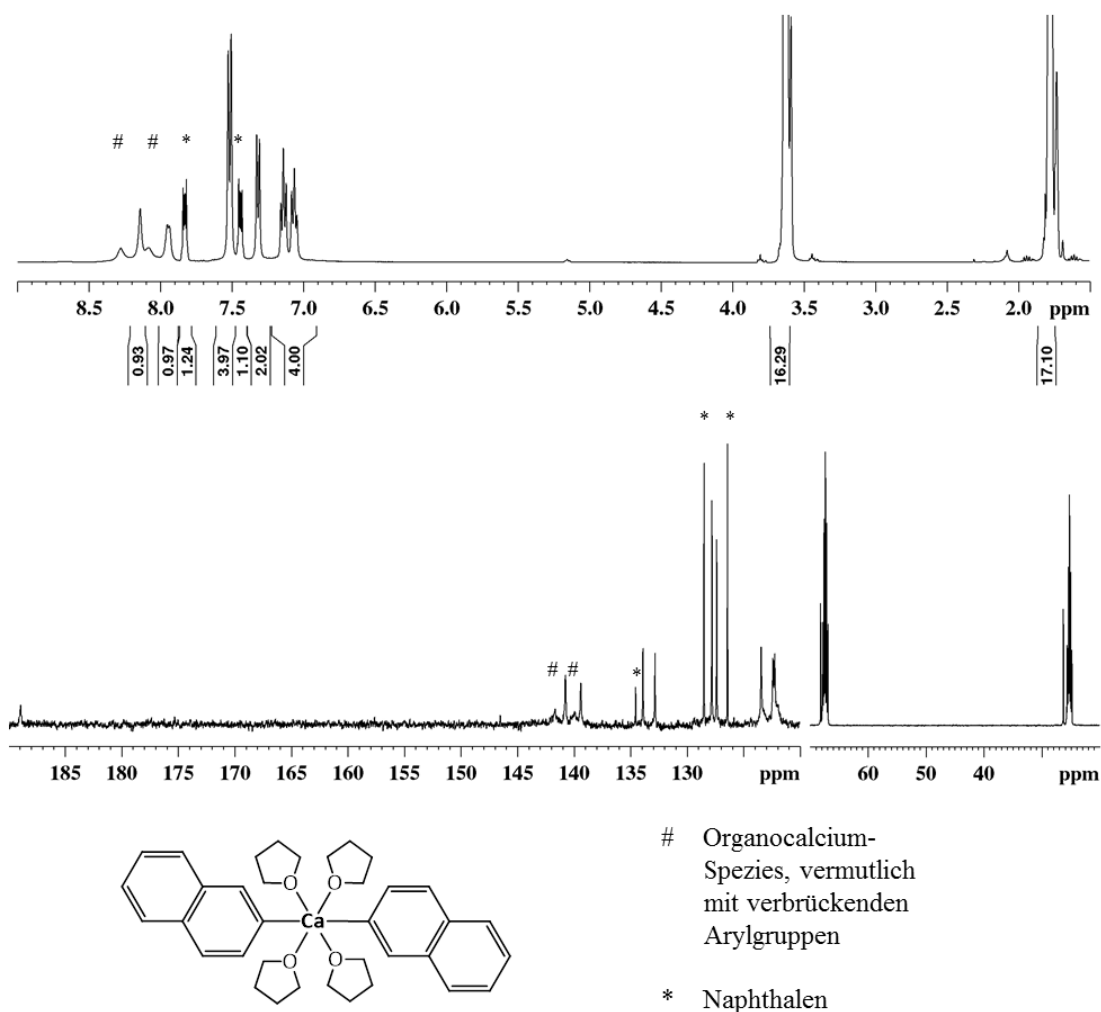


Abbildung 26. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von **14**, gemessen bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 22 °C. Oben: ^1H -NMR-Spektrum, Unten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Das Signal ist dabei deutlich tieffeldverschoben gegenüber der entsprechenden Resonanz von Naphthalen (126,4 ppm/ $[\text{D}_8]\text{THF}$) unter vergleichbaren Bedingungen und entspricht der chemischen Verschiebung, welche für das Calcium-gebundene Kohlenstoffatom im $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ beobachtet wurde (198,1 ppm).

Weiterhin ist erkennbar, dass die Struktur von thf-Addukten der Diarylcalcium-Komplexe wie **14** in Lösung weniger einheitlich ist als im Festkörper. Denn trotz der Verwendung einer kristallinen, sauberen Probe von **14** zur Bestimmung der NMR-Daten wurde ein zweiter Satz breiter Signale einer β -Naphthylgruppe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet, Abbildung 26. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt dieser zweite Signalsatz ebenfalls auf. Hierbei wurde für jedes Wasserstoffatom in *ortho*-Position zum Calciumsubstituenten ein zweites Signal, in der Region zwischen 7,9 ppm und 8,3 ppm, beobachtet. Da das Integralverhältnis der Signale von β -Naphthylgruppen und THF allerdings immer noch 2:4 beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur von **14**, obwohl die Verbindung in Lösung nicht einheitlich ist, größtenteils erhalten bleibt. Wie die zweite Spezies gebaut ist, konnte dabei auf Grundlage der durchgeführten Experimente nicht ermittelt werden.

Die Kenntnis der Struktur einer Verbindung auch in Lösung ist dabei interessant, um die Reaktivität der Derivate besser einschätzen zu können. Daher sollten im nächsten Schritt Diarylcalcium-Verbindungen synthetisiert werden, welche eine einheitliche Struktur in Lösung und im Festkörper aufweisen und vorzugsweise auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind.

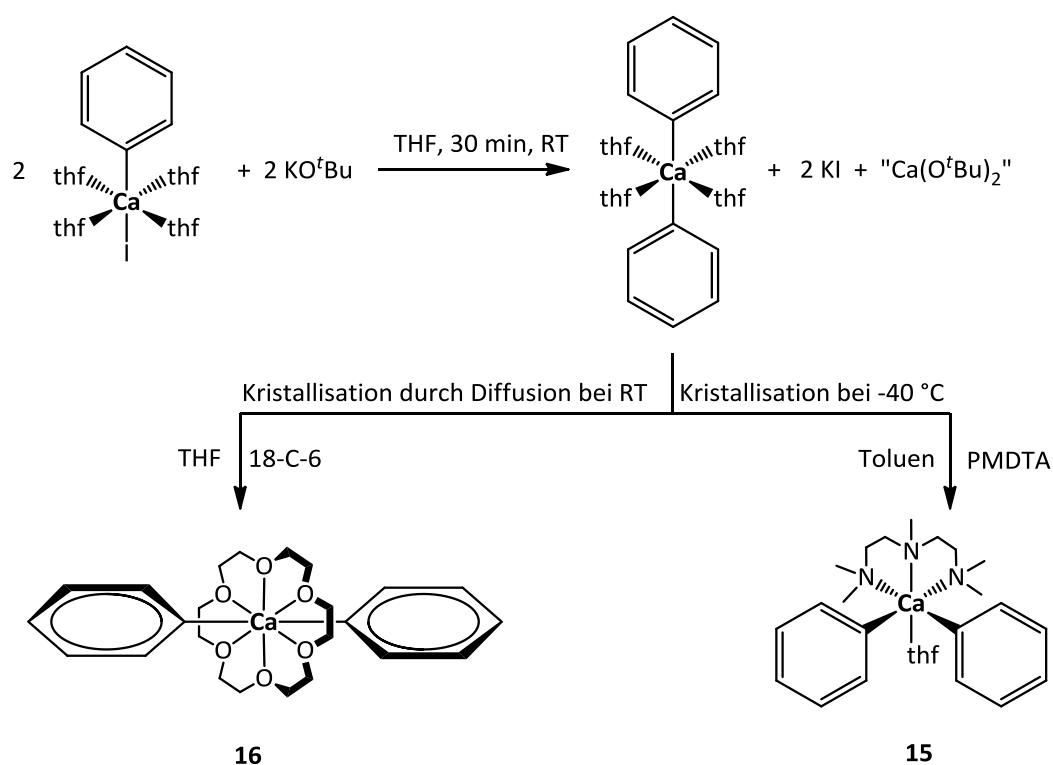
3.3.2. Diarylcalcium-Komplexe mit anderen sauerstoff- und stickstoffhaltigen Coliganden

Ausgehend von den hergestellten Lösungen der Diarylcalcium-Verbindungen, besonders des Diphenylcalciums, konnten durch Ligandaustauschreaktionen verschiedene Solvens-Addukte mit multidentaten Sauerstoff- und Stickstoff-Donorliganden synthetisiert werden. Die Verwendung dieser Chelatliganden ermöglichte dabei nicht nur die Isolierung der Diarylcalcium-Verbindungen überhaupt, sondern gab auch Einblicke in die Koordinationschemie dieser Derivate im Vergleich zu den entsprechenden Arylcalciumiodiden.^[103]

Erste Untersuchungen von *Langer et al.* zur Verwendung von TMEDA als Lösungsmittel und Ligand zeigten dabei bereits, dass die Analogien, welche zwischen den Strukturen von Arylcalciumiodiden und Calciumdiodiden bestehen, nicht einfach auf die Diarylcalcium-Komplexe übertragen werden können.^[74,103] Während $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{tmeda})_2]$ und $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{tmeda})_2]$ mononucleare oktaedrische Komplexe

bilden, bei denen die anionischen Liganden *trans*-ständig angeordnet sind, führt die Verwendung von bidentaten tmeda-Liganden im Fall des Diphenylcalciums zur Kristallisation des dinuclearen Komplexes $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ mit zwei terminalen und zwei verbrückenden Phenylgruppen. In diesem Komplex befindet sich jedes Calciumatom in einer verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre, wobei die beiden Stickstoffatome des tmeda-Liganden und die Kohlenstoffatome der verbrückenden Phenylgruppen die basalen Positionen einnehmen und der terminale Phenyl-Ligand die apikale Position besetzt. Ähnliche Beobachtungen konnten von *Langer et al.* auch bei der Synthese und Isolierung von $[\text{Ca}(\text{Tol})(\mu\text{-Tol})(\text{tmeda})]_2$ gemacht werden.^[103]

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollte im Folgenden der tridentate pmdta-Ligand zur Komplexierung des Diphenylcalciums genutzt werden. Die höhere Zähigkeit dieser Lewis-Azabase führte dabei zu einem mononuclearen Komplex mit einem *cisoiden* C-Ca-C Fragment. Die Koordinationszahl 6 am Calciumatom in *cis*- $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{pmdta})(\text{thf})]$ (**15**) wurde hierbei durch einen zusätzlichen thf-Liganden erreicht, Schema 24 und Abbildung 27.



Schema 24. Synthese von Diarylc calcium-Komplexen mit multidentaten Donorliganden.

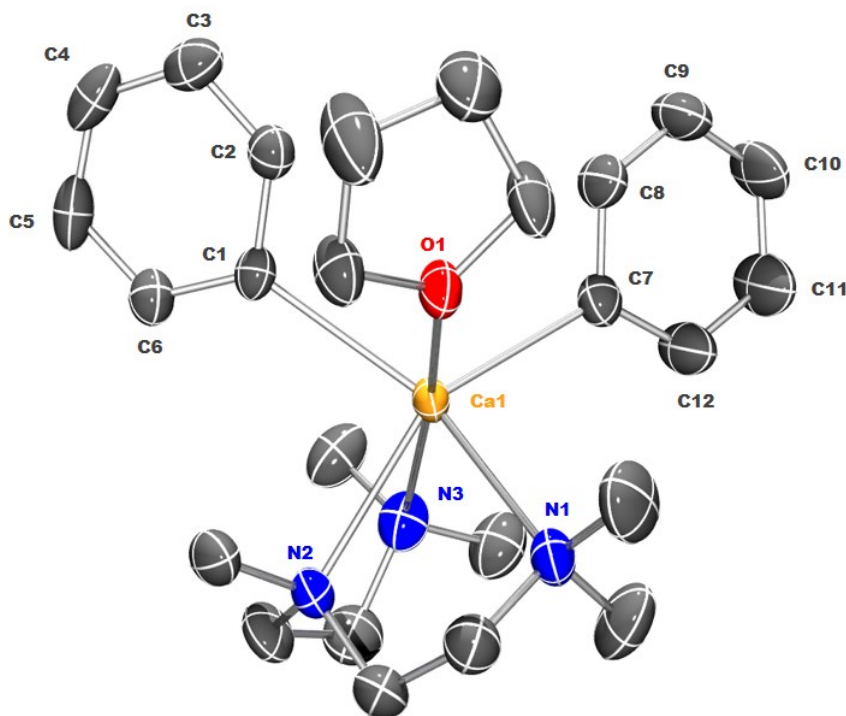


Abbildung 27. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})(\text{pmdta})]$ (**15**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 259,4(3); Ca1-C7 258,1(3); Ca1-O1 246,5(2); Ca1-N1 262,6(3); Ca1-N2 261,6(3); Ca1-N3 265,5(3). Winkel ($^\circ$): C1-Ca1-C7 111,09(10); C1-Ca1-O1 83,99(9); C7-Ca1-O1 95,40(9); C1-Ca1-N1 151,05(9); C1-Ca1-N2 92,75(9); C1-Ca1-N3 94,66(10); C7-Ca1-N1 93,79(10); C7-Ca1-N2 151,56(10); C7-Ca1-N3 91,57(10); O1-Ca1-N1 78,98(9); O1-Ca1-N2 102,56(9); O1-Ca1-N3 172,93(9); C2-C1-C6 112,6(3); C8-C7-C12 113,0(3).

Die *cis*-Anordnung der anionischen Liganden im Komplex **15** ist dabei erstmalig bei mononuclearen oktaedrischen Arylcalcium-Derivaten gefunden worden. Die elektrostatische Abstoßung der anionischen Phenyl-Liganden führt in diesem Fall nur zu einer Verkleinerung des Bindungswinkels auf $111,09(10)^\circ$, aber nicht zur Bildung des *trans*-Isomers. Ein ähnlicher Effekt wurde von *Langer* bei der Synthese des hmteta-stabilisierten Diphenylcalcium-Komplexes *cis*- $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{hmteta})]$ beobachtet, wobei hier der hmteta-Ligand selbst das Calciumatom so gut abschirmt, dass kein weiterer thf-Ligand koordiniert wird.^[103]

Folglich scheinen die Chelatliganden pmdta und hmteta die Bildung der *cis*-Isomere der Diarylcalcium-Komplexe zu erzwingen. Im Fall des hmteta-Liganden wurde dieser Effekt auch schon bei der Darstellung von $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{hmteta})]$ ^[60] und $[\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2(\text{hmteta})]$ ^[107] beobachtet. Bei den Calciumphosphanid-Komplexen konnte

allerdings auch gezeigt werden, dass der Energieunterschied zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer sehr klein sein muss, da in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen beide Isomere von $[\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ erhalten werden konnten. Diese Vermutung könnte dabei auch bei Arylcalcium-Derivaten zutreffen, da wie bereits beschrieben der dinucleare Arylcalcium-Komplex $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (**3**) isoliert werden konnte, bei dem die terminalen Phenanthryl-Liganden *cis* zu beiden verbrückenden Bromo-Liganden angeordnet sind,^[88] wodurch sich eine faciale Anordnung aller drei Liganden ergibt. Diese Annahme wird auch durch die NMR-Spektren von **15** untermauert, Abbildung 28.

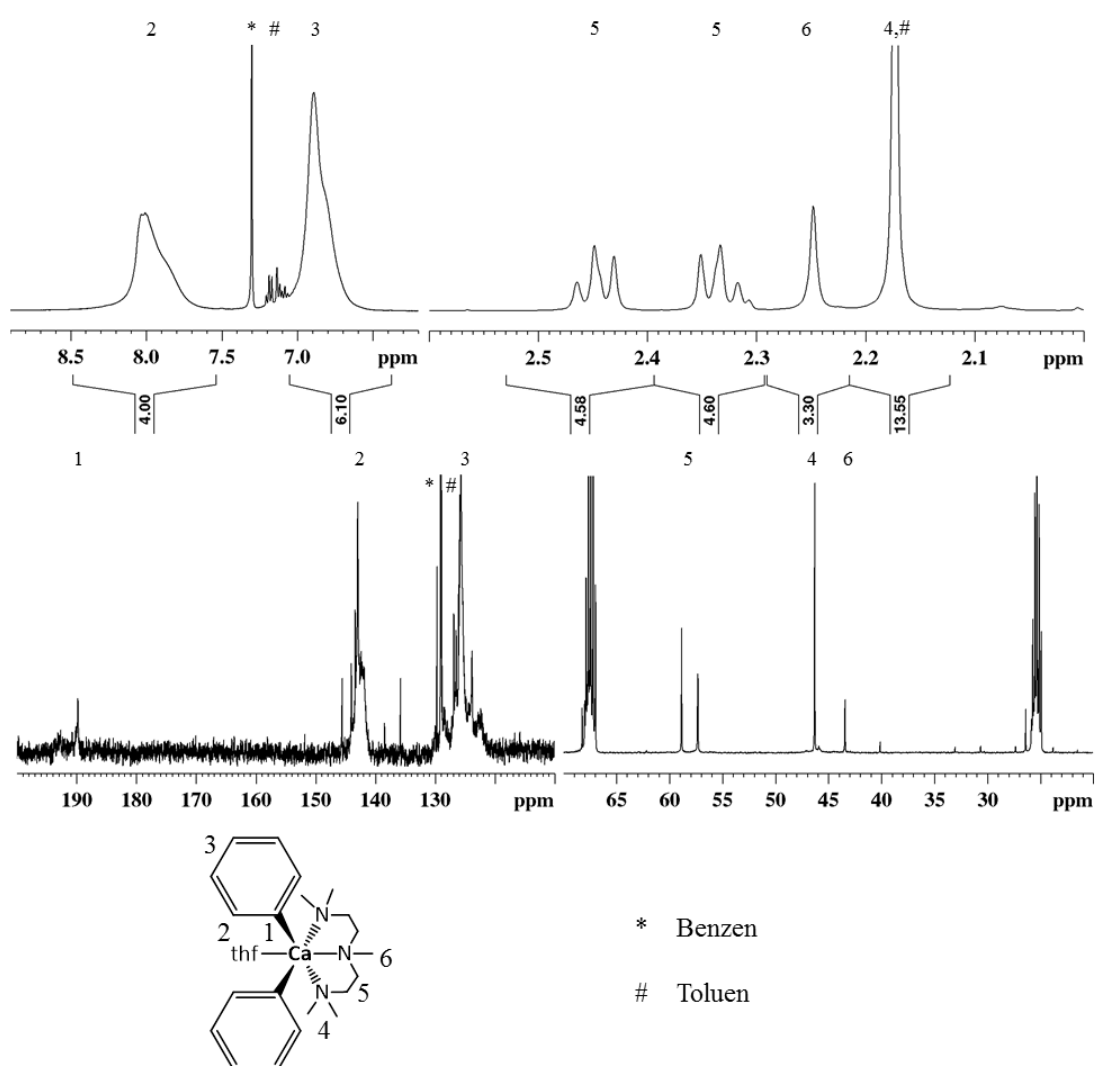


Abbildung 28. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von **15**, gemessen bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 22 °C. Oben: ^1H -NMR-Spektrum, Unten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; die Signale des pmdta-Liganden weisen daraufhin, dass der Ligand in Lösung nicht mehr an das Calciumatom koordiniert ist.

Wie im Fall von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]^{[74]}$ konnten auch bei **15** nur sehr breite Signale sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, was auf eine fluktuierende Struktur der Verbindungen in Lösung hindeutet. Scharfe Resonanzen wurden dagegen für den unkoordinierten Donorliganden pmdta gefunden. Dies bestätigt, dass der Chelateffekt dieses Liganden nicht ausreicht, um den Austausch des pmdta gegen thf in der Koordinationssphäre des Calciums durch den vorhandenen Überschuss von $[\text{D}_8]\text{THF}$ (NMR-Lösungsmittel) zu verhindern.

Da dieser Überschuss an $[\text{D}_8]\text{THF}$ die Abspaltung von pmdta aus der Koordinationssphäre bewirkte bzw. im Fall des hmteta-Komplexes die Struktur des Komplexes in Lösung stark beeinflusste, sollte das Lösungsverhalten und die Struktur der Derivate in unpolaren Kohlenwasserstoffen ebenfalls untersucht werden. Im Gegensatz zu $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})_2]$ war die Löslichkeit des pmdta-Komplexes **15** und des entsprechenden hmteta-Komplexes in Benzen und Toluol leider zu gering, um NMR-spektroskopische Untersuchungen mit diesen Lösungen durchführen zu können.^[103]

Dennoch kann festgehalten werden, dass die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Diarylcalcium-Verbindungen große Ähnlichkeiten zu den Daten der Arylcalciumhalogenide sowie der verwandten Aryllithium und Arylmagnesium-Komplexe aufweisen. Alle diese Derivate zeigen dabei eine starke Tieffeldverschiebung der Resonanz des metallierten Kohlenstoffatoms verglichen mit der chemischen Verschiebung des entsprechenden Kohlenstoffatoms des organischen Kohlenwasserstoffes. Dieser Shift wird hierbei in der Reihenfolge $\text{Mg} < \text{Ca} \leq \text{Li}$ größer. Die Tieffeldverschiebung ist bei terminalen Gruppen wie in **15** (190 ppm) größer als bei verbrückenden Arylgruppen wie bei $[\text{Ca}(\text{Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})_2]$ (185 ppm).^[103] Einzige Ausnahme scheint hierbei der von *Jochmann et al.* beschriebene, strukturell aber nicht charakterisierte Komplex $[\text{Ca}(2\text{-C}_3\text{H}_3\text{N-4-CMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ zu sein, bei dem eine Hochfeldverschiebung des Calcium-gebundenen Kohlenstoffatoms beschrieben wurde.^[83]

Durch Verwendung des Kronenethers 18-C-6 als Ligand konnte nun ein mononuclearer Diphenylcalcium-Komplex mit der ungewöhnlich großen Koordinationszahl von 8 erhalten werden, Abbildung 29. Trotz der großen Koordinationszahl des Calciumzentrums wurde nur eine durchschnittliche Ca-C Bindungslänge von 253,4 pm in $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(18\text{-C-6})]$ (**16**) beobachtet. Die Verkürzung

der Bindungslänge kann dabei auf den deutlich geringeren sterischen Druck des Kronenether-Liganden, im Vergleich zu 4 thf-Liganden, zurückgeführt werden.

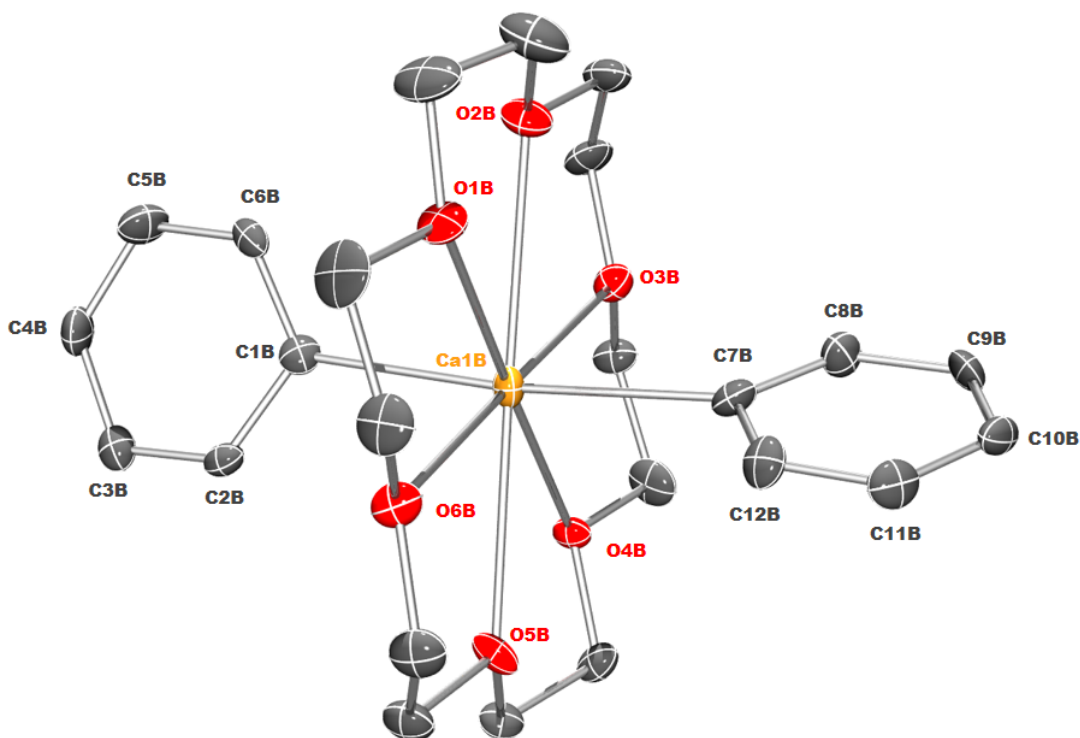


Abbildung 29. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(18\text{-C-6})]$ (**16**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Nur Molekül B von 2 kristallographisch unabhängigen Molekülen ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1B-C1B 253,4(7); Ca1B-C7B 255,2(7); Ca1B-O1B 263,1(5); Ca1B-O2B 276,1(5); Ca1B-O3B 273,7(5); Ca1B-O4B 274,1(5); Ca1B-O5B 270,7(5); Ca1B-O6B 263,3(5). Winkel ($^\circ$): C1B-Ca1B-C7B 174,5(2); C1B-Ca1B-O1B 89,58(19); C1B-Ca1B-O2B 84,5(2); C1B-Ca1B-O3B 92,59(19); C1B-Ca1B-O4B 91,66(18); C1B-Ca1B-O5B 96,7(2); C1B-Ca1B-O6B 88,6(2); C7B-Ca1B-O1B 88,55(19); C7B-Ca1B-O2B 90,0(2); C7B-Ca1B-O3B 83,84(19); C7B-Ca1B-O4B 90,15(18); C7B-Ca1B-O5B 88,6(2); C7B-Ca1B-O6B 95,1(2); C2B-C1B-C6B 113,1(6); C8B-C7B-C12B 112,6(6).

Ein ähnlicher Effekt wurde hierbei auch im Fall von $[\text{Ca}(\text{I})_2(18\text{-C-6})]$ festgestellt. Die Ca-O Bindungslängen in **16** sind dagegen relativ groß, was darauf hindeutet, dass der Hohlraum innerhalb des Kronenethers etwas zu groß ist für das Calciumkation. **16** ist, wie auch das verwandte Phenylcalciumiodid $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(18\text{-C-6})]$ und alle Calciumdiiodo-Komplexe mit Kronenether-Liganden, unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol, Benzen oder Diethylether, weshalb **16** auch nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte.

Die Synthesen von Diarylcalcium-Komplexen mit anderen sauerstoffhaltigen Chelatliganden wie DME oder diglyme scheiterten, wahrscheinlich aufgrund der schnellen Zersetzung der entsprechenden Verbindungen in Gegenwart dieser Liganden.

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von Diarylcalcium-Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel von Diarylcalcium-Verbindungen. (gemittelte Werte, Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °, C_t terminal gebundenes *ipso*-Kohlenstoffatom, C_{br} verbrückendes *ipso*-Kohlenstoffatom).

Verbindung	KZ	Ca- C_t	Ca- C_{br}	Ca-N	Ca-O	C_t -Ca- C_t	Ref.
[Ca(Ph)(μ -Ph)(tmeda)] ₂	5	250,8	259,5	259,0	-	-	74
[Ca(Tol)(μ -Tol)(tmeda)] ₂	5	260,0	259,0	258,1	-	-	103
[Ca(Mes) ₂ (thf) ₃]	5	252,0	-	-	238,9	119,6	71
[Ca(β -Naph) ₂ (thf) ₄] (14)	6	263,5	-	-	239,2	180,0	
[Ca(Ph) ₂ (pmdta)(thf)] (15)	6	258,8	-	263,2	246,5	111,1	
[Ca(Ph) ₂ (hmteta)]	6	258,6	-	262,3	-	109,7	103
[Ca(Ph) ₂ (18-C-6)] (16)	8	253,4	-	-	269,2	171,0	

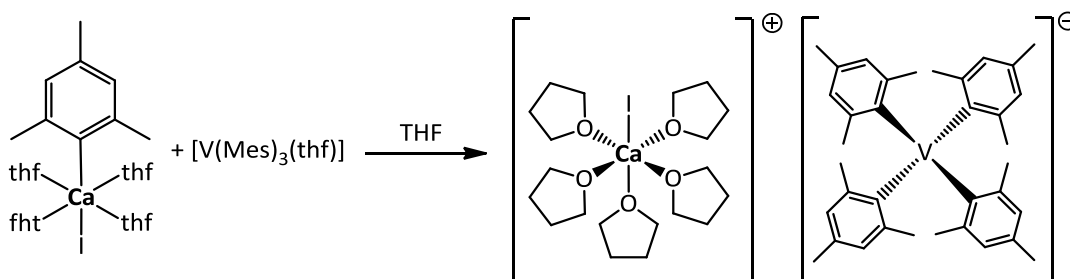
Für organische und metallorganische Synthesen sind also besonders Lösungen von [Ca(Ph)₂(thf)₄] und [Ca(Tol)₂(thf)₄] geeignet, da sie sich sehr einfach mittels Metathese-Reaktion aus den jeweiligen Arylcalciumiodiden und Kalium-*tert*-butanolat herstellen lassen. Weiterhin können [Ca(Ph)₂(tmeda)]₂ sowie [Ca(Tol)₂(tmeda)]₂ aufgrund ihrer Löslichkeit in Toluol und Benzen für Umsetzungen in unpolaren Lösungsmitteln verwendet werden. Um ein größeres Anwendungsgebiet für Diarylcalcium-Derivate erschließen zu können, muss dabei die Synthese von Diarylcalcium-Verbindungen, welche in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind, unbedingt weiter ausgebaut werden, da so Zersetzungsreaktionen und andere Folgereaktionen deutlich minimiert werden können.

3.4. Anwendung von Diphenylcalcium in metallorganischen Synthesen

3.4.1. Reaktivitätsstudien zur Synthese von Metallat-Komplexen durch Umsetzung von Diphenylcalcium mit Organometall-Verbindungen elektronegativer Metalle ($EN > 1,0$)

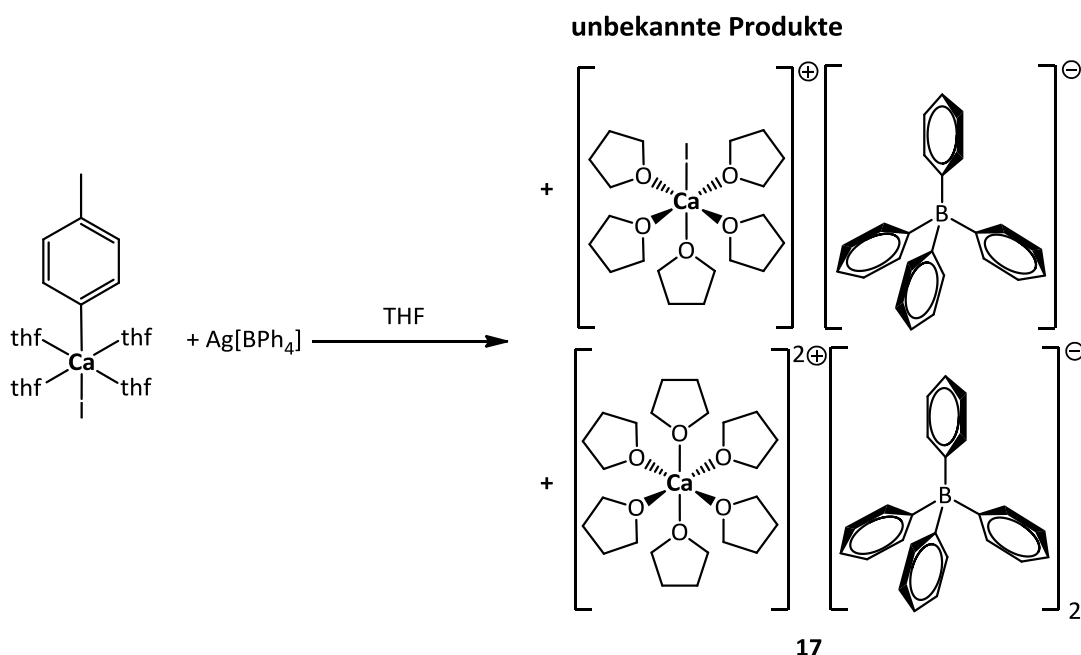
Die erfolgreiche Synthese von Diarylcalcium-Verbindungen eröffnet auch einen neuen Syntheseweg zur Darstellung von Organometallat-Komplexen, da bisher nur die bekannten Arylcalciumhalogenide in Gruppentransferreaktionen eingesetzt werden konnten, um Metallat-Komplexe zu erzeugen. Alternative Synthesen von Calciummetallaten, eines Vanadates, eines Cuprates und eines Manganates, gelangen *Fischer*, *Langer* und *Kriech* durch Umsetzung der Übergangsmetallorganyle mit elementarem Calcium.^[74,76,77]

Die meisten Umsetzungen von Metallorganylen erfolgten mit solchen, die stärker elektronegativer sind als Calcium (Elektronegativität größer als 1,0). Von *Langer et al.* wurde hierbei die Synthese eines Calciumvanadates durch Reaktion von Mesitylcalciumiodid mit Trimesitylvanadium veröffentlicht, Schema 25.^[76] Es gelang somit die Übertragung der Mesitylgruppe des Mesitylcalciumiodids auf Trimesitylvanadium in THF.



Schema 25. Synthese eines Calciumvanadates durch Gruppentransfer einer Mesitylgruppe des Mesitylcalciumiodids auf Trimesitylvanadium nach *Langer*.

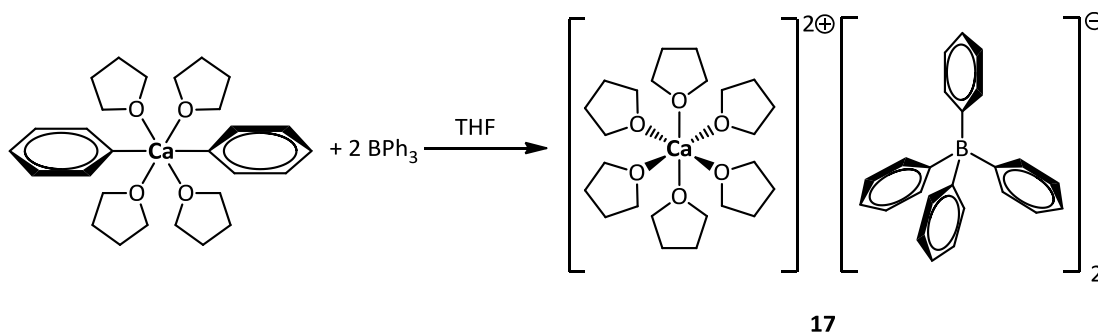
Deutlich weniger einheitlich verlief die ebenfalls von *Langer et al.* beschriebene Umsetzung von Tolylcalciumiodid mit Silbertetraphenylborat.^[76] Ziel der Umsetzung war ein Austausch von Iodid durch das nicht koordinierende Gegenion $[B(Ph)_4]^-$ durch Ausfällung von Silberiodid. Tolylcalciumtetraphenylborat wurde jedoch nicht gebildet. Aus dem Reaktionsgemisch konnten zwei Calciumtetraphenylborate isoliert werden, allerdings fand gleichzeitig eine Übertragung von Tolygruppen auf das Silberion statt, Schema 26.



Schema 26. Umsetzung von Tolylcaciumiodid mit Silbertetraphenylborat nach *Langer*.

Inspiziert von diesen Untersuchungen sollte nun durch Umsetzung des halogenidfreien Diphenylcalciums mit Triphenylboran in THF ein Phenylcalciumtetraphenylborat synthetisiert werden. Dabei wurde vermutet, dass bei Wahl einer 1:1 Stöchiometrie bei der Reaktion nur eine Phenylgruppe des Diphenylcalciums auf das Triphenylboran übertragen wird. Um sicherzustellen, dass die richtige Stöchiometrie verwendet wurde, ist daher nach der Umsetzung von Phenylcalciumiodid mit Kalium-*tert*-butanolat in THF ein Aliquot der Mutterlauge hydrolysiert und acidimetrisch titriert worden. Der so ermittelte Gehalt an Diphenylcalcium in Lösung war anschließend die Grundlage der stöchiometrischen Berechnungen. Trotz Verwendung der richtigen Stöchiometrie beider Reaktionspartner kristallisierte aus der Reaktionslösung wieder nur $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{B}(\text{Ph})_4]_2$ (**17**), jedoch in einer anderen Modifikation als von *Langer et al.* beschrieben,^[76] Schema 27. Bei der Wiederholung des Experimentes mit anderen Stöchiometrien (Diphenylcalcium : Triphenylboran = 2:1 und 1:2) konnte auch nur **17** aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Verbindung **17** kristallisierte hierbei als solvens-separiertes Ionenpaar, wobei die Ligandsphäre des Calciumkations von 6 thf-Liganden abgesättigt wird, während zum Ladungsausgleich zwei tetraedrisch gebaute Tetraphenylborat-Anionen vorliegen, Abbildung 30.



Schema 27. Synthese von **17** aus Diphenylcalcium und Triphenylboran.

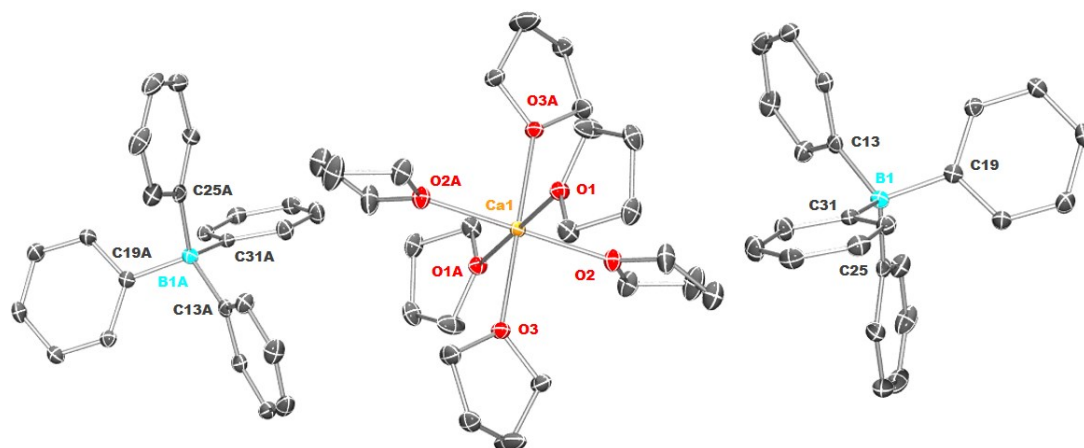


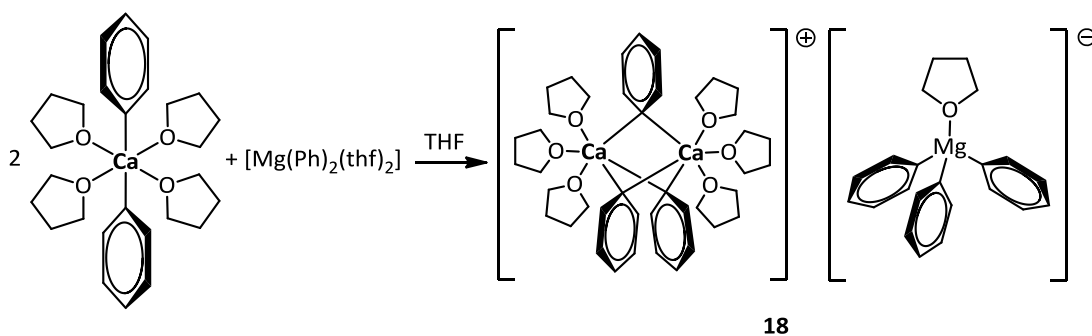
Abbildung 30. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{B}(\text{Ph})_4]_2$ (**17**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, kokristallisiertes THF und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x, -y, -z)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-O1 233,06(15); Ca1-O2 234,35(16); Ca1-O3 235,81(16); B1-C13 165,0(3); B1-C19 164,6(3); B1-C25 164,8(3); B1-C31 164,9(3). Winkel ($^\circ$): O1-Ca1-O2 90,14(6); O1-Ca1-O3 87,49(6); O2-Ca1-O3 91,11(6); C13-B1-C19 109,40(18); C13-B1-C25 109,51(18); C13-B1-C31 107,69(18); C19-B1-C25 105,90(18); C19-B1-C31 112,26(19); C25-B1-C31 112,05(18).

Zum Vergleich der Strukturparameter der beiden Modifikationen sind die wichtigsten Bindungslängen und Winkel in Tabelle 5 zusammengefasst.^[76] Dabei wird deutlich, dass bei beiden Modifikationen die Bindungslängen und Bindungswinkel identisch sind. Das Calciumkation liegt außerdem bei beiden Molekülstrukturen auf einem Inversionszentrum. Zusätzlich enthalten beide Modifikationen noch jeweils zwei Moleküle kokristallisiertes THF. Insgesamt weisen beide Modifikationen somit wie erwartet keine strukturellen Unterschiede auf. Vermutlich ist die Bildung einer bestimmten Modifikation von der Kristallisationstemperatur abhängig.

Tabelle 5. Bindungslängen und -winkel der von *Langer et al.* veröffentlichten Modifikation 1^[76] von $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{B}(\text{Ph})_4]_2$ und der in dieser Arbeit gezeigten Modifikation 2 (gemittelte Werte, Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °).

Verbindung	Modifikation 1	Modifikation 2
Ca-O	233,6(3)	234,4(2)
O-Ca-O (thf <i>trans</i> -ständig)	180	180
O-Ca-O (thf <i>cis</i> -ständig)	88,9(2)	89,58(6)
B-C	165,0(6)	164,8(3)
C-B-C	109,5(3)	109,5(2)

Ausgehend von diesem Experiment wurde anschließend Diphenylcalcium mit Diphenylmagnesium umgesetzt. Hierbei wurde allerdings eine 2:1 Stöchiometrie von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$ und $[\text{Mg}(\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ gewählt, um ein dem Calciumborat **17** isostrukturelles Calciummagnesiat zu synthetisieren. Dabei sollte die Übertragung beider Phenylgruppen des Diphenylcalciums auf das Diphenylmagnesium stattfinden. Durch Umsetzung der beiden Metallorganyle in THF und Abkühlen der Reaktionslösung auf -20 °C wurde allerdings $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_3(\text{thf})_6][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ (**18**) erhalten, Schema 28.



Schema 28. Darstellung von **18** aus Diphenylcalcium und Diphenylmagnesium.

Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zeigte, dass es sich auch bei **18** um ein solvens-separiertes Ionenpaar handelt. In diesem Fall ist das Kation allerdings ein dinuclearer Komplex bestehend aus zwei Calciumzentren und drei verbrückenden Phenylgruppen, was zu einer positiven Gesamtladung des Ions führt. Die Ligandsphäre der wiederum hexa-koordinierten Calciumzentren wird durch je drei thf-Liganden abgesättigt. Das Anion bildet ein einfach geladenes, tetraedrisch gebautes Magnesiat, bei dem an das Magnesiumatom drei terminale Phenylgruppen und ein thf-Ligand koordinieren,

Abbildung 31. Aufgrund der Größe der Elementarzelle, welche vier symmetrieunabhängige Moleküle dieses Calciummagnesiumates enthält und der Fehlordnung der thf-Liganden war es nicht möglich die Struktur anhand der gemessenen Daten zufriedenstellend zu lösen. Daher konnte von **18** nur ein Strukturmotiv erhalten werden.

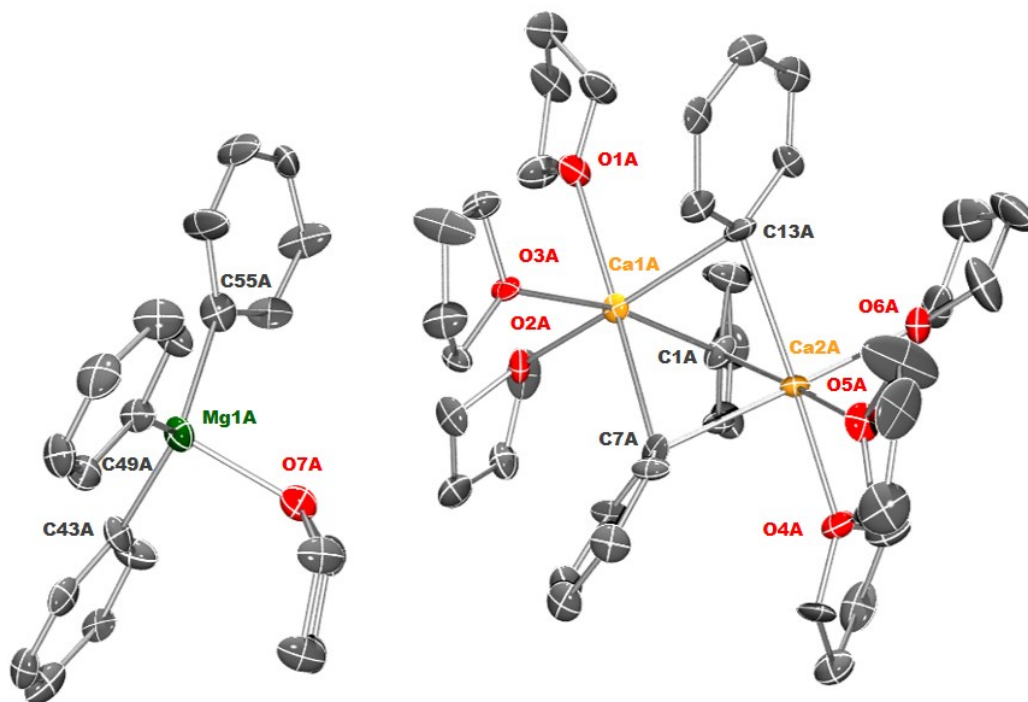


Abbildung 31. Strukturmotiv von $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_3(\text{thf})_6][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ (**18**).

Die beschriebenen Konnektivitäten der Atome konnten dabei eindeutig bestimmt werden, allerdings kann keine Diskussion der Bindungslängen und -winkel vorgenommen werden. Die Bildung eines solchen Dicalciumtriphenyl-Monokations wurde dabei nicht zum ersten Mal beobachtet, denn auch bei der Synthese des erwähnten Calciumcuprats, Abbildung 32, von *Fischer* entstand dieses Ion.^[77]

Ausgehend von **18** konnten jedoch erstmals auch NMR-Daten einer Verbindung, die ein solches dinucleares Calciumkation enthält, ermittelt werden. Die gemessenen NMR-Spektren von **18** und die entsprechende Zuordnung der Signale ist in Abbildung 33 gezeigt.

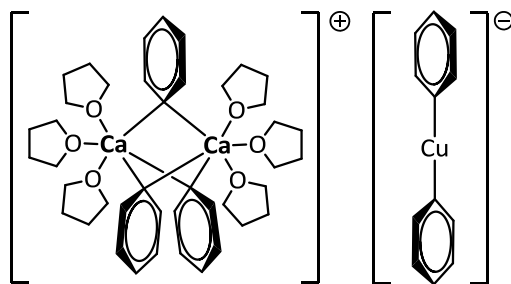


Abbildung 32. Schematische Darstellung der Struktur des von *Fischer et al.* 2007 veröffentlichten Calciumcuprates.

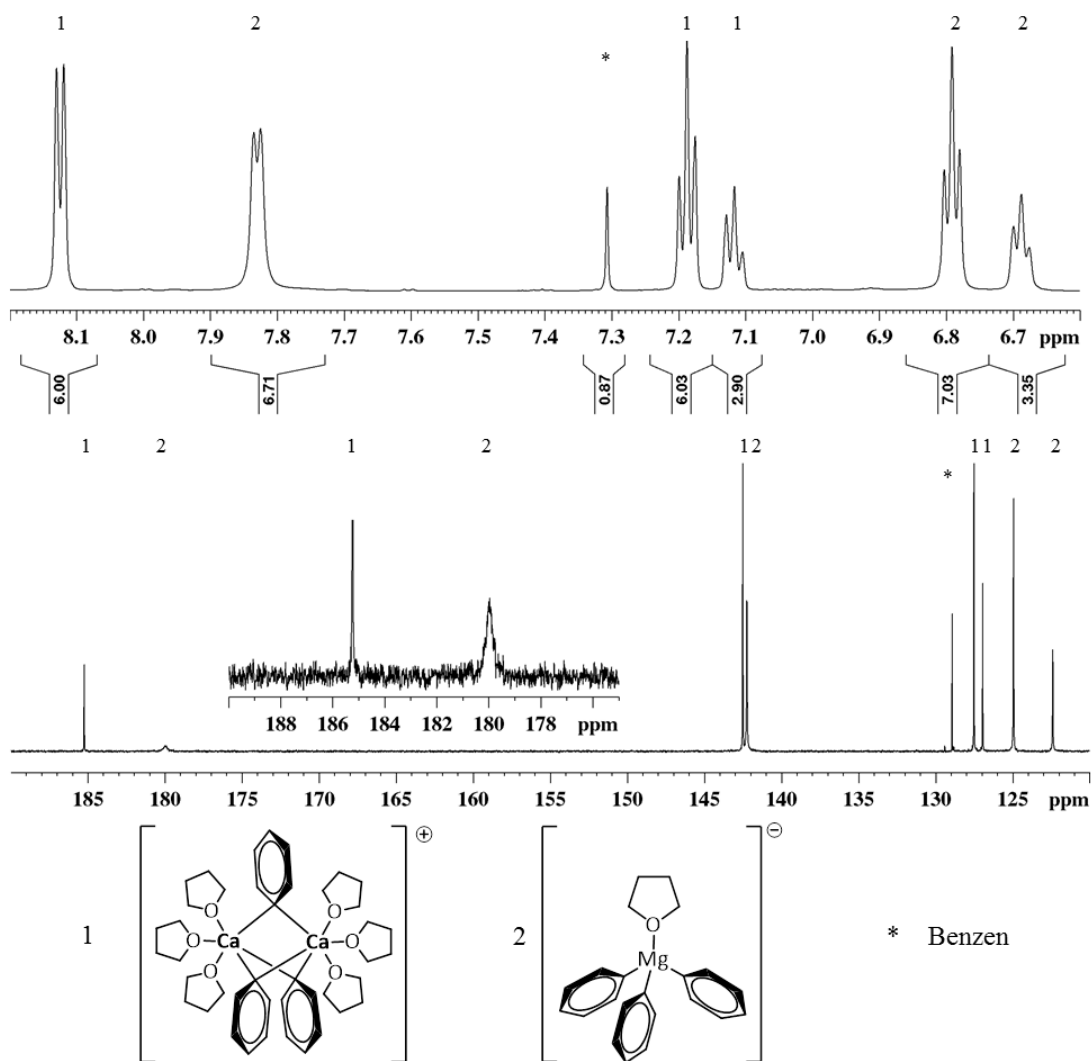


Abbildung 33. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von **18**, gemessen bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 22 °C. Oben: ^1H -NMR-Spektrum, Unten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Anhand der NMR-Spektren kann nun festgestellt werden, dass **18** sowohl im Festkörper als auch in Lösung einheitlich vorliegt. Dabei sieht man eindeutig zwei Signalsätze für die unterschiedlich gebundenen Phenylgruppen. Resonanzen anderer

Organocalcium- oder Organomagnesium-Spezies konnten aber nicht beobachtet werden. Auch das Integralverhältnis von Calcium-gebundenen Phenylgruppen zu Magnesium-gebundenen Phenylgruppen von 1:1 entspricht der beschriebenen Struktur. Eine Herausforderung stellte allerdings die Signalzuordnung dar, da unklar war, welcher Signalsatz zu Calcium- bzw. Magnesium-gebundenen Phenylgruppen gehört. Um die Richtigkeit der in Abbildung 33 gezeigten Zuordnung zu überprüfen, wurde zum Vergleich das analoge Lithiummagnesiatsynthetisiert. Dazu wurde Phenyllithium mit Diphenylmagnesium im molaren Verhältnis 1:1 in THF umgesetzt, wobei sich eine Verbindung der formalen Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ gebildet hat. Bei der Bestimmung der NMR-Daten dieser Verbindung fiel auf, dass nur eine Resonanz für die *o*-CH Gruppen bei 7,84 ppm im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Ebenso trat nur ein Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 179,0 ppm auf. Auf der Grundlage dieser Untersuchung wurde zuletzt die Zuordnung der Signale bei **18** getroffen.

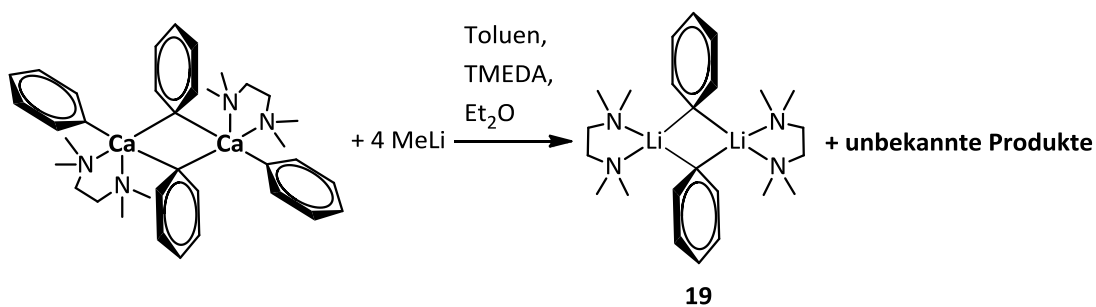
Wie vermutet zeigten die Calcium-gebundenen Kohlenstoffatome (185,2 ppm) ebenso wie die *o*-CH Gruppen der entsprechenden Phenylringe (8,12 ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- bzw. ^1H -NMR-Spektrum von **18** eine größere Tieffeldverschiebung als die jeweiligen Magnesium-gebundenen Einheiten (180,0 ppm bzw. 7,83 ppm). Die Zuordnung aller anderen Resonanzen im ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** wurde anschließend mittels zweidimensionaler NMR-Methoden (HMBC und HSQC) vorgenommen.

Der erfolgreiche Einsatz von Diphenylcalcium in Gruppentransferreaktionen konnte somit am Beispiel von **17** und **18** demonstriert werden. Dabei scheinen neben dem Elektronegativitätsunterschied der Metalle und der gewählten Stöchiometrie auch die Löslichkeit der Substrate bzw. Produkte und Packungseffekte bei der Kristallisation einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte zu haben. Die Verwendung der Diarylcalcium-Verbindungen bei Gruppentransferreaktionen bietet dabei den Vorteil, dass in halogenidfreien Reaktionslösungen gearbeitet wird und keine störenden Calciumhalogenide während der Reaktionen ausfallen können, wodurch diese Methode äußerst atomökonomisch ist. Insgesamt betrachtet relativiert sich die Atomökonomie allerdings, da die Synthese der Diarylcalcium-Verbindungen mittels Metathese-Reaktion mit Hilfe von Kalium-Komplexen eher atomunökonomisch ist.

3.4.2. Reaktivitätsstudien zur Synthese von Metallat-Komplexen durch Umsetzung von Diphenylcalcium mit Organometall-Verbindungen elektropositiver Metalle ($EN = 1,0$)

Nach der Umsetzung von Diphenylcalcium mit Metallorganylen elektronegativerer Metalle als Calcium sollten nun auch Metallorganyle mit elektropositiven Metallen, deren Elektronegativität also gleich 1,0 ist, für die Synthese von Metallat-Komplexen eingesetzt werden. Inspiriert wurden diese Untersuchungen dabei von der von *Ruhlandt-Senge* und Mitarbeitern veröffentlichten Synthese eines Lithiumcalcates durch Reaktion von Benzylolithium mit Dibenzylcalcium, wie in der Einleitung beschrieben.^[38b] Besonders die Umsetzung von Alkylolithium-Verbindungen mit Diphenylcalcium war von großem Interesse, da diese Reaktion einen bisher nicht untersuchten Syntheseweg zu Alkylcalcium-Verbindungen darstellt. Da Lithiumorganyle in THF jedoch nicht stabil sind, mussten die Reaktionen in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzen oder Toluol durchgeführt werden. Für die im Nachfolgenden beschriebenen Reaktionen wurde deshalb stets $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ eingesetzt, welches in Toluol eine relativ hohe Löslichkeit aufweist.^[74]

Zunächst wurde eine Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ in Toluol bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt. Anschließend wurde TMEDA zugegeben und der Diethylether mittels Kälte destillation entfernt. Nach Einengen der Lösung auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens und Abkühlen der Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich gelbe Kristalle. Durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnte ermittelt werden, dass bei der Umsetzung der Komplex $[\text{Li}(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ (**19**) entstanden ist, Schema 29 und Abbildung 34. Folglich handelte es sich bei der durchgeführten Reaktion um eine Transmetallierung und nicht nur um eine einfache Gruppentransferreaktion.



Schema 29. Reaktion von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ mit Methyllithium.

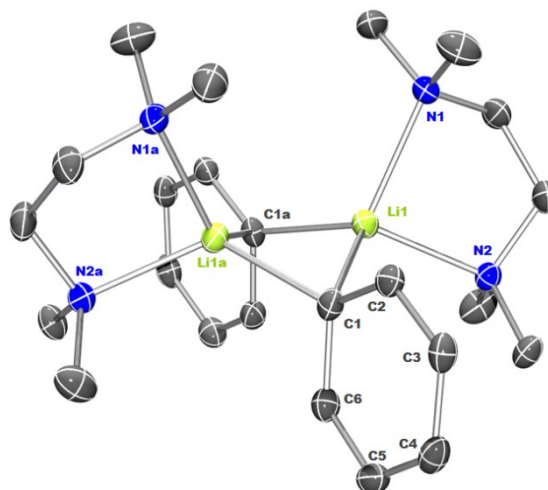


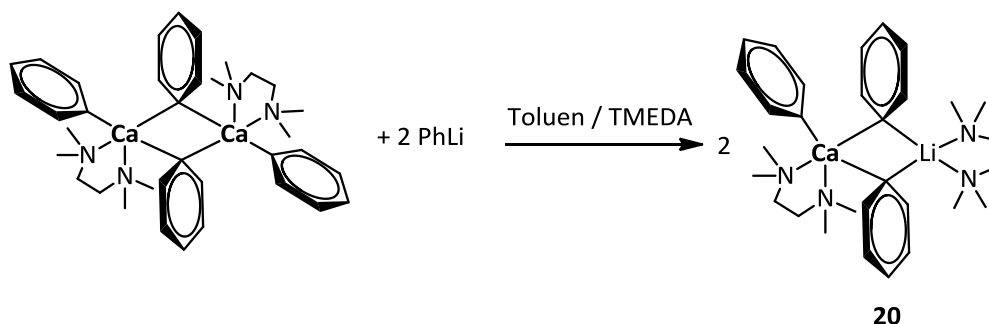
Abbildung 34. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Li}(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ (**19**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem “a” gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, y, -z+1/2)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Li1-C1 220,1(2); Li1-C1a 227,0(2); Li1-N1 218,1(2); Li1-N2 217,9(2); Li1 \cdots Li1a 247,6(4). Winkel ($^\circ$): C1-Li1-C1a 105,73(9); C1-Li1-N1 111,51(9); C1-Li1-N2 122,96(10); C1a-Li1-N1 119,48(6); C1a-Li1-N2 105,61(9); N1-Li1-N2 85,31(8); Li1-C1-Li1a 67,22(9); C6-C1-C2 112,52(11).

Der dinucleare Komplex **19** weist dabei zwei Lithiumzentren auf, welche durch zwei verbrückende Phenylgruppen verbunden sind. Die Koordinationssphäre jedes Lithiumatoms wird mit einem tmeda-Liganden abgesättigt. Die Struktur von **19**^[108] ist bereits bekannt und wurde zu Vergleichszwecken nochmals bei einer Temperatur von 133 K bestimmt.

Die NMR-Spektren der Mutterlauge von **19** weisen darauf hin, dass sowohl Spezies mit Metall-gebundenen Methylgruppen als auch mit Metall-gebundenen Phenylgruppen noch in Lösung vorhanden sind. Die Kristallisation einer solchen Substanz gelang allerdings nicht. Da viele unterschiedliche Spezies in Lösung vorlagen, wie besonders anhand des ^7Li -NMR-Spektrums ersichtlich war, konnte auch keine Aussage darüber getroffen werden, an welches Metall die einzelnen organischen Gruppen gebunden waren und ob überhaupt Lithiumcalciate vorlagen.

Um zu gewährleisten, dass die Reaktion des Diphenylcalciums mit einem Lithiumorganyl möglichst einheitlich verläuft und um Nebenreaktionen durch unterschiedliche Lösungsmittel auszuschließen, wurde anschließend Phenyllithium in Toluol mit Diphenylcalcium umgesetzt. Zum Lösen des Phenyllithiums wurde hierbei TMEDA zugegeben. Die gewählte Stöchiometrie von 1:4

([Ca(Ph)(μ -Ph)(tmeda)]₂ zu Phenyllithium) wurde dabei in Analogie zu der von *Ruhlandt-Senge* und Mitarbeitern beschriebenen Synthese gewählt.^[38b] Nach Einengen der Lösung auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens und Abkühlen der Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte wiederum ein gelboranges Produkt. Die Struktur der erhaltenen Verbindung [(tmeda)(Ph)Ca(μ -Ph)₂Li(tmeda)] (**20**) konnte somit auch röntgenkristallographisch bestimmt werden, siehe Schema 30 und Abbildung 35.



Schema 30. Reaktion von [Ca(Ph)(μ -Ph)(tmeda)]₂ mit Phenyllithium.

Der dinucleare heterobimetallische Komplex **20** besitzt dabei ein penta-koordiniertes Calciumzentrum und ein tetraedrisch koordiniertes Lithiumzentrum. Beide Metallzentren des Komplexes werden durch zwei Phenylgruppen miteinander verbrückt. Das Calciumatom weist noch eine zusätzliche terminal gebundene Phenylgruppe auf. Die Absättigung der Koordinationssphäre beider Metallatome erfolgt jeweils mittels eines tmeda-Liganden.

Vergleicht man die Strukturen von **19**, **20** und [Ca(Ph)(μ -Ph)(tmeda)]₂ kann man feststellen, dass der M \cdots M Abstand bei **20** (296,9(2) pm) deutlich länger ist als bei **19** (247,6(4) pm). Dies kann dabei vor allem auf den größeren Ionenradius des Calciums gegenüber dem des Lithiums zurückgeführt werden. Da die verbrückenden Phenylgruppen aufgrund der größeren Bindungslänge zum Calcium weiter voneinander entfernt sind, wird auch die Li-C Bindung verlängert. Durch die zusätzliche terminal gebundene Phenylgruppe am Calcium existiert im Fall von **20** auch ein größerer sterischen Druck auf das Calciumzentrum als bei **19**. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den anionischen Liganden führt im Fall von **20** daher zu einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre am Calcium. Dadurch kommt es zu einer Aufweitung des M-C_{br}-M Bindungswinkels (**19**: 67,22(9) °; **20**: 75,13(6) °), während der C_{br}-Li-C_{br} Bindungswinkel geringfügig kleiner wird (**19**: 105,73(9) °; **20**: 104,99(9) °). Auch die Aufweitung des C_{br}-Ca-C_{br}

Bindungswinkels in **20** ($122,47(4)^\circ$) gegenüber $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ ($94,94(7)^\circ$) lässt sich so erklären. Während das Calciumatom in **20** verzerrt trigonal bipyramidal umgeben ist, sind die Liganden um die Calciumzentren im $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ eher quadratisch pyramidal angeordnet. Zur Bestimmung der Komplexgestalt wurde dabei eine in der Literatur beschriebene gängige Methode genutzt, bei der die Differenz zwischen dem größtem und dem zweitgrößten Bindungswinkel eines penta-kordinierten Zentralatoms betrachtet wird.^[109] Eine zusammenfassende Übersicht aller wichtigen Bindungslängen, -winkel und Abstände ist in Tabelle 6 gezeigt.

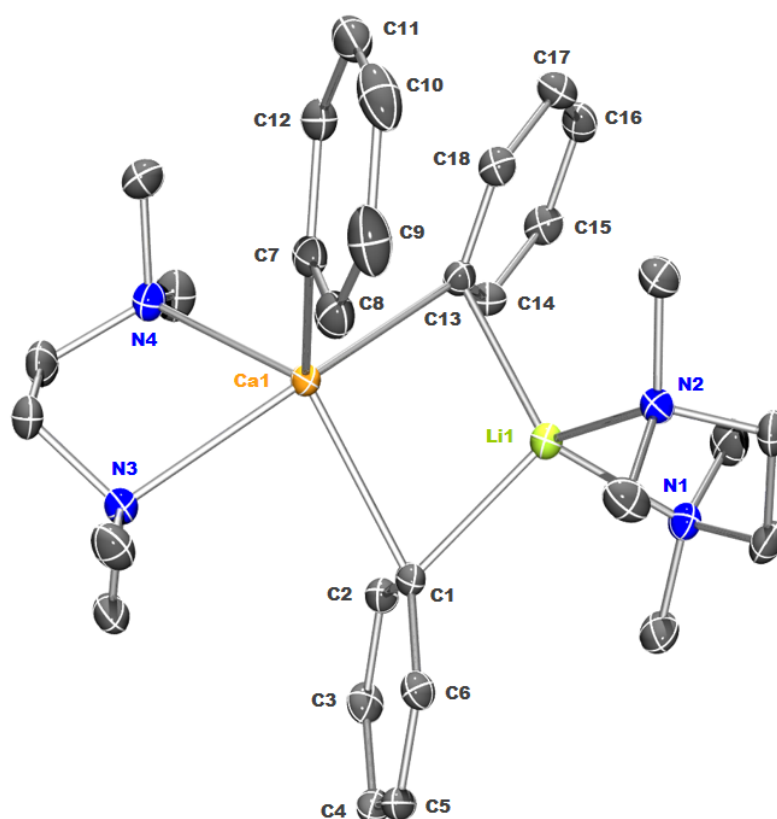


Abbildung 35. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{tmeda})(\text{Ph})\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ (**20**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, kokristallisiertes Toluol und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 255,31(12); Ca1-C7 253,11(12); Ca1-C13 260,56(12); N3-Ca1 257,08(10); N4-Ca1 253,56(10); Li1-C1 223,0(2); Li1-C13 229,9(2); N1-Li1 212,2(2); N2-Li1 213,7(2); Ca1...Li1 296,9(2). Winkel ($^\circ$): C7-Ca1-C1 122,47(4); C7-Ca1-C13 102,91(4); C1-Ca1-C13 88,29(4); N3-Ca1-C1 88,08(3); N3-Ca1-C7 96,83(4); N3-Ca1-C13 158,57(4); N4-Ca1-C1 126,72(4); N4-Ca1-C7 108,65(4); N4-Ca1-C13 94,57(4); N4-Ca1-N3 71,00(3); N1-Li1-N2 87,51(8); N1-Li1-C1 108,19(9); N1-Li1-C13 123,67(10); N2-Li1-C1 117,96(10); N2-Li1-C13 114,67(10); C1-Li1-C13 104,99(9).

Tabelle 6. Vergleich der Strukturdaten von **19**, **20** und $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})_2]^{[74]}$ (gemittelte Werte, Bindungslängen sowie Abstände in pm, Winkel in °).

Verbindung	19	20	$[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})_2]$
Li- C_{br}	223,6(2)	226,5(2)	-
Ca- C_{br}	-	257,94(12)	259,4(3)
Ca- C_t	-	253,11(12)	250,8(3)
Li-N	218,0(2)	213,0(2)	-
Ca-N	-	255,32(10)	259,0(2)
C_{br} -Li- C_{br}	105,73(9)	104,99(9)	-
C_{br} -Ca- C_{br}	-	122,47(4)	94,94(7)
M- C_{br} -M	67,22(9)	75,13(6)	85,06(7)
M \cdots M	247,6(4)	296,9(2)	350,84(6)

Die von **20** ermittelten NMR-Spektren, Abbildung 36, zeigen auch, dass es sich bei dem Komplex eher um eine heterobimetallische Verbindung handelt als um ein Lithiumcalciat, da in Lösung keine zwei verschiedenen Signalsätze für solvens-separierte Ionen oder ein Kontaktionenpaar gefunden werden konnten. Es wurde nur ein Satz sehr breiter Resonanzen sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten, was anzeigt, dass die Struktur von **20** in Lösung stark fluktuiert. Selbiges wurde auch für das von *Ruhlandt-Senge* und Mitarbeitern veröffentlichte Lithiumcalciat berichtet.^[38b] Charakteristisch ist dennoch das Signal für die *o*-CH Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum sowie das Signal des Calcium-gebundenen Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Ersteres tritt bei einer chemischen Verschiebung von 8,50 ppm auf, wobei die Signallage, wie bereits beschrieben, auf eine verbrückende Phenylgruppe hindeutet. Dies zeigt auch, dass nur ein Austauschsignal vorliegen kann, da sowohl terminale als auch verbrückende Phenylgruppen in **20** enthalten sind. Um die Rotation der Phenylgruppen sowie einen möglichen schnellen Austausch von verbrückenden und terminalen Phenylgruppen zu verhindern, wurden auch Tieftemperaturmessungen bei -40 °C bis -70 °C durchgeführt. Dabei konnte jedoch keine Veränderung der Signallage oder Linienform festgestellt werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 187,1 ppm liegt dagegen genau zwischen dem erwarteten Wert für terminale Phenylgruppen ($[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$: 190,3 ppm)^[35] und verbrückende Phenylgruppen ($[\text{Ca}(\text{Cp})(\mu\text{-Ph})(\text{dme})_2]$: 184,5 ppm).^[75] Daher kann auch in diesem Fall von einem Austauschsignal ausgegangen werden. Für ein stark

fluktuierendes Molekül von **20** oder verschiedene Organometall-Spezies in Lösung, welche miteinander im Gleichgewicht stehen, sprechen ebenfalls die äußerst breiten Signale der tmeda-Liganden. Diese Verbreiterung kann dabei auch nicht das Ergebnis von Ligandaustauschreaktionen mit anderen Lösungsmitteln sein, da die NMR-Experimente mit Lösungen von **20** in deuteriertem Benzen durchgeführt wurden.

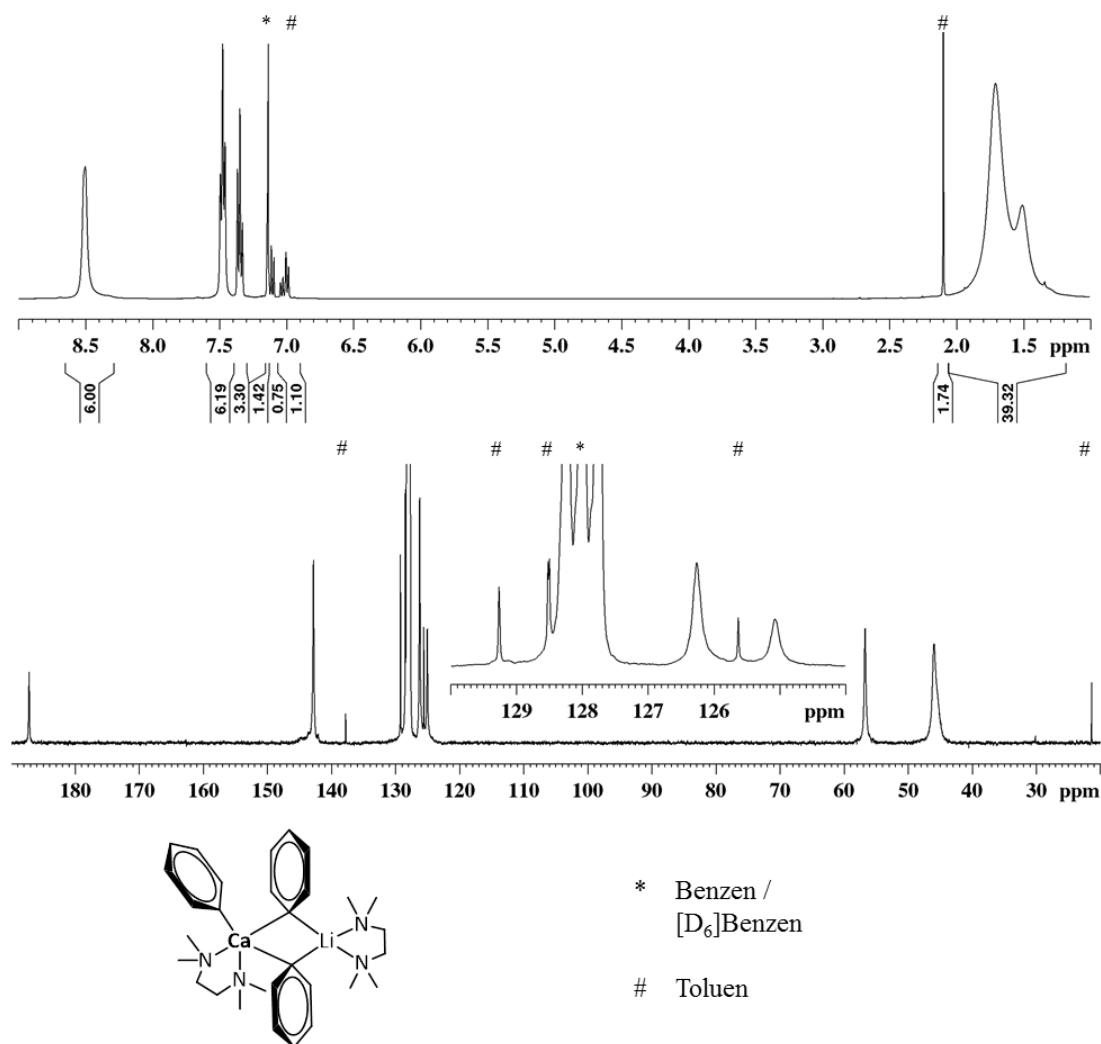
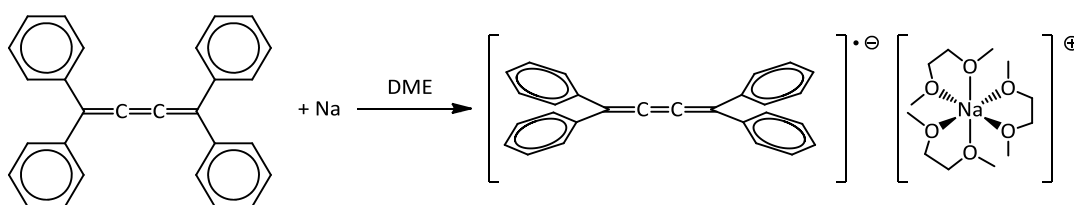


Abbildung 36. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von **20**, gemessen bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz in [D₈]THF bei 22 °C. Oben: ¹H-NMR-Spektrum, Unten: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum.

Daher kann man insgesamt sagen, dass kein Lithiumcalcium sondern vielmehr eine heterobimetallische Verbindung, welche ein Lithium- und ein Calciumzentrum enthält, synthetisiert worden ist. Um echte Calciate herzustellen, welche in Lösung tatsächlich Kontaktionenpaare oder solvens-separierte Ionen bilden, müssen als Reaktionspartner für Diphenylcalcium wahrscheinlich Metallorganyle von noch elektropositiveren Metallen wie Kalium oder Rubidium eingesetzt werden.

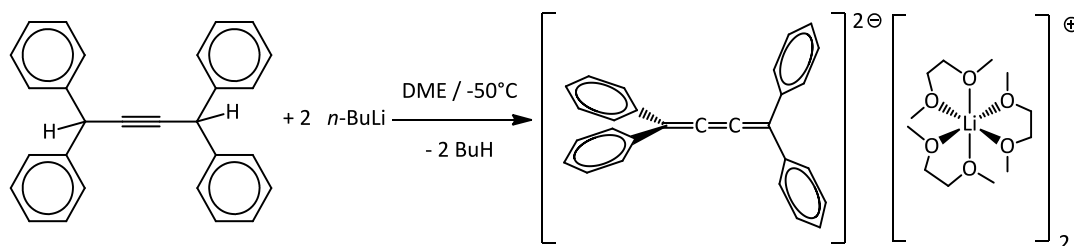
3.4.3. Reaktivitätsstudien zur Umsetzung von Diphenylcalcium mit C-C-Dreifachbindungssystemen

Neben der Anwendung von Diphenylcalcium zur Synthese von metallorganischen Metallat-Komplexen sollte auch das Reaktionsverhalten gegenüber Mehrfachbindungssystemen untersucht werden. Dabei wurden bereits 1996 von *Bock* und Mitarbeitern Komplexe von Alkalimetallen und Butatrienradikal-Anionen bzw. Butatrien-Dianionen veröffentlicht.^[110] Um diese Alkalimetall-Verbindungen herzustellen, wurde dabei zum einen Tetraphenylbutatrien mit elementarem Natrium in DME reduziert, Schema 31, wobei der erhaltene Komplex das solvens-separierte Radikalanion des Butatriens enthielt.



Schema 31. Reaktion von Tetraphenylbutatrien mit elementarem Natrium nach *Bock*.

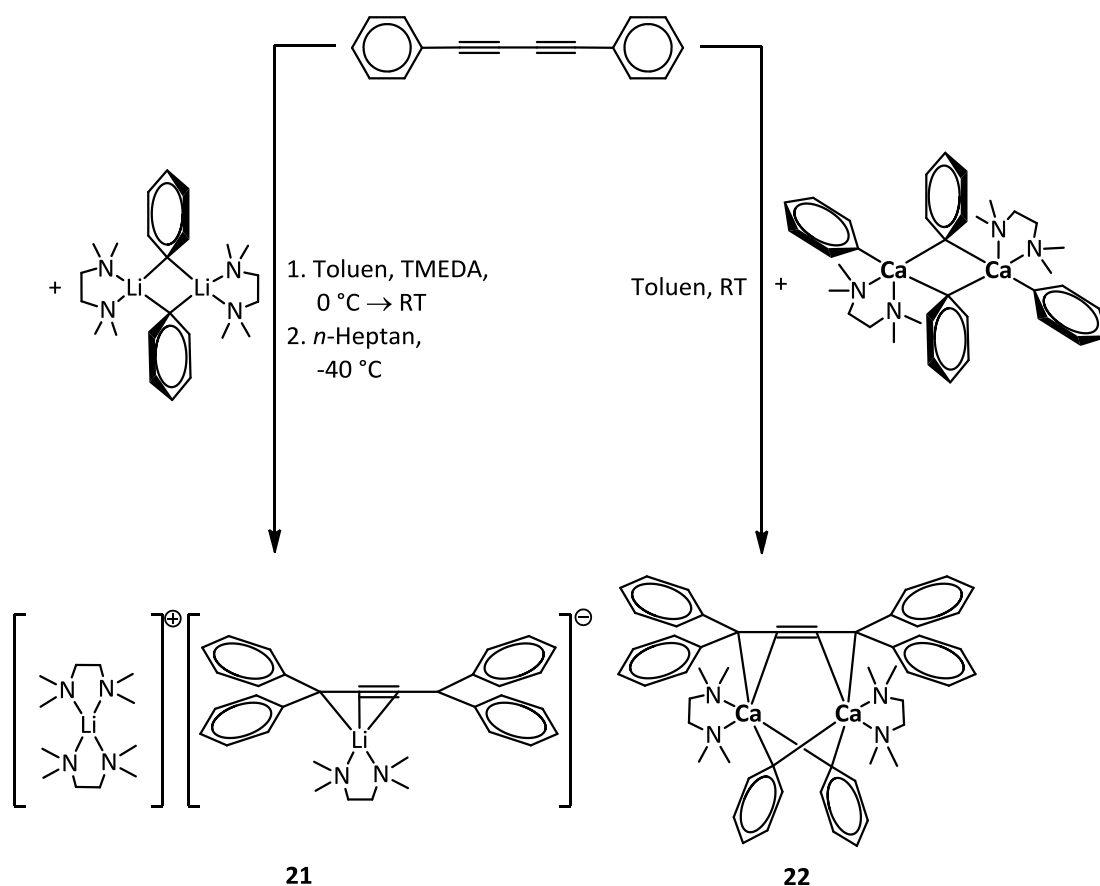
Zum anderen konnte durch doppelte Deprotonierung von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin mit *n*-Butyllithium in DME der entsprechende Lithiumkomplex des Butatrien-Dianions dargestellt und isoliert werden, Schema 32.



Schema 32. Doppelte Deprotonierung von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin mit *n*-BuLi nach *Bock*.

Inspiziert von diesen Experimenten sollte nun versucht werden, über einen alternativen Syntheseweg mittels Addition von Organolithium- und Organocalcium-Verbindungen an Butadiene solche Verbindungen zu synthetisieren. Dabei sollten Komplexe mit dianionischen Butatrien-Spezies als Liganden erhalten werden. Die Addition von Lithiumorganyle an Alkine wurde dabei bereits von *Schleyer* und Mitarbeitern beschrieben.^[111] Dafür wurde zunächst Phenyllithium in Toluol/

TMEDA mit Diphenylbutadiin umgesetzt. Aus der roten Reaktionslösung kristallisierte nach Zugabe von *n*-Heptan und Abkühlen der Lösung auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})]$ (**21**). In Analogie dazu konnte auch ein entsprechender Organocalcium-Komplex $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2]$ (**22**) durch Reaktion von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ mit Diphenylbutadiin in Toluol bei Raumtemperatur dargestellt werden, siehe Schema 33.



Schema 33. Darstellung von **21** und **22** durch Addition von $[\text{Li}(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ bzw. $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ an Diphenylbutadiin.

Da es sich bei **21** und **22** um paramagnetische Verbindungen handelt und somit keine auswertbaren NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, erfolgte die Charakterisierung beider Verbindungen mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse, EPR-Spektroskopie und durch Hydrolyseexperimente.

Die ermittelten Molekülstrukturen von **21** und **22** sind in den Abbildungen 37 und 38 gezeigt. Um die Bindungssituation der Dianionen beschreiben zu können, wurde dazu die Länge der Bindungen zwischenden Kohlenstoffatomen C1, C2, C3 und C4 betrachtet. Als Referenz dienten die Bindungslängen von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-

butin^[110] und Tetraphenylbutatrien.^[112] Es konnte hierbei festgestellt werden, dass die C1-C2 und C3-C4 Bindungslängen bei **21** (142,6(4) pm; 142,7(4) pm) und **22** (142,9(10) pm; 144,4(10) pm) genau zwischen den Werten für die erwartete C1-C2 sowie C3-C4 Bindungslänge im Tetraphenylbutatrien (134,6(3) pm) bzw. 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin (147,2(2) pm) liegen. Ebenso liegen die Längen der C2-C3 Bindungen bei **21** (123,0(4) pm) und **22** (121,9(8) pm) zwischen den Werten, die für das Tetraphenylbutatrien (126,0(2) pm) und 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin (119,5(2) pm) beobachtet wurden.

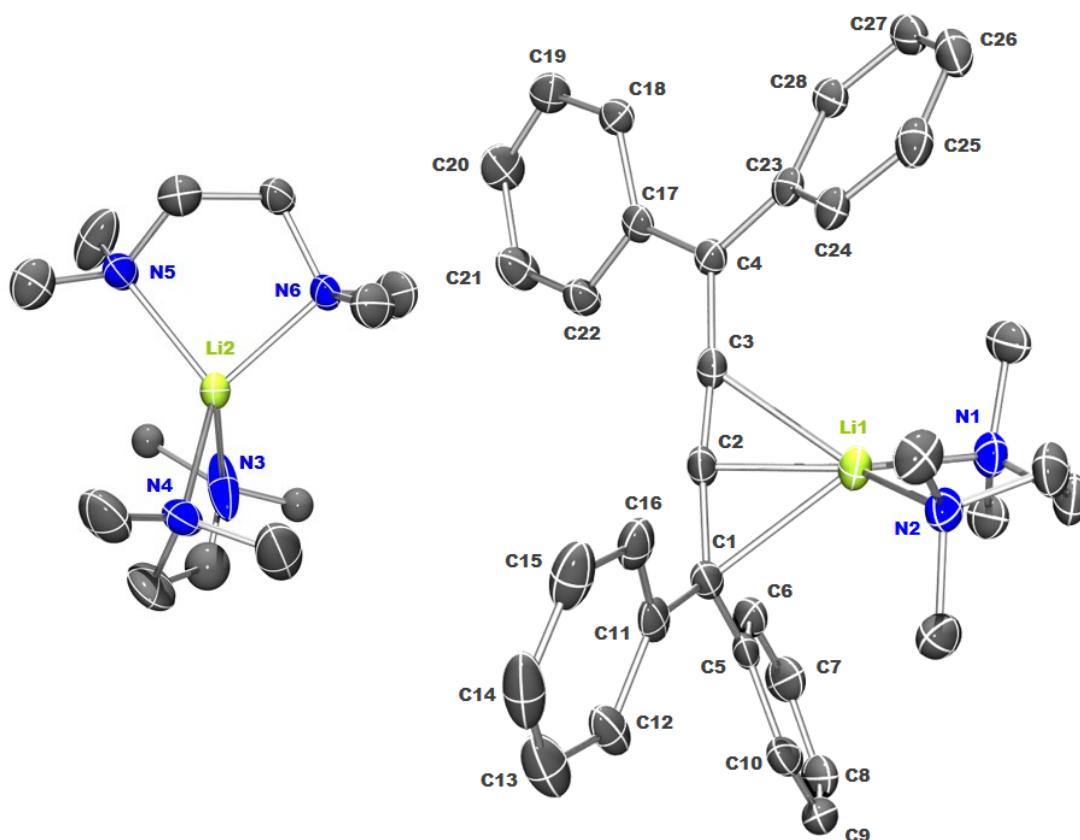


Abbildung 37. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]$ $[\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})]$ (**21**) (Kation links; Anion rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, kokristallisiertes Toluol und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Isotrop verfeinerte Atome sind als Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Li1-C1 237,6(6); Li1-C2 208,8(6); Li1-C3 237,6(6); Li1-N1 207,3(6); Li1-N2 209,0(6); C1-C2 142,6(4); C2-C3 123,0(4); C3-C4 142,7(4); Li2-N3 207,2(6); Li2-N4 215,2(6); Li2-N5 212,1(6); Li2-N6 208,1(6). Winkel (°): C5-C1-C2 118,4(3); C11-C1-C2 116,7(3); C1-C2-C3 169,9(3); C2-C3-C4 171,6(3); C3-C4-C17 118,6(3); C3-C4-C23 116,6(3); C1-Li1-C2 36,55(13); C2-Li1-C3 31,16(13); C1-Li1-N1 133,1(3); C1-Li1-N2 112,7(2); C2-Li1-N1 132,8(3); C2-Li1-N2 137,6(3); C3-Li1-N1 118,8(3); C3-Li1-N2 142,9(3); N1-Li1-N2 88,8(2); N3-Li2-N4 87,4(3); N3-Li2-N5 126,4(3); N3-Li2-N6 118,9(3); N4-Li2-N5 114,1(3); N4-Li2-N6 124,1(3); N5-Li2-N6 89,7(2).

Somit kann nicht eindeutig gesagt werden, ob es sich bei dem Dianion um ein 2-Butin-1,4-diid handelt, bei dem sich die Bindungen aufgrund der erhöhten Konjugation durch die formale Deprotonierung verkürzt haben, oder ob es sich um ein Butatriendiid handelt, bei dem die erhöhte Elektronendichte zu längeren Bindungen führt. Weiterhin ist auffällig, dass im Fall von **21** ein partiell solvens-separiertes Ionenpaar gebildet wurde, obwohl genügend TMEDA vorhanden war, um eine vollständige Komplexierung des Lithiums mit TMEDA zu gewährleisten.

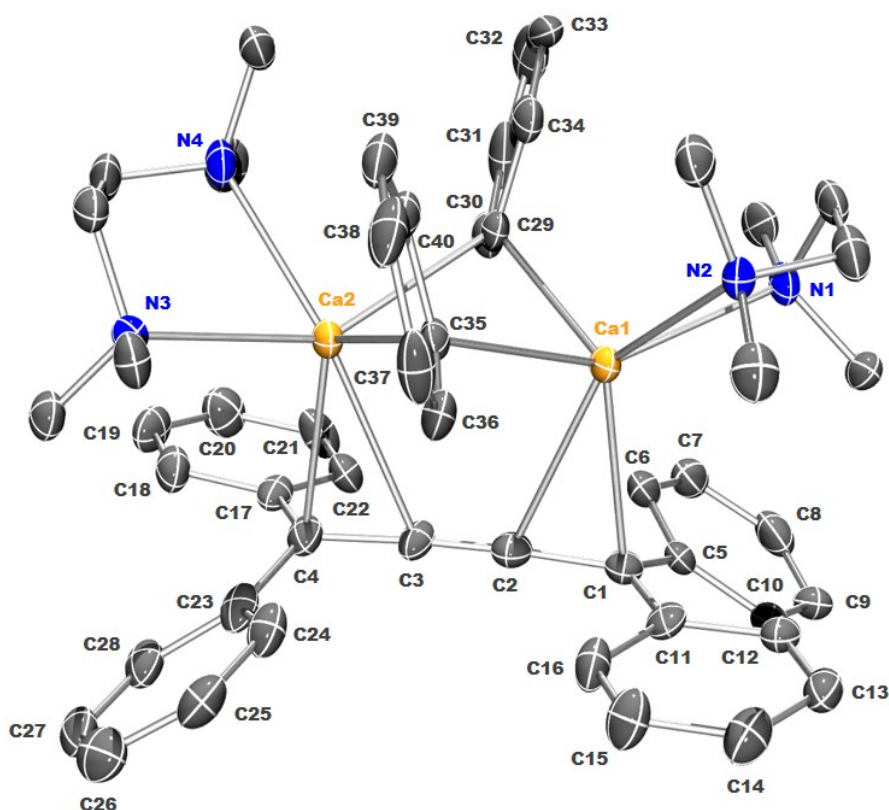


Abbildung 38. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2]$ (**22**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, kokristallisiertes Toluol und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 263,7(7); Ca1-C2 276,3(8); Ca1-C29 256,5(8); Ca1-C35 267,2(7); Ca2-C4 264,5(8); Ca2-C3 278,8(7); Ca2-C29 266,5(7); Ca2-C35 253,9(8); C1-C2 142,9(10); C2-C3 121,9(8); C3-C4 144,4(10); Ca1-N1 267,3(6); Ca1-N2 259,5(7); Ca2-N3 266,9(6); Ca2-N4 258,9(7); Ca1...Ca2 345,20(16). Winkel (°): C5-C1-C2 115,2(7); C11-C1-C2 117,6(7); C1-C2-C3 176,7(9); C2-C3-C4 176,8(9); C3-C4-C17 118,1(7); C3-C4-C23 112,8(8); C1-Ca1-C29 112,9(3); C1-Ca1-C3 115,6(2); C29-Ca1-C35 84,4(2); N1-Ca1-N2 70,90(19); C4-Ca2-C29 111,5(2); C4-Ca2-C35 116,2(3); C29-Ca2-C35 85,0(2); N3-Ca2-N4 71,14(19).

Dagegen ist **22** ein Neutralkomplex, bei dem der dianionische Ligand an beide Calciumatome koordiniert ist. Zusätzlich weist der dinucleare Komplex **22** noch zwei verbrückende Phenylgruppen zwischen den beiden Calciumzentren auf.

Die beschriebenen unterschiedlichen Koordinationssphären führen dazu, dass die vier Phenylgruppen des dianionischen Liganden bei dem Calcium-Komplex **22** nahezu in einer Ebene liegen, während bei der Lithium-Verbindung **21** die beiden Molekülhälften des Liganden um fast 75° gegeneinander verdrillt sind, Abbildung 39.

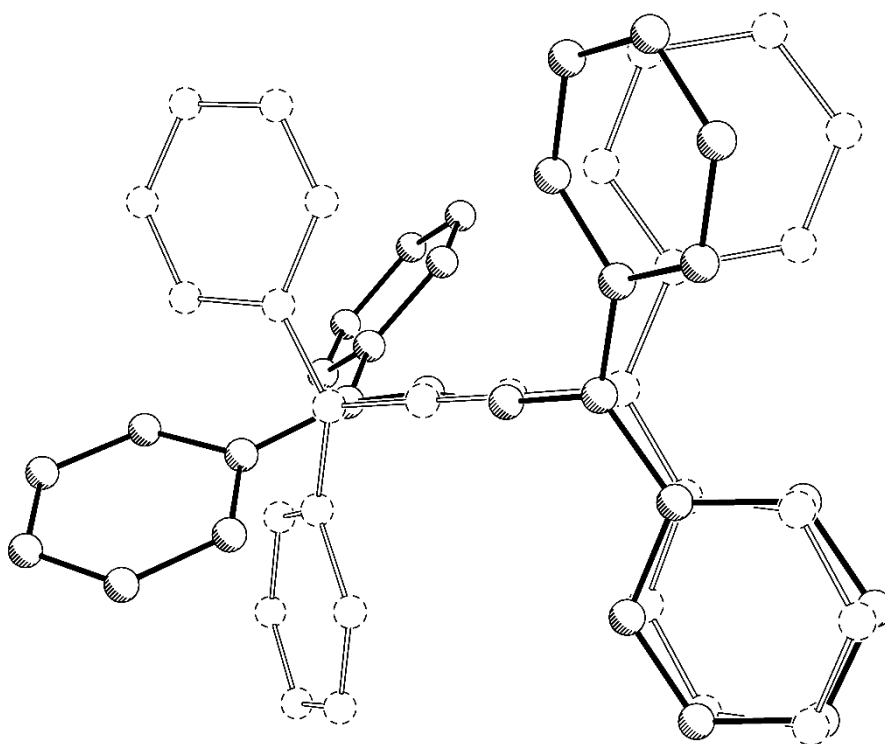


Abbildung 39. Verdrillung des dianionischen Liganden in **21** und in **22**, alle anderen Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. (**21**: schwarze Bindungen und schattierte Atome, kleinster Torsionswinkel zweier Phenylgruppen: $74,5^\circ$; **22**: weiße Bindungen und gestrichelte Atome, kleinster Torsionswinkel zweier Phenylgruppen: $3,2^\circ$)

Allerdings ist auch hierbei unklar, wodurch diese Verdrillung zustande kommt und wie groß die Energie ist, welche aufgebracht werden muss, um die Verdrillung bzw. Planarisierung zu ermöglichen. Geht man jedoch davon aus, dass der Ligand bei **21** aufgrund der Solvens-Separation in einem ungestörten Zustand vorliegt, so sollte die Energie zur Planarisierung relativ niedrig sein. Im Wesentlichen wurde nur die Kristallisationstemperatur bei der Synthese beider Verbindungen variiert, bei **21** -40° und bei **22** Raumtemperatur. Der durch den Temperaturunterschied hervorgerufene Energieunterschied könnte somit womöglich bereits ausreichen, um die

Planarisierung bei **22** herbeizuführen. Generell lässt sich daher nur sagen, dass bei **22** die zusätzlichen Phenylgruppen, die unterschiedliche Kristallisationstemperatur, das Metallion und die räumliche Anordnung im Kristall für eine andere Koordination des dianionischen Liganden sorgen.

Durch quantenchemische Rechnungen wird derzeit versucht, die elektronische Struktur beider Komplexe besser zu beschreiben und die Energie für die Verdrillung zu bestimmen. Weiterhin werden Rechnungen zur energetischen Lage und Form der Molekülorbitale sowie zum Mechanismus der Reaktion durchgeführt. Zum jetzigen Zeitpunkt liegen die Ergebnisse der Rechnungen jedoch noch nicht vor.

Da die elektronische Struktur des dianionischen Liganden anhand der Strukturdaten nicht eindeutig geklärt werden konnte, wurden EPR-Messungen der Kristalle und von Lösungen von **21** und **22** durchgeführt. Die Spektren der Festkörper-Untersuchungen sind in Abbildung 40 gezeigt. Die Spektren der Kristalle wiesen wie erwartet keine Hyperfeinaufspaltung auf.^[113] Die gefundenen g-Werte von 2,0027 bzw. 2,0026 für **21** sowie **22** sind hierbei typische Werte für organische Radikale.^[113]

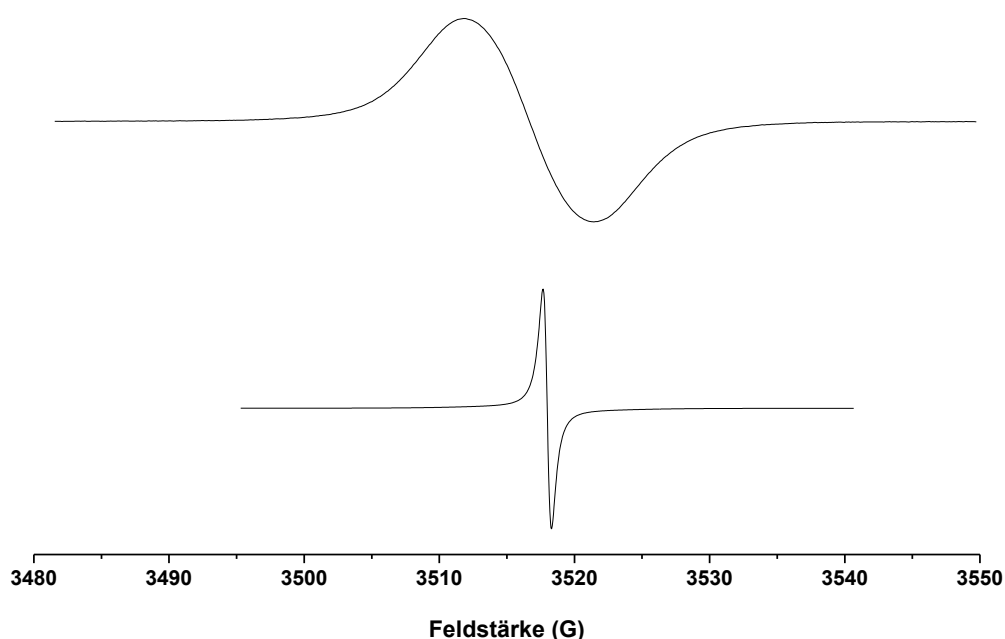


Abbildung 40. Feststoff EPR-Spektren von **21** (unten, g-Faktor: 2,0027) und **22** (oben, g-Faktor: 2,0026).

Um Spektren mit einer Hyperfeinstruktur zu erhalten, wurden im Fall der Lithium-Verbindung **21** die Kristalle wieder in Toluol gelöst und eine verdünnte Probe dieser

Lösung vermessen. Da die Calcium-Verbindung **22**, nachdem sie kristallisiert war, in keinem organischen Lösungsmittel mehr gelöst werden konnte, ohne dass Zersetzungsreaktionen eintraten, wurde hier die Mutterlauge mittels EPR-Spektroskopie untersucht.

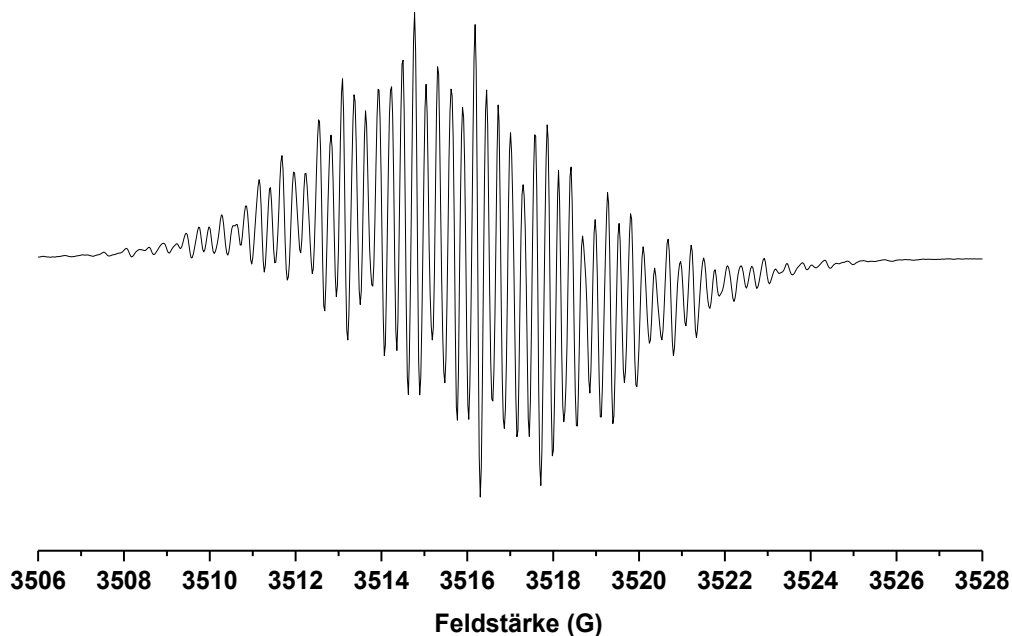


Abbildung 41. EPR-Spektrum einer 0,018 M Toluol-Lösung von **21** (g-Faktor: 2,0026).

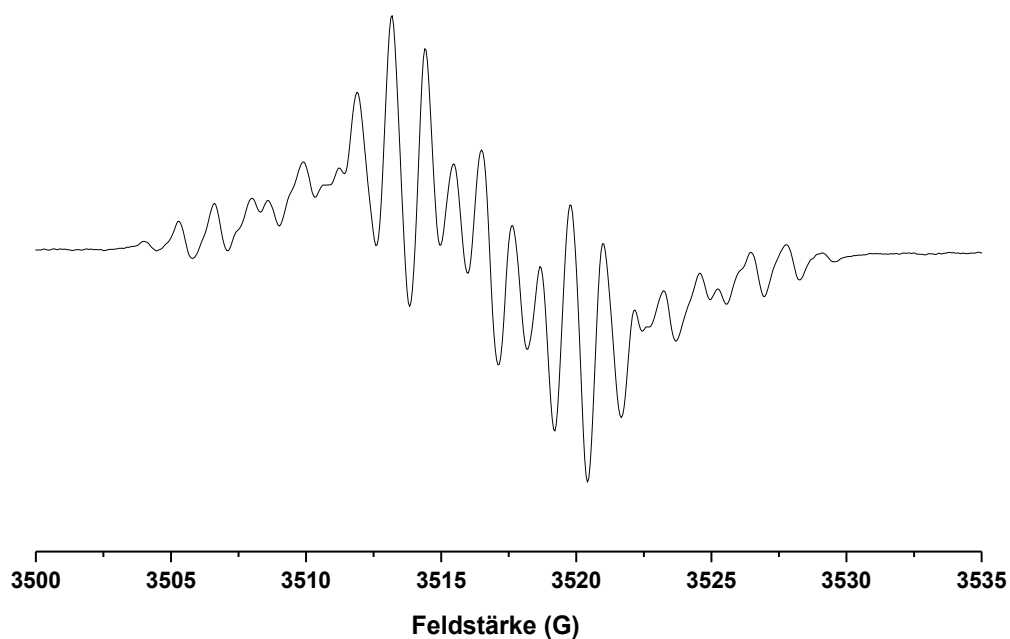


Abbildung 42. EPR-Spektrum der Mutterlauge von **22** (g-Faktor: 2,0025).

In beiden EPR-Spektren traten Hyperfeinaufspaltungen auf, Abbildungen 41 und 42. Wie ersichtlich ist, unterscheiden sich beide Spektren deutlich voneinander. Da allerdings der gleiche dianionische Ligand in beiden Komplexen vorliegen sollte, muss in der Mutterlauge des Calcium-Komplexes **22** eine andere organische Radikalspezies enthalten sein. Die Hyperfeinaufspaltung im Spektrum des Lithium-Komplexes **21** sollte dagegen durch den dianionischen Liganden hervorgerufen werden, denn in diesem Fall wurde die kristalline Verbindung wieder in Toluol gelöst.

Da keine Triplettzustände nachgewiesen werden konnten, basierend auf Signalform und -lage bei der Messung der Proben bei 77 K, jedoch ein organisches Dianion vorliegt, was die Strukturdaten belegen, muss auch eine Art Kopplung der Elektronenspins der beiden ungepaarten Elektronen vorliegen. Welche Kopplung existiert und in welchen Molekülorbitalen sich die ungepaarten Elektronen aufhalten, kann jedoch zur Zeit nicht geklärt werden, da eine Simulation der EPR-Spektren zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist.

Um sicherzustellen, dass trotz unterschiedlicher Verdrillung bei den Verbindungen **21** und **22** der gleiche dianionische Ligand vorliegt und um einen weiteren Einblick in die elektronische Struktur des Liganden zu erhalten, wurden zuletzt noch Hydrolyseexperimente durchgeführt. Dazu wurden kristalline Proben beider Verbindungen mit 1 M Salzsäure bei Raumtemperatur hydrolysiert und anschließend mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in [D₁]Chloroform aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl im Fall des Calcium-Komplexes als auch im Fall des Lithium-Komplexes immer die drei gleichen Hydrolyseprodukte erhalten wurden. Durch den Vergleich mit Literaturdaten konnten daher die drei Isomere 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butan, 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien und 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2-butadien in den entsprechenden ¹H-NMR-Spektren als Hydrolyseprodukte identifiziert werden, siehe Experimenteller Teil. Ausgehend von den Integralverhältnissen lagen die Produkte nach der Hydrolyse des Lithium-Komplexes **21** im Verhältnis 0,12:0,07:1 vor, während nach der Hydrolyse des Calcium-Komplexes **22** das Verhältnis 0,16:0,18:1 betrug. Überraschend war hierbei besonders, dass das Allen als Hauptprodukt bei der Hydrolyse beider Komplexe gebildet wird. Bedenkt man, dass bei **21** das Lithiumion Wechselwirkungen zu den drei Atomen C1, C2 und C3 des dianionischen Liganden aufweist, so könnte man

vermuten, dass hier die Allenstruktur bereits vorgeprägt ist. Diese Hypothese kann jedoch nicht bewiesen werden und lässt sich auch nicht anhand des Komplexes **22** bestätigen. Exemplarisch ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Hydrolyseprodukte von **22** in Abbildung 43 gezeigt.

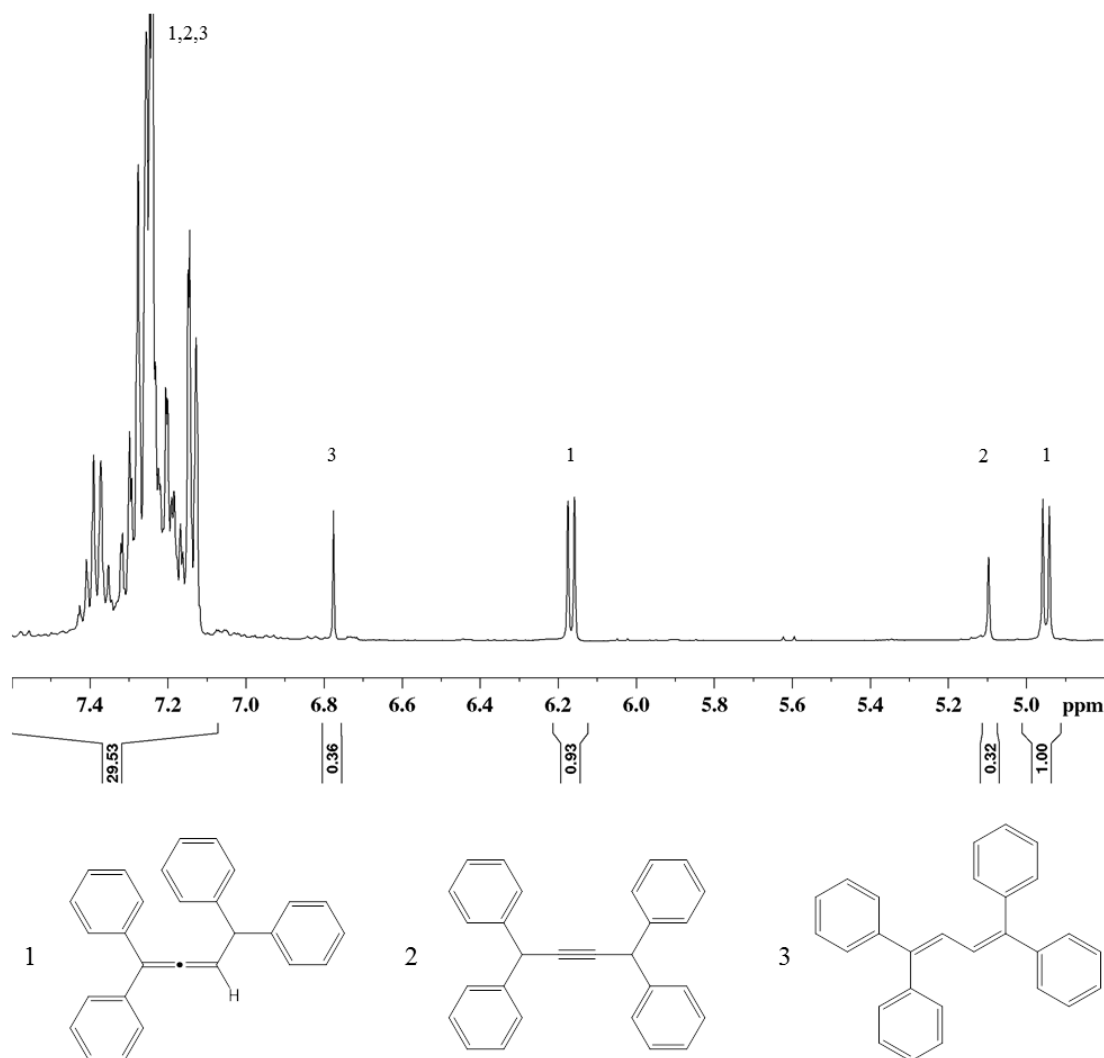


Abbildung 43. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Hydrolyseprodukte von **22** gemessen bei 400 MHz in $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ bei 22 °C und Zuordnung der Signale.

Zusammenfassend muss an dieser Stelle gesagt werden, dass sich die Struktur der Verbindungen **21** und **22** anhand der vorliegenden Analysendaten nicht einfach mit Hilfe des klassischen Bindungsmodells beschreiben lässt. Welche elektronische Struktur der dianionische Ligand aufweist, kann daher nur mit quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden. Diese Rechnungen werden momentan an der ETH Zürich in der Arbeitsgruppe von *Prof. M. Reiher* durchgeführt und ermöglichen hoffentlich eine bessere Beschreibung der Struktur dieser Verbindungen.

3.5. 1-Alkenylcalcium-Komplexe

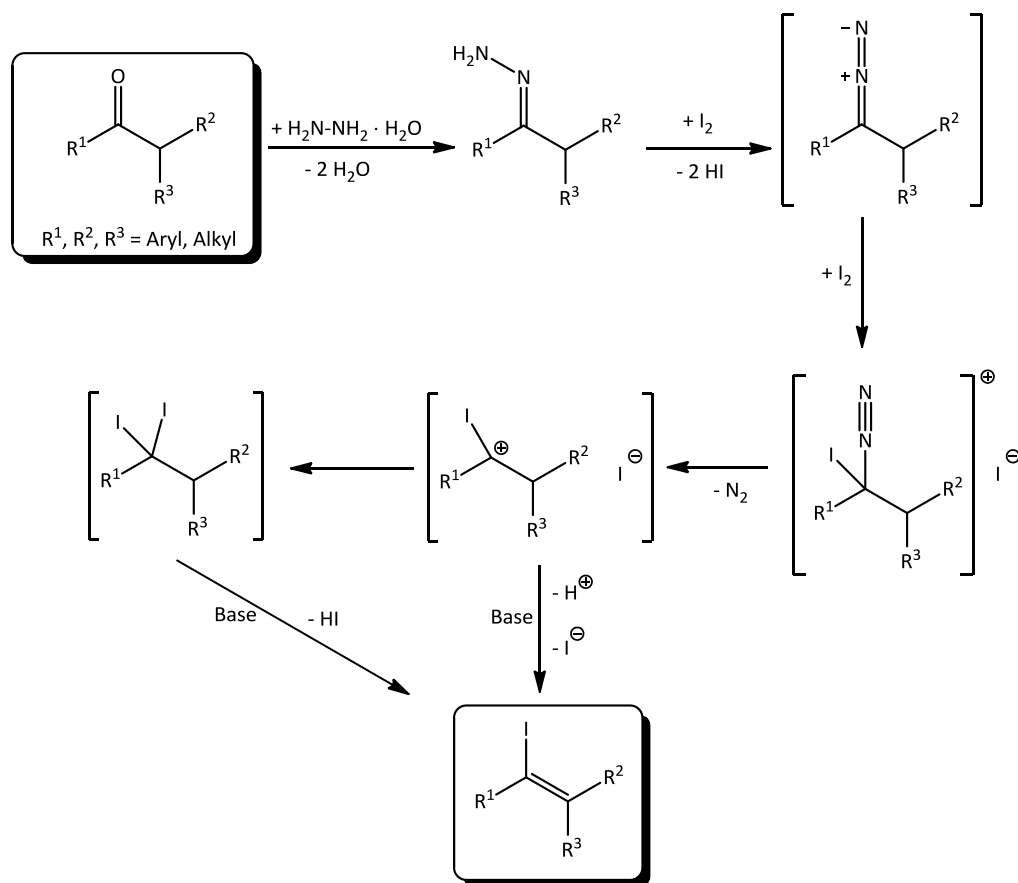
3.5.1. Substratsynthesen zur Darstellung von 1-Iodalkenen

Ausgehend von der Synthese der Arylcalciumhalogenide sollte eine Synthesestrategie zur Darstellung von 1-Alkenylcalcium-Derivaten entwickelt werden. Analog zur Präparation der Arylcalcium-Komplexe sollten dabei 1-Alkenyl-Verbindungen *via* Direktsynthese hergestellt werden. Wie bereits beschrieben konnten bei der Synthese von Arylcalcium-Derivaten, allerdings nur bei der Reaktion von Aryliodiden und -bromiden mit aktiviertem Calcium in THF, gute Umsätze erzielt werden.^[36] Daher wurde zunächst versucht käufliche 1-Bromalkene als Edukte einzusetzen.

In ersten Experimenten wurden dabei 1-Bromstyren und 2-Bromstyren für die Direktsynthese der Calciumorganyle genutzt. Ähnlich wie von den Arylcalcium-Verbindungen bekannt, konnten mit diesen 1-Bromalkenen jedoch nur geringe Umsätze von etwa 30 % erzielt werden. Eine Aktivierung mit Iod, welches zu Beginn der Umsetzung zusätzlich zum Substrat zugesetzt wurde, erbrachte nur eine Steigerung des Umsatzes auf 35 %.^[114] Deshalb wurde entschieden, 1-Iodalkene als Substrate einzusetzen. Da diese Substanzen allerdings photolabil und folglich nicht käuflich sind, mussten entsprechende Edukte zuerst hergestellt werden.

Als Syntheseweg wurde eine Variante der *Shapiro*-Reaktion gewählt, wie sie von *Barton et al.* 1988 beschrieben wurde.^[115] Hierbei wurde durch Umsetzung eines Ketons mit Hydrazin ein Hydrazon gebildet, welches anschließend durch Oxidation in ein Diazoniumsalz umgewandelt wird. Zuletzt erhält man durch Abspaltung von Stickstoff und Deprotonierung ein Alken. Durch den Einsatz von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin als starke Base zur Deprotonierung und Iod als Oxidationsmittel wurde in diesem Fall direkt ein in 1-Position iodiertes Alken erhalten. Ein möglicher kovalenter Reaktionsmechanismus, wie er bereits in der Literatur diskutiert wurde,^[115] ist in Schema 34 gezeigt, wobei zu dieser Reaktion auch mechanistische Studien durchgeführt worden sind.^[116]

Auf diesem Weg konnten die literaturbekannten Verbindungen 1-Iodcyclohexen,^[115] und 7-Methoxy-4-iod-1,2-dihydronaphthalen^[115] in moderaten Ausbeuten synthetisiert werden. 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen sowie 2-Iod-1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-en wurden nach einer optimierten Synthesevorschrift in Analogie dargestellt, siehe im Experimentellen Teil.



Schema 34. Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von 1-Iodalkenen mittels Oxidation von Hydrazonen.

Problematisch an dem dargestellten Reaktionsweg ist vor allem die Bildung stöchiometrischer Mengen des 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumiodides (**23**). Dies ist in den verwendeten Lösungsmitteln Diethylether und Toluol nur schlecht löslich und bildet entweder eine ölige Phase während der Reaktion oder fällt sofort als kristalliner Feststoff aus. Daher lassen sich die Lösungen/ Suspensionen nur schlecht rühren.

Nach beendeter Reaktion ist eine Reinigung von Verbindung **23** nur mit viel Aufwand möglich, da erst nach mehrmaliger Umkristallisation von **23** aus Chloroform ein farbloses kristallines Produkt erhalten werden konnte. Die entstandenen Kristalle waren danach jedoch für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet. Abbildung 44 zeigt die Molekülstruktur von **23**. Das zentrale Kohlenstoffatom C1 besitzt dabei eine annähernd ideale trigonal planare Umgebung, was auch für ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom zu erwarten ist. Dabei ist jede C1-N Bindung etwa 134 pm lang. Die Stickstoffatome ihrerseits sind ebenfalls fast ideal trigonal planar von Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatomen umgeben. Auffällig ist, dass im Gegensatz zum korrespondierenden 1,1,3,3-Tetramethyl-

guanidiniumchlorid^[117] kein Dimer gebildet wird, bei dem intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Halogenidion und den Protonen der NH₂-Gruppe auftreten.

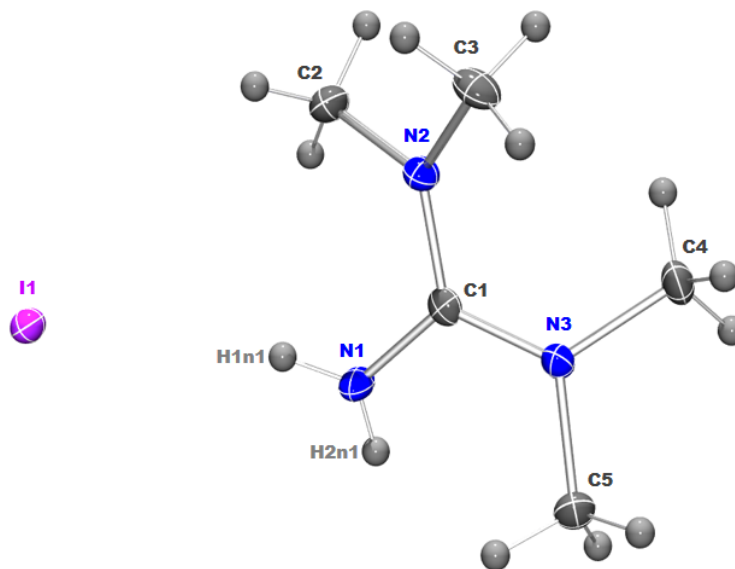
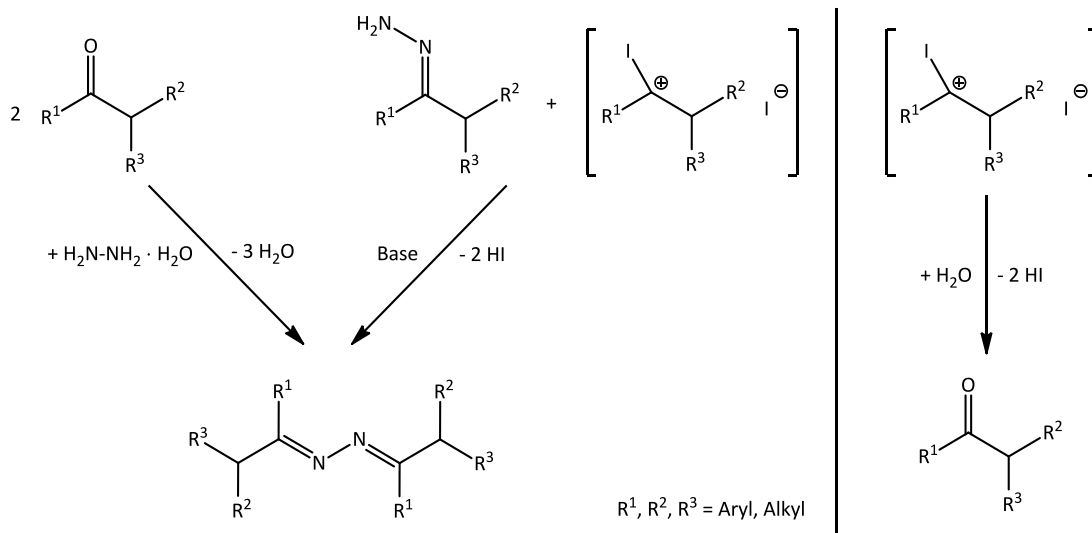


Abbildung 44. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumiodid (**23**). Ausgewählte Bindungslängen (pm): C1-N1 133,3(2); C1-N2 134,0(2); C1-N3 134,1(2); N1-H1(N1) 84(2), N1-H2(N1) 79(2). Winkel (°): N1-C1-N2 119,65(15); N1-C1-N3 119,81(15); N2-C1-N3 120,53(14); C1-N1-H1(N1) 119,1(16); C1-N1-H2(N1) 120,3(15); H1(N1)-N1-H2(N1) 121(2).

Durch die anfallenden Nebenprodukte, neben Verbindung **23** auch Stickstoff, ist die Atomökonomie der Reaktion extrem schlecht.

Ein weiteres Problem ist die Bildung von Azinen während der Hydrazonsynthese durch die Reaktion des intermediär gebildeten Carbokations mit noch nicht umgesetztem Hydrazon, siehe Schema 35, sowie die Bildung des Ketons durch Hydrolyse des Carbokations. Aus den so entstandenen Azinen bzw. dem Keton kann kein Iodalken mehr gebildet werden und diese Nebenprodukte müssen nach der Synthese mittels Säulenchromatographie zum Teil sehr aufwendig abgetrennt werden. Nach der Hydrazonsynthese konnten so auch einige wenige Kristalle des 1,2-Bis(6-methoxy-1,2-dihydronaphthalen-1-yl)diazins (**24**) erhalten werden, welche direkt aus Chloroform kristallisierten. Die Molekülstruktur von Verbindung **24** ist in Abbildung 45 dargestellt.



Schema 35. Nebenreaktionen während der Synthese von 1-Iodalkenen; links: Azinbildung, rechts: Ketonbildung.

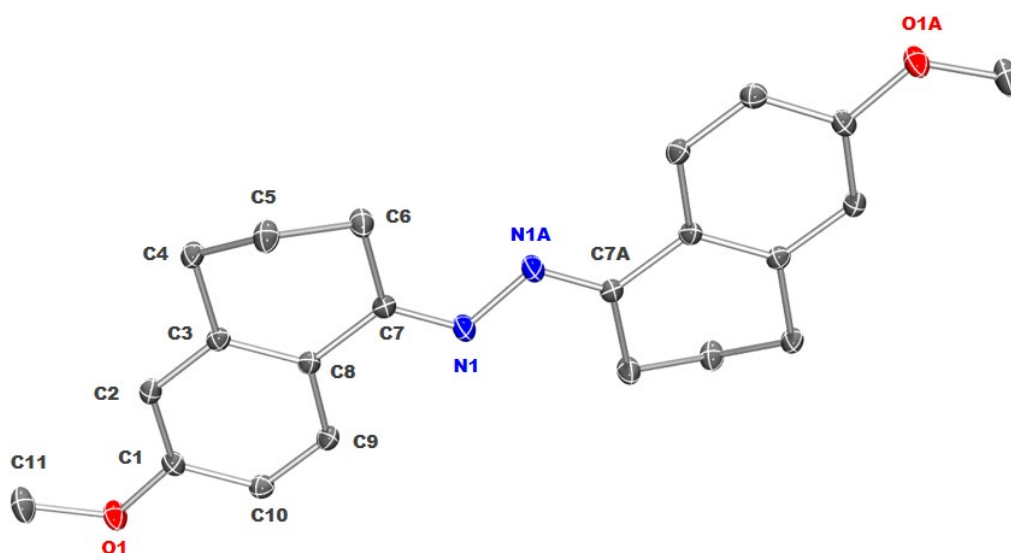
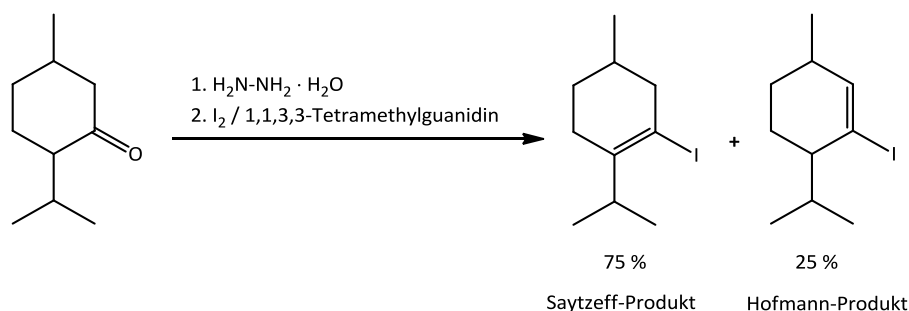


Abbildung 45. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,2-Bis(6-methoxy-1,2-dihydronaphthalen-1-yl)diazin (**24**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+3, -y, -z+1)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): N1-N1A 140,33(15); N1-C7 129,07(15); C7-C6 151,11(14); C6-C5 152,59(15); C5-C4 152,24(15); C4-C3 150,93(14); C3-C8 139,91(15); C8-C7 147,89(15); C1-O1 136,88(13); C11-O1 143,10(14). Winkel ($^{\circ}$): C7-N1-N1A 113,25(12); C8-C7-N1 116,84(10); C6-C7-N1 124,82(10); C6-C7-C8 118,28(9); C5-C6-C7 112,46(9); C4-C5-C6 110,42(9); C3-C4-C5 111,35(9); C8-C3-C4 120,59(10); C7-C8-C3 121,00(10).

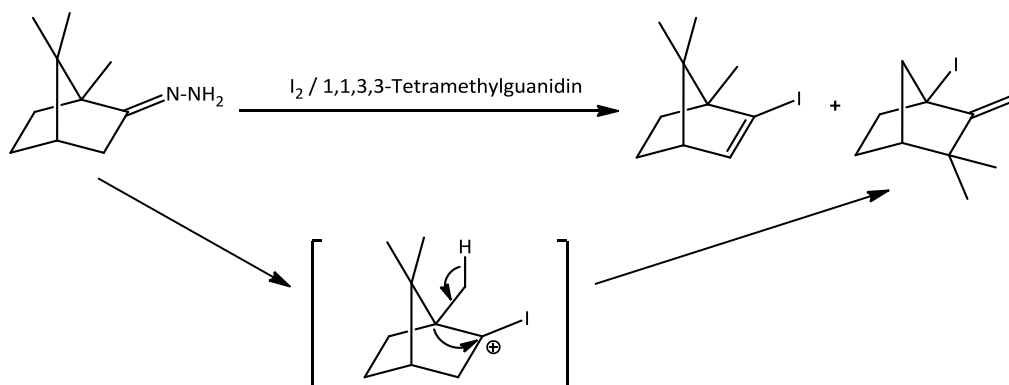
Die Länge der N-N-Bindung in **24** entspricht dabei mit 140,33 pm dem erwarteten Wert für den Abstand zweier trigonal planar umgebener Stickstoffatome von 140,1 pm.^[93] Weiterhin ist deutlich erkennbar, dass die Abstände C3-C4, C4-C5, C5-C6 und C6-C7 mit Werten von 150,93 pm bis 152,59 pm typische Bindungslängen für Einfachbindungen aufweisen.^[93] Die Winkel zwischen den genannten Kohlenstoffatomen entsprechen mit Werten zwischen 110,42 ° und 112,46 ° erwartungsgemäß Bindungswinkeln zwischen sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen (Tetraederwinkel: 109,5 °). Alle anderen C-C-Bindungslängen und -winkel entsprechen denen von sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen, was zu einer Bindungsverkürzung (z.B. Bindungslänge C3-C8: 129,91 pm) und einer Aufweitung des Bindungswinkels führt (z.B. Bindungswinkel C6-C7-C8: 118,28 °). Eine zusätzliche Herausforderung bei der Synthese unsymmetrischer Iodalkene ergibt sich durch die verschiedenen Möglichkeiten zur Eliminierung von Iodwasserstoff, so kann nicht nur das thermodynamisch stabilere *Saytzeff*-Produkt, sondern auch das kinetisch bevorzugte *Hofmann*-Produkt gebildet werden. Daher konnte bei der Darstellung von 2-Iod-1-*isopropyl*-4-methylcyclohex-1-en ausgehend von Menthon kein einheitliches Produkt erhalten werden, siehe Schema 36. Das entstandene Isomerengemisch konnte leider nicht säulenchromatographisch getrennt werden, sodass dieses Substrat nicht für weitere Umsetzungen verwendet werden konnte.



Schema 36. Bildung von *Saytzeff*- und *Hofmann*-Produkt bei der Synthese von 2-Iod-1-*isopropyl*-4-methylcyclohex-1-en aus Menthon.

Ein Produktgemisch wurde ebenfalls bei der Synthese von 2-Iodbornen erhalten, wobei in diesem Fall zusätzlich 1-Iodcamphen durch eine *Wagner-Meerwein*-Umlagerung entsprechend Schema 37 gebildet wurde.^[115] In diesem Fall gelang die Reinigung durch wiederholte Säulenchromatographie mit reinem *n*-Heptan als

mobile Phase und Silicagel 60 als stationäre Phase,^[118] sodass reines 2-Iodbornen als Substrat für die Umsetzung mit aktiviertem Calcium verwendet werden konnte.



Schema 37. Bildung von 1-Iodcamphen durch Wagner-Meerwein-Umlagerung bei der Synthese von 2-Iodbornen aus Campher.

Die Synthese weiterer Derivate wie 1-Iodstyren oder 3-Iod-1,2-dihydronaphthalen gelang über diese Methode nicht, da hier, durch die Verwendung von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin als sehr starke organische Base eine weitere Eliminierung von Iodwasserstoff aus den gebildeten Iodalkenen stattfand und so Phenylacetylen bzw. Naphthalen erhalten wurden.

Daher musste 1-Iodstyren durch Addition von trockenem Iodwasserstoff an Phenylacetylen synthetisiert werden. Der Iodwasserstoff wurde durch Hydrolyse von frisch hergestelltem Phosphortriiodid mit sauerstofffreiem Wasser dargestellt. Das so erhaltene 1-Iodstyren musste zuletzt noch säulenchromatographisch gereinigt werden, um nicht umgesetztes Phenylacetylen abzutrennen.

3.5.2. Synthese und Charakterisierung von benzanellierten 1-Alkenylcalciumiodiden

Nachdem die ersten Versuche zur Synthese von Alkenylcalciumiodiden, ausgehend von käuflichem 2-Bromstyren bzw. 1-Bromstyrenen, nicht zum gewünschten Erfolg führten, wurden nur noch Iodalkene mit aktiviertem Calcium umgesetzt. Einige der nachfolgend aufgeführten Ergebnisse wurden dabei bereits in Zusammenarbeit mit *Langer* veröffentlicht.^[114]

Zunächst wurde 1-Iodstyren mit Calcium umgesetzt. Hierbei konnte im Vergleich zur anfänglichen Synthese mit 1-Bromstyren eine deutliche Steigerung des Umsatzes von

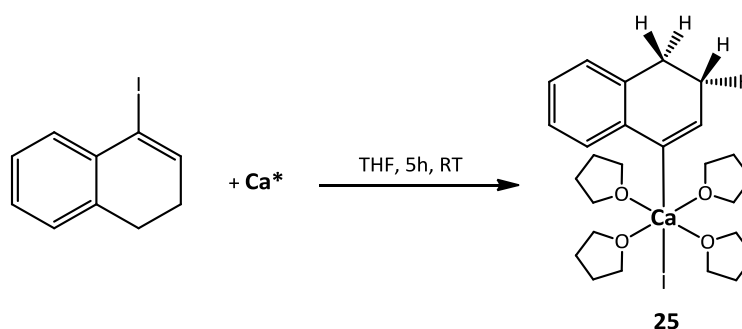
35 % auf 57 % erzielt werden. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung führte jedoch auch in diesem Fall zu keiner festen und einheitlichen Organocalcium-Verbindung, sondern lediglich zu einem öligen Rückstand. Hauptursache für die Bildung dieses öligen Rückstandes ist wahrscheinlich die als Nebenreaktion ablaufende Polymerisation bzw. Oligomerisation von 1-Iodstyren. Diese kann durch das bei der Synthese gebildete Organocalcium-Derivat initiiert werden. *Harder* sowie *Okuda* und Mitarbeiter zeigten bereits am Beispiel von Benzyl-^[81] und Allylcalcium-Komplexen,^[82] dass Organocalcium-Verbindungen als effektive Initiatoren bei der Polymerisation von Styren fungieren können. Ebenso ist vorstellbar, dass das photolabile 1-Iodstyren bereits durch Einwirkung von Licht zum Teil polymerisieren könnte (Photoinitiation der Polymerisation).

Um eine Polymerisation als Nebenreaktion zu unterbinden, wurde daher als Nächstes 1-Iodcyclohexen als Substrat gewählt, bei dem die Olefineinheit in einen 6-gliedrigen Ring eingebunden ist. Weiterhin wurde durch die Ringstruktur des Cyclohexens die konformelle Freiheit des Systems eingeschränkt, was zu einer besseren Anordnung der Moleküle im Festkörper und damit zur besseren Kristallisation der resultierenden Organocalcium-Verbindung führen sollte. Für die durchgeführte Reaktion von aktiviertem Calcium mit 1-Iodcyclohexen in THF konnte dabei ein Umsatz von 70 % erzielt werden. Die weitere Aufarbeitung dieser Reaktionslösung führte allerdings wieder zu einem öligen Rückstand, der sich auch mit *n*-Heptan nicht fällen ließ. Daher wurden die in Lösung befindlichen Organocalcium-Verbindungen für weitere Untersuchungen mit CO₂ gequenchet und die nach hydrolytischer Aufarbeitung erhaltenen Carbonsäuren analysiert. Mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte dabei nachgewiesen werden, dass das Produktgemisch auch 1-Cyclohexen-1-carbonsäure enthält. Im ¹H-NMR-Spektrum ist dabei besonders die Resonanz bei 7,10 ppm charakteristisch für das olefinische Wasserstoffatom.^[119] Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum konnten die charakteristischen Signale des Carboxyl-Kohlenstoffatoms bei 176,4 ppm und der Olefin-Kohlenstoffatome bei 142,7 ppm und 129,6 ppm identifiziert werden. Die Bildung dieser Carbonsäure ist dabei ein starkes Indiz dafür, dass die zugehörige 1-Alkenylcalcium-Verbindung in Lösung entstanden sein muss. Ein direkter Nachweis einer solchen Spezies gelang jedoch nicht.

Ausgehend von den gesammelten Erfahrungen mit 1-Iodstyren und 1-Iodcyclohexen sowie den Erkenntnissen aus der Arylcalcium-Chemie, speziell der Naphthylcalcium-

Derivate, wurde daher 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen als geeignetes Substrat für weitere Untersuchungen ausgewählt. Ausschlaggebend dafür war, dass dieses Substrat im Vergleich zum 1-Iodcyclohexen einen zusätzlichen anellierten Phenylring besitzt. Die carbanionische Ladung des 1,2-Dihydronaphth-4-yl-Liganden innerhalb des Calcium-Komplexes kann somit partiell verteilt werden, was zu einer Stabilisierung des Systems führen sollte. Ein weiterer Grund für die Verwendung dieses Substrates war, dass der Organocalcium-Komplex aufgrund der größeren Molmasse im Vergleich zum Cyclohexenyl-Derivat und von Stapel- und Packungseffekten besser kristallisieren könnte.

Die Umsetzung von 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen mit aktiviertem Calcium in THF führte zu einer tiefblauen Reaktionslösung. Nachdem diese filtriert und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wurde, gelang die Kristallisation von $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**25**), siehe Schema 38. Die beobachtete blaue Farbe kommt dabei, wie auch bereits für die Arylcalcium-Verbindungen beschrieben, wahrscheinlich durch radikalische Nebenprodukte zustande, welche in geringen Mengen während der Reaktion gebildet werden. Auch durch Reaktion des gebildeten Calcium-Komplexes mit noch vorhandenem 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen könnten farbige Nebenprodukte gebildet werden.^[114] So wurde auch von *Yus*^[120] sowie *Stucky*^[121] und Mitarbeitern berichtet, dass intensiv blau-violett gefärbte Lösungen bei der Reaktion von *n*-Butyllithium mit 1,4-Dihydronaphthalen erhalten wurden. Die Farbe wurde hierbei auf die Anwesenheit von Naphthalendianionen, welche in Lösung nachgewiesen werden konnten, zurückgeführt. Die Bildung von Naphthalen kann auch bei der Synthese der vorliegenden Organocalcium-Verbindung beobachtet werden.



Schema 38. Synthese von $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$.

Die Molekülstruktur von **25** ist in Abbildung 46 dargestellt. Dabei befindet sich das Calciumatom, in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. Die beiden

anionischen Liganden sind *trans*-ständig angeordnet und 4 thf-Liganden sättigen die Koordinationssphäre ab. Die Ca1-C4 Bindungslänge beträgt 253,0(4) pm und die Ca1-I1 Bindungslänge 318,63(8) pm. Diese Bindungslängen entsprechen dabei typischen Ca-C und Ca-I Bindungslängen in den verwandten α - und β -Naphthylcalciumiodiden. So weisen $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$, $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ und $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thp})_4]$ Ca-C Bindungslängen von 255,2(6) pm,^[50] 252,8(5) pm^[59] und 253,4(6) pm^[61] auf. Die Ca-O Bindungslängen des Komplexes liegen im Bereich von 236,9(3) pm bis 241,5(3) pm, wobei auch diese Abstände denen der Naphthylcalcium-Verbindungen entsprechen.

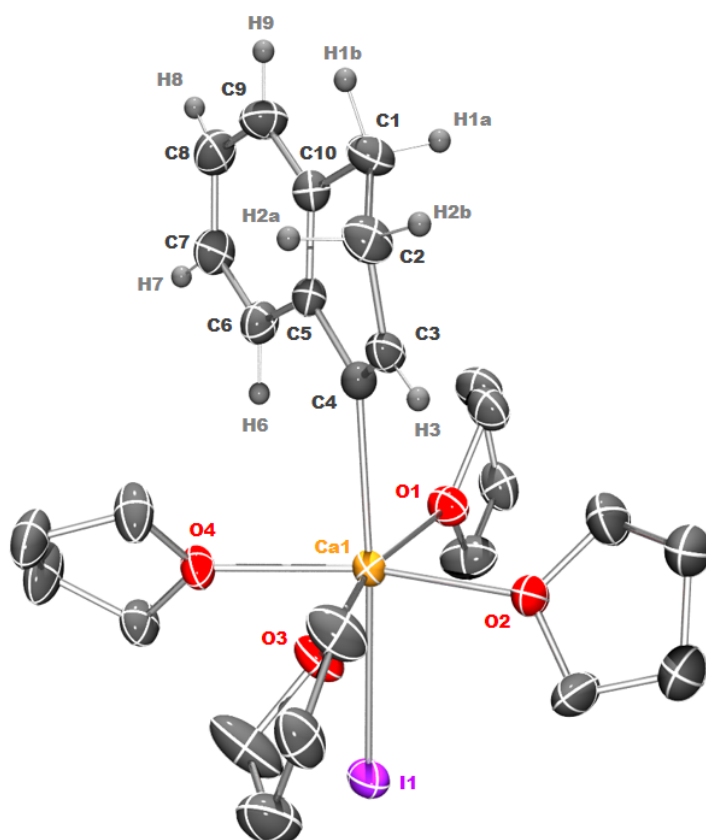


Abbildung 46. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**25**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, die H-Atome der THF-Moleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die H-Atome des 1,2-Dihydronaphthylrestes wurden mit willkürlichem Radius abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C4 253,0(4); Ca1-O1 241,5(3); Ca1-O2 236,9(3); Ca1-O3 239,4(3); Ca1-O4 239,8(3); Ca1-I1 318,63(8); C3-C4 131,7(6); C4-C5 149,8(5); C2-C3 153,0(6); C1-C2 151,1(6); C1-C10 151,2(6). Winkel (°): C4-Ca1-I1 170,53(9); C3-C4-C5 114,2(3).

Schaut man sich den Alkenylsubstituent an, ist besonders auffallend, dass der Calciumsubstituent an C4 zu einer geringfügigen Verkürzung der C3-C4 Bindung der Olefineinheit auf 131,7(6) pm führt. Andere Olefine mit konjugiertem Arylsubstituent weisen sonst typischerweise eine Bindungslänge von 134,0 pm auf.^[93] Die benachbarten Bindungen zwischen C4-C10 und C2-C3 sind dagegen mit 149,8(5) pm bzw. 153,0(6) pm etwas länger als erwartet, denn charakteristische Bindungslängen für C(sp²_{aryl})-C(sp²) Einfachbindungen liegen bei 147,0 pm sowie bei 151,1 pm für C(sp²)-C(sp³) Einfachbindungen.^[93] Die Bindungslängen von C1-C2 und C1-C10 entsprechen dagegen mit 151,1(6) pm sowie 151,2(6) pm den üblichen Werten. Die gefundenen Bindungslängen, besonders die der C2-C3 sowie der C3-C4 Bindung, rechtfertigen dabei die Beschreibung von [Ca(1,2-dihydronaph)(I)(thf)₄] (**25**) als 1-Alkenylcalcium-Komplex. Diese Darstellung wird bei Betrachtung der NMR-Spektren noch weiter untermauert, siehe Abbildung 47.^[114]

Das Signal für das olefinische Wasserstoffatom ist im ¹H-NMR-Spektrum bei 6,26 ppm zu sehen und weist eine signifikante Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Signalen der aromatischen Wasserstoffatome auf. Die zwei Methylengruppierungen können den Resonanzen bei 1,84 ppm und 2,46 ppm zugeordnet werden. Diese Signallage ist dabei charakteristisch für aliphatische Wasserstoffatome.^[94] Das Integralverhältnis zwischen dem Signal des olefinischen Wasserstoffatoms und einem der THF-Signale von 1:16 beweist weiterhin, dass der Komplex nach der Trocknung nur die 4 koordinierten thf-Liganden enthält. Die anderen Signale im ¹H-NMR-Spektrum können 1,2-Dihydronaphthalen und Naphthalen zugeordnet werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Organocalcium-Komplexes entstand das 1,2-Dihydronaphthalen wahrscheinlich während der Probenpräparation durch an der Wandung des NMR-Röhrchens anhaftende Feuchtigkeitsspuren. Das Naphthalen dagegen bildet sich, wie bereits beschrieben, wahrscheinlich durch die Reaktion von **25** mit 4-Iod-1,2-Dihydronaphthalen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der Methylenkohlenstoffatome bei 25,4 ppm und 31,3 ppm, diese Lagen sind dabei typisch für aliphatische Kohlenstoffatome. Die Metallierung des Kohlenstoffatoms C4 hingegen führte zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung des zugehörigen Signals für das Kohlenstoffatom C4 auf 185,4 ppm. Ähnlich große Verschiebungen konnten aber auch schon früher für metallierte Kohlenstoffatome in Arylcalciumiodiden beobachtet werden.^[36] Dagegen zeigt die Resonanz des zweiten olefinischen

Kohlenstoffatome C3, dessen Signal bei 133,3 ppm liegt, keinen Shift und liegt wie die anderen aromatischen Kohlenstoffatome in dem erwarteten Bereich von 120 ppm bis 150 ppm.^[94]

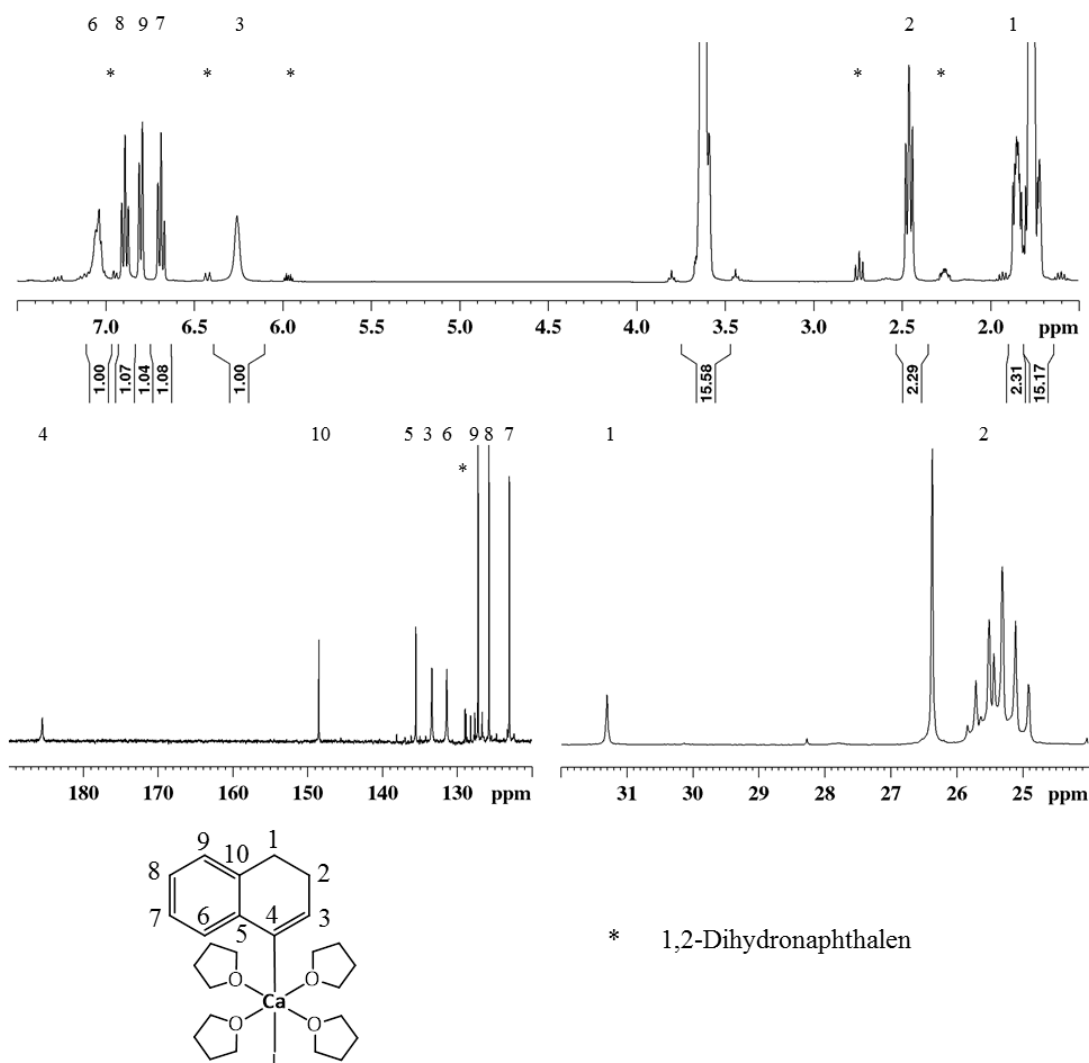


Abbildung 47. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von **25**, gemessen bei 400 MHz bzw. 100,6 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 22 °C. Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Unten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Zum Vergleich wurde auch die entsprechende *Grignard*-Verbindung hergestellt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Magnesiumiodid-thf-Adduktes in THF ist eine Synthese in diesem Lösungsmittel nicht möglich, da dies zur Verschiebung des *Schlenk*-Gleichgewichtes führt. Somit ist eine Isolation des heteroleptischen 1-Alkenylmagnesiumiodides nicht möglich, wenn in THF gearbeitet wird. Aus diesem Grund wurde die Synthese in Diethylether durchgeführt.

Beim Umsatz von Magnesiumspänen mit 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen in Diethylether konnte jedoch kein einheitliches Produkt erhalten werden. Es bildete

sich nur ein öliger Rückstand, welcher erst nach einer Woche bei -40 °C langsam, aber nicht vollständig kristallisierte. Die wenigen Kristalle waren allerdings geeignet, um eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse durchzuführen. Das erhaltene Strukturmotiv von $[\text{Mg}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**26**) ist in Abbildung 48 dargestellt. Das Molekül weist sowohl eine Fehlordnung der Etherliganden als auch des 1,2-Dihydronaphth-4-yl-Restes auf. Diese Fehlordnung tritt bei beiden symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle auf und konnte nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Weitere Kristallisationsversuche und die Fällung der Organomagnesium-Verbindung mit *n*-Heptan hatten keinen Erfolg. Es gelang ebenfalls nicht die Kristalle abzufiltrieren und mit *n*-Heptan zu waschen, da sich die Kristalle während der Filtration wieder in dem öligen Rückstand lösten. Daher wurde der Rückstand mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum sind dabei alle ungewöhnlich breit, was auf verschiedene oder stark fluktuierende Spezies in Lösung hindeutet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten außerdem zwei breite Signale für *ipso*-Kohlenstoffatome am Magnesium bei 161,7 ppm und 168,1 ppm beobachtet werden. Diese Beobachtungen bekräftigen die Annahme, dass neben der kristallisierten Verbindung **26** auch noch andere Organomagnesium-Spezies in Lösung vorliegen, was auch die schlechte Kristallisation erklären könnte.

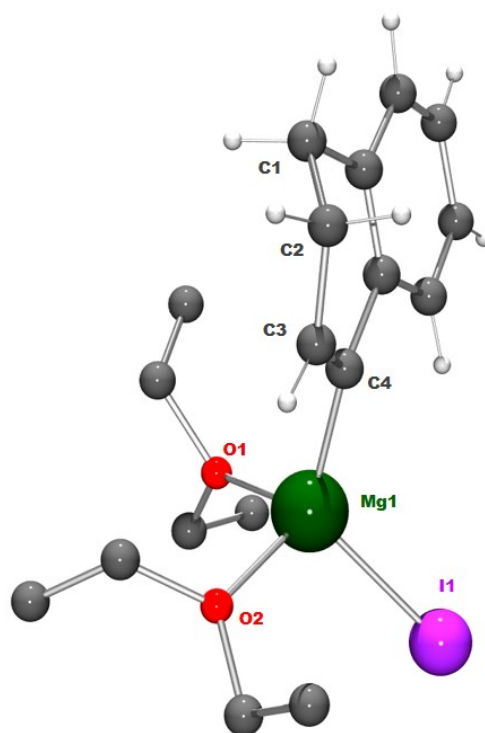
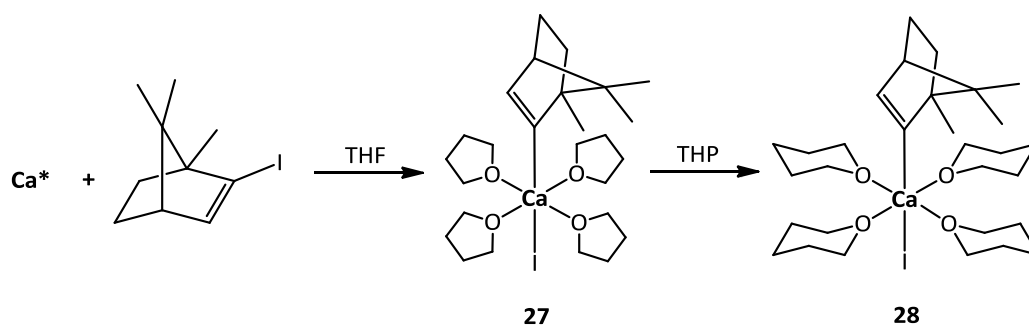


Abbildung 48. Strukturmotiv von $[\text{Mg}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**26**).

3.5.3. Synthese und Charakterisierung von 1-Alkenylcalcium-Komplexen mit isolierter Doppelbindung

Nach der erfolgreichen Synthese des benzanellierten 1-Alkenylcalcium-Derivates **25**, sollte im nächsten Schritt ein 1-Alkenylcalcium-Komplex hergestellt werden, der eine isolierte Doppelbindung enthält. Ausgehend von dem Quenchingexperiment nach dem Umsatz von aktiviertem Calcium mit 1-Iodcyclohexen (Abschnitt 3.5.2.) und den Erfahrungen mit Verbindung **25** schienen cyclische und bicyclische Substrate mit relativ starrem Kohlenstoffgrundgerüst für die Synthese von 1-Alkenylcalcium-Verbindungen besonders geeignet zu sein. Dabei sollte eigentlich 2-Iod-1-*isopropyl*-4-methylcyclohex-1-en eingesetzt werden. Da dieses Substrat, wie bereits beschrieben, nicht in der gewünschten Reinheit dargestellt werden konnte, wurde 2-Iodbornen als Substrat gewählt.

Analog zu den vorangegangenen Synthesen wurde 2-Iodbornen mit aktiviertem Calcium in THF bei Raumtemperatur 5 Stunden geschüttelt, Schema 39.



Schema 39. Synthese von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**26**) und $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thp})_4]$ (**27**).

Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich nach der Umsetzung in diesem Fall kaum, sodass nach der Filtration der Suspension eine hellgelbe Lösung erhalten wurde. Der ermittelte Umsatz von 78 % ist geringfügig höher als bei **25**. Der entsprechende Organocalcium-Komplex kristallisierte nach Einengen des Filtrates direkt aus der Mutterlauge bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Das Strukturmotiv von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**27**) ist in Abbildung 49 dargestellt. Die Struktur weist hierbei eine Fehlordnung der thf-Liganden auf und es findet ein Modifikationswechsel beim Abkühlen der Kristalle von Raumtemperatur auf $-140\text{ }^\circ\text{C}$ (Messstemperatur während der Röntgenbeugung) statt. Dieser Modifikationswechsel trat auch bei der Wiederholung der Röntgeneinkristallstrukturanalyse bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Somit konnte nur ein Strukturmotiv erhalten werden und eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist nicht

möglich. Es ist aber ersichtlich, dass es sich um einen verzerrt oktaedrischen Komplex mit dem Calciumatom im Zentrum handelt, bei dem die anionischen Liganden *trans*-ständig angeordnet sind.

Um eine bessere Struktur zu erhalten und die Fehlordnung der Solvensliganden zu vermeiden, wurde ein Ligandenaustausch vorgenommen, bei dem die THF-Moleküle gegen THP-Moleküle ersetzt wurden, Schema 39. Durch Umkristallisation von **27** aus THP konnte $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thp})_4]$ (**28**) dargestellt werden.

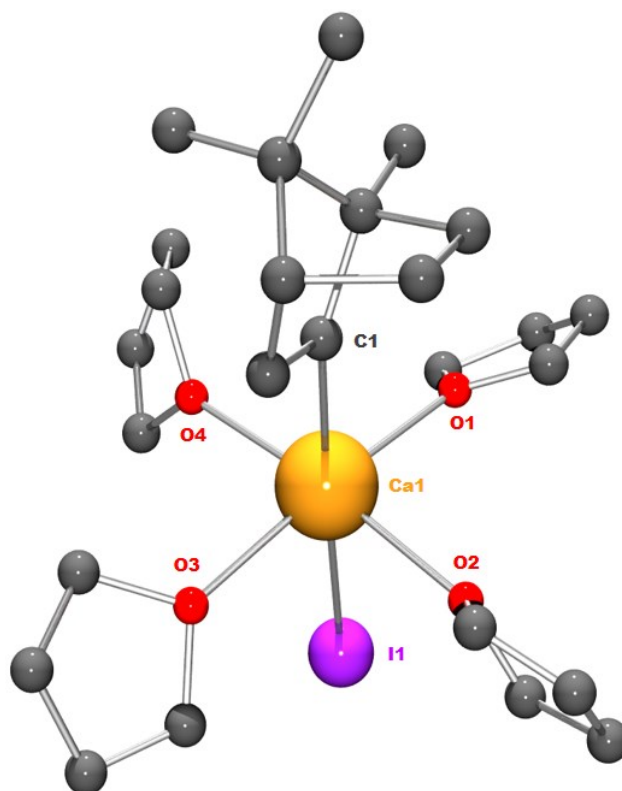


Abbildung 49. Strukturmotiv von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**27**).

Die Molekülstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 50 gezeigt. Gegenüber **27** sind nur die 4 Solvensliganden ausgetauscht worden. Die Ca1-I1 Bindungslänge beträgt 321,97(12) pm und die Ca1-C1 Bindungslänge 251,2(6) pm. Diese Werte liegen somit wieder im erwarteten Bereich verglichen mit **25** und Arylcalcium-Verbindungen.^[36] Die Ca-O Bindungslängen des Komplexes liegen im Bereich von 240,4(4) pm bis 243,0(4) pm und entsprechen ebenfalls den Werten von **25** bzw. von Arylcalcium-Derivaten.^[36] Aufgrund der annähernd kugelförmigen Gestalt des Bornen-2-yl-Restes gibt es innerhalb des Kristalls keine bevorzugte Position/ Ausrichtung dieses Liganden. Infolge dessen ist auch bei -140 °C der

Bornen-2-yl-Rest fehlgeordnet. Besonders auffällig sind die großen thermischen Ellipsoide dieser Gruppe. Bei Betrachtung der Bindungslängen innerhalb des Bornen-2-yl-Substituents sieht man daher, dass die C1-C2 Bindung der Olefineinheit mit 144,1(12) pm zu lang ist im Vergleich zu Cyclohexen als cyclisches Olefin, welches eine Bindungslänge von 133,6 pm zwischen den beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweist.^[93] Da allerdings sowohl bei **27** als auch bei **28** das Kohlenstoffatom C1 trigonal planar umgeben ist, kann geschlussfolgert werden, dass diese Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind und in beiden Fällen eine 1-Alkenylcalcium-Verbindung vorliegt. Die Fehlordnung und die thermische Bewegung des Bornen-2-yl-Restes schränken die Diskussion der Strukturdaten jedoch ein.

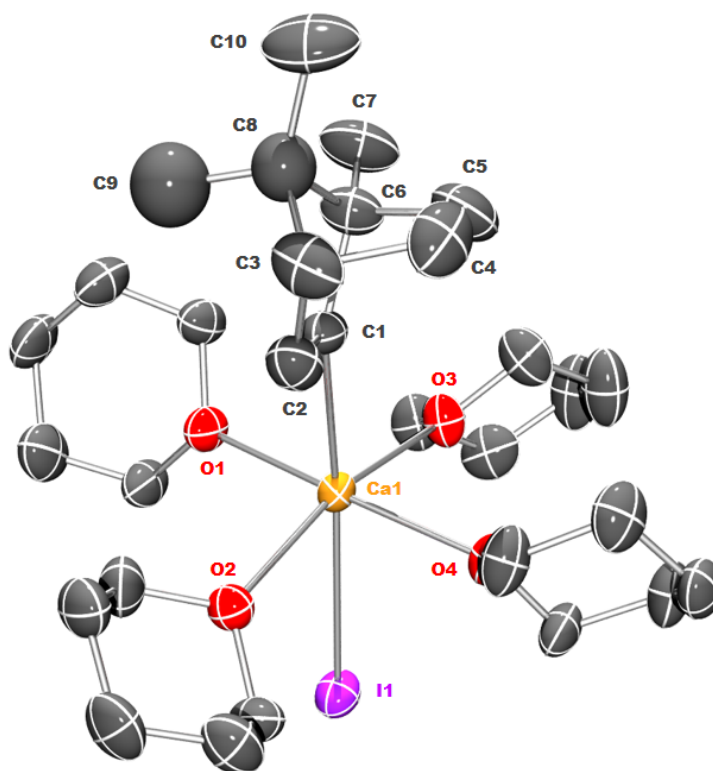


Abbildung 50. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thp})_4]$ (**28**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Isotrop verfeinerte Atome sind als Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1-C1 251,2(6); Ca1-O1 240,4(4); Ca1-O2 240,8(4); Ca1-O3 243,1(4); Ca1-O4 243,0(4); Ca1-I1 321,97(12); C1-C2 144,1(12); C1-C6 151,8(10). Winkel (°): C1-Ca1-I1 173,77(18); C2-C1-C6 99,8(6).

Anhand der NMR-Spektren der beiden Verbindungen konnte außerdem eindeutig bestätigt werden, dass Alkenylcalcium-Derivate vorliegen. In Abbildung 51 sind

stellvertretend die NMR-Spektren von **28** dargestellt. Gut zu erkennen ist im ^1H -NMR-Spektrum von **28** das Singulett des olefinischen Wasserstoffatoms bei 5,76 ppm. Alle anderen Signale liegen wie erwartet im aliphatischen Bereich zwischen 0,50 ppm und 2,00 ppm.

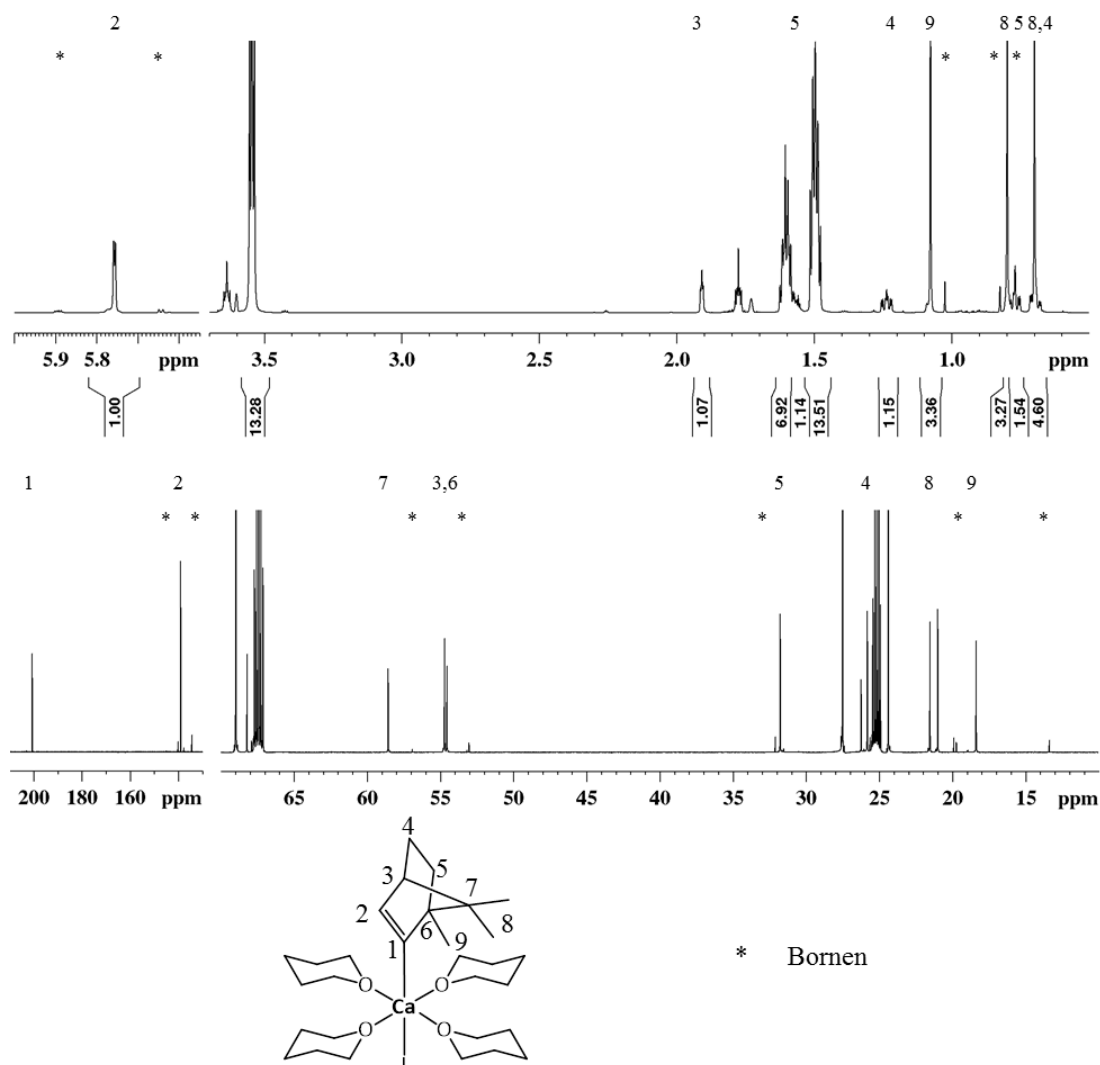


Abbildung 51. NMR-Spektren und Zuordnung der Resonanzen von **28**, gemessen bei 600 MHz bzw. 150,9 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 22 °C. Oben: ^1H -NMR-Spektrum, Unten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Aufgrund der vielen Kopplungen ist die Intensität der Signale des Bornenrings dabei relativ gering. Da alle Wasserstoffatome des Bornenrings diastereotop sind, spalten auch die Signale der Methylengruppen auf, was zu überlappenden Signalen führt. Weiterhin überlappen die Resonanzen teilweise mit denen des THP's. Ausgehend vom Integralverhältnis zwischen dem Signal der OCH_2 -Gruppe des THP's bei 3,55 ppm und dem olefinischen Wasserstoff des Bornenringes bei 5,76 ppm ist zu erkennen, dass der Ligandenaustausch von THF gegen THP nicht vollständig

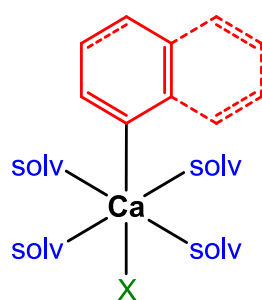
stattfind. Bei vollständigem Austausch wäre ein Verhältnis von 16:1 zu erwarten gewesen, gefunden wurde jedoch nur ein Verhältnis von 13:1. Die Resonanzen bei 1,78 ppm und 3,65 ppm, die THF zugeordnet werden können, sprechen ebenfalls dafür, dass neben Verbindung **28** auch noch Organocalcium-Spezies der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_x(\text{thp})_{4-x}]$ mit $X \leq 1$ auftreten.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome des Bornenringes und der Methylgruppen im Bereich von 18 ppm bis 59 ppm auf. Das Kohlenstoffatom der olefinischen CH-Gruppe zeigt auch wie erwartet eine Resonanz bei 140,0 ppm. Auffällig ist allerdings die große Tieffeldverschiebung des Calcium-gebundenen Kohlenstoffatoms bei 200,5 ppm. Verglichen mit dem benzanellierten Derivat **25** weist **28** hier somit eine um 15 ppm größere Tieffeldverschiebung auf. Daher scheint der zusätzliche anellierte Benzenring für eine größere Abschirmung des Metall-gebundenen Kohlenstoffatoms zu sorgen. Diese Beobachtung entspricht dabei nicht den Erwartungen, denn die bereits bekannten Alkenyllithium-Derivate (1-Cyclohexylidenpentyl)lithium, ((1,1,3,3-Tetramethyl-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden)methyl)lithium und Vinylolithium, die ähnlich gebaut, allerdings dinucleare Verbindungen sind, weisen nur eine chemische Verschiebung des Lithium-gebundenen Kohlenstoffatoms von 173,5 ppm,^[122] 174,2 ppm^[123] bzw. 190,8 ppm^[124] auf. Im Gegensatz dazu beträgt die chemische Verschiebung bei den benzanellierten Verbindungen (Phenyl(1,1,3,3-tetramethyl-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden)methyl)lithium und (1,2-Diphenylhex-1-en-1-yl)lithium 184,1 ppm^[125] bzw. 208,2 ppm.^[111] Es ist also ein genau entgegengesetzter Trend bei den Organolithium-Derivaten erkennbar. Welche sterischen oder elektronischen Einflüsse zu diesem ungewöhnlichen Befund im Fall der Alkenylcalcium-Komplexe führt, konnte anhand der beiden einzigen beschriebenen 1-Alkenylcalcium-Verbindungen nicht geklärt werden. Dazu müssen weitere Derivate synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Anhand der beschriebenen Alkenylcalcium-Derivate wird jedoch deutlich, dass die Synthese solcher Verbindungen mittels Direktsynthese aus Calcium und Iodalkenen, in Analogie zur Synthese der Arylcalcium-Derivate, durchaus möglich ist. Die Reaktivität dieser Verbindungen scheint jedoch so hoch zu sein, dass eine Langzeitstabilität der THF- bzw. THP-Lösungen nur bei sehr niedrigen Temperaturen gegeben ist. Daher müssen unbedingt weitere Derivate synthetisiert werden und deren Reaktivität sollte ermittelt werden.

3.6. Stabilitätsuntersuchungen von Organocalcium-Verbindungen

Nach der erfolgreichen Synthese von Aryl- und Alkenylcalcium-Verbindungen sollte nun die Stabilität dieser Verbindungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht werden. Die Kenntnis der Parameter, welche die Langzeitstabilität von Organocalcium-Komplexen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln beeinflussen, ist dabei unerlässlich für die Anwendung solcher Metallorganyle in der organischen und metallorganischen Synthese sowie für deren kommerziellen Vertrieb. Dabei ist bereits aus der Organolithium-^[64] bzw. Organomagnesium-Chemie^[62] bekannt, dass die Stabilität von Metallorganylen in organischen Lösungsmitteln, aufgrund der hohen Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung und die daraus resultierende hohe Reaktivität, begrenzt ist. Da jedoch bis jetzt keine systematische Untersuchung zur Zersetzungsgeschwindigkeit von Organocalcium-Derivaten durchgeführt wurde, sollten in verschiedenen Studien die Parameter, welche die Stabilität von Organocalcium-Verbindungen maßgeblich beeinflussen, identifiziert werden. Die erzielten Ergebnisse, die bereits veröffentlicht wurden,^[126] sollten auch im Kontext mit früheren Beobachtungen zur Stabilität von *p*-Tolylcalciumiodid,^[61] α -Naphthylcalciumiodid,^[114] 1,2-Dihydronaphth-4-ylcalciumiodid,^[114] Di- α -naphthylcalcium^[103] und dem Phenylcalciumkation^[127] betrachtet werden. Ausgehend von den Erkenntnissen und Studien aus der Organolithium-Chemie ist in Abbildung 52 die allgemeine Struktur von Aryl- bzw. 1-Alkenylcalcium-Komplexen dargestellt und die wichtigsten Einflussparameter sind aufgeführt worden.^[126]



Einflussparameter:

- 1) Temperatur
- 2) Konzentration
- 3) organischer Rest
- 4) koordiniertes Donorlösungsmittel
- 5) Gegenion / anionischer Zweitligand

Abbildung 52. Allgemeine Struktur von Aryl- und Alkenylcalcium-Verbindungen im Hinblick auf Einflussparameter der Solvensspaltung.

Da bisher fast alle Aryl- und Alkenylcalcium-Verbindungen in THF oder THP hergestellt wurden, ist besonders die Stabilität in diesen cyclischen Ethern von Interesse. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Dauer, bis 50 %

der primären Organocalcium-Spezies zersetzt ist (t_{50}), bei allen nachfolgenden Stabilitätsuntersuchungen der Organocalcium-Komplexe herangezogen. Weiterhin wurden alle Organocalcium-Derivate mittels Umkristallisation vor der Verwendung in den Studien gereinigt, um Effekte, die von Verunreinigungen wie Calciumiodid oder Metallpartikeln herrühren, zu minimieren.^[128]

Ausgangspunkt aller Untersuchungen war die Stammverbindung der Arylcalcium-Komplexe $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$. Die Auswertung der Zersetzungsexperimente erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, wobei stets ein interner Standard, zumeist Cyclohexan, als Referenz diente. Das Integral der separierten *o*-CH Gruppen der Phenylringe bzw. der CH Gruppe der Olefineinheit im Verhältnis zum Integral des internen Standards wurde genutzt, um die Abnahme der Konzentration der primären Organocalcium-Spezies zu quantifizieren.

Exemplarisch ist in Abbildung 53 der Start- und Endpunkt eines Zersetzungsexperiments von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Signal der *o*-CH Gruppen des Phenylcalciumiodides bei 7,69 ppm kleiner und das Signal des Benzens bei 7,15 ppm größer wird. Die Probe wurde während der gesamten Messung in einem klimatisierten Raum bei 22 °C (± 1 °C) aufbewahrt.

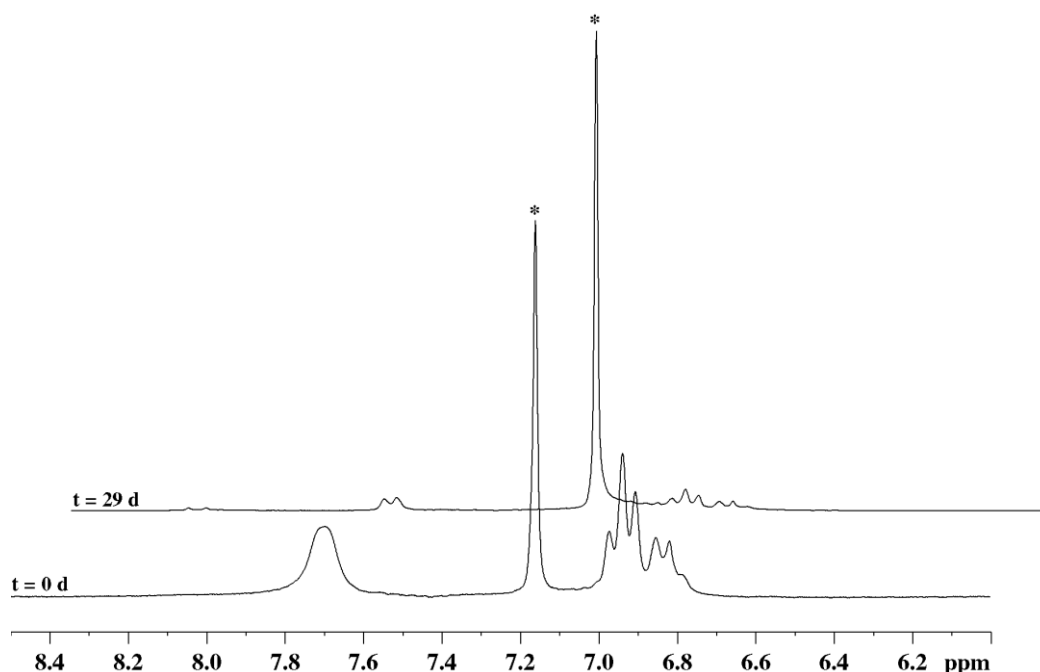


Abbildung 53. Zeitabhängige ^1H -NMR-Spektren (aromatischer Bereich), einer 0,13 M Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C, gemessen bei 400 MHz (* Benzen).

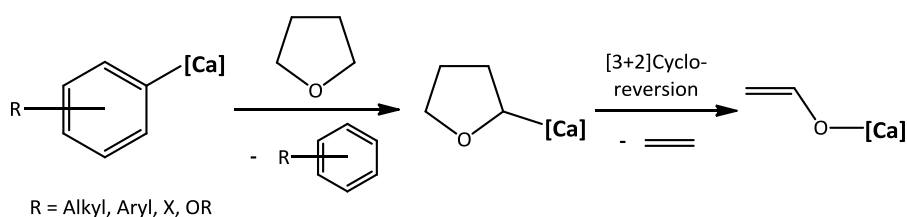
Die Ergebnisse der einzelnen Studien zur Stabilität von Organocalcium-Komplexen in etherischen Lösungsmitteln sind in Tabelle 7 zusammengefasst.^[126]

Tabelle 7. Ergebnisse der NMR-Experimente zur Untersuchung der Stabilität von Verbindungen des Typs $[\text{Ca}(\text{R})(\text{X})(\text{L})_n]$ und verwandten Verbindungen in Lösungen von verschiedenen Ethern.

Nr.	Verbindung ^a	Lösungs- mittel/ [D ₆]Benzen (2:1)	T (°C)	^c (mol/L)	t ₅₀ (d) ^f	Ref.
1	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	THF ^b	22	0,13	8	
2	[Ca(Ph)(I)(thf- <i>d</i> ₈) ₄]	[D ₈]THF ^b	22	0,08	>35 ^g	
3	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	THF ^b	50	0,13	0,2	
4	[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]	THF ^b	-7	0,14	>118 ^h	
5	[Ca(Ph)(Hmds)(thf) ₃]	THF ^b	22	0,12 ⁱ	2,5 ⁱ	
6	[Ca(Naph)(I)(thf) ₄]	THF ^b	22	0,09	42	114
7	[Ca(Naph)(Hmds)(thf) ₃]	THF ^b	22	0,12	5	
8	[Ca(Naph) ₂ (thf) ₄]	THF ^b	22	0,10	2,0	103
9	[Ca(1,2-Dihydronaph (I)(thf) ₄)]	THF ^b	22	0,13	2,5	114
10	[Ca(Ph)(I)(thp) ₄]	THP ^c	22	0,07	23	
11	[Ca(Tol)(I)(thp) ₄]	THP ^d	22	0,09	8	61
12	[Ca(Tol)(I)(thf) ₄]	THF ^d	22	0,09	8	61
13	[Ca(Naph)(I)(Me-thf) ₄]	Me-THF ^b	22	0,09	0,6	
14	[Ca(Ph)(dme) ₃]I	DME ^e	22	0,05	0,3	127
15	[Sr(Ph)(I)(thf) ₅]	[D ₈]THF	22	n.b.	4	91
16	[Ca(Hmds) ₂ (thf) ₂]	THF ^c	22	0,12	n.b. ^j	

^a) Ph Phenyl, Tol 4-Methylphenyl, Naph α -Naphthyl, 1,2-Dihydronaph 1,2-Dihydronaphth-4-yl, Hmds Bis(trimethylsilyl)amido, thf Tetrahydrofuran, thp Tetrahydropyran, Me-thf α -Methyltetrahydrofuran, dme Dimethoxyethan; ^b) interner Standard: Cyclohexan; ^c) interner Standard: *p*-Xylen; ^d) interner Standard: Benzen; ^e) interner Standard: Mesitylen, Lösungsmittelverhältnis 3:1; ^f) Dauer bis 50 % der primären Organocalcium-Spezies zersetzt ist; ^g) 69 % von [Ca(Ph)(I)(thf-*d*₈)₄] ist nach 35 Tagen noch vorhanden; ^h) nicht bestimmt, da diese Verbindung relativ stabil in THF ist; 78 % von [Ca(Ph)(I)(thf)₄] ist nach 118 Tagen noch vorhanden; ⁱ) zwei Organocalcium-Spezies wurden zu Beginn des Experiments detektiert, die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Gesamtkonzentration (Summe der Konzentrationen von beiden Spezies); ^j) keine feststellbare Zersetzung nach 14 Tagen.

Beim ersten Experiment wurde eine 0,13 M Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ in einer Mischung von THF und $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) beobachtet (Tabelle 7, Nr. 1). Die Hälfte des Phenylcalciumiodids war dabei nach $t_{50} = 8 \pm 1$ Tagen zersetzt. Dieser Wert, der als Vergleichswert für die anderen Experimente dient, stimmt auch gut mit dem bereits aus der Literatur bekannten Wert für $[\text{Ca}(\text{Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$ überein. Für dieses dem $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ sehr ähnlichen Derivat wurde ein t_{50} von 8 Tagen gefunden (Tabelle 7, Nr. 12).^[61] Im Gegensatz dazu zersetzt sich die entsprechende Organolithium-Verbindung $[\text{Li}_2(\mu\text{-Tol})(\mu\text{-Br})]$ fast doppelt so schnell.^[61] Bei diesen Experimenten in THF-haltigen Lösungen konnte neben den Zersetzungsprodukten der Organometall-Verbindungen Benzen und Toluol auch die Bildung von Ethen ($\delta_{\text{H}} = 5,4$ ppm) während der Zersetzungsreaktionen beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass zunächst eine α -Deprotonierung gefolgt von einer [3+2]Cycloreversion stattfindet, siehe Schema 40. Dieser Mechanismus, der bei den Zersetzungsreaktionen unter den beschriebenen Bedingungen hauptsächlich abläuft, wurde auch schon in der Literatur diskutiert und ist vor allem in der Organolithium-Chemie gut untersucht.^[64,70]



Schema 40. Möglicher Zersetzungsmechanismus von Organocalcium-Verbindungen in THF

Als Nächstes wurde das Zersetzungsexperiment mit Phenylcalciumiodid in einer Lösung von $[\text{D}_8]$ THF durchgeführt. Die Verwendung von $[\text{D}_8]$ THF als Ligand und Lösungsmittel führte zu einer deutlich längeren t_{50} Zeit, denn nach 35 Tagen waren immer noch 69 % des ursprünglich eingesetzten Phenylcalciumiodids vorhanden (Tabelle 7, Nr. 2). Bei der Verwendung von undeutertem THF lagen dagegen bereits nach 3,9 Tagen nur noch 69 % des Phenylcalciumiodids vor.

Vergleicht man nun $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ mit dem entsprechenden Organostrontium-Derivat $[\text{Sr}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_5]$ stellt man fest, dass $[\text{Sr}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_5]$ unter ähnlichen Bedingungen weniger stabil ist als $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$, denn für $[\text{Sr}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_5]$ wurde eine t_{50} Zeit von nur 4 Tagen ermittelt (Tabelle 7, Nr. 15).^[91] Hierbei wurde der genannte Organostrontium-Komplex mit undeutertem thf als Ligand in $[\text{D}_8]$ THF

gelöst und die Zersetzung wurde wieder mittels NMR verfolgt. Durch den Einsatz von undeutertem thf als Ligand und perdeutertem THF als Lösungsmittel wird sich in Lösung jedoch eine Organostrontium-Spezies der Zusammensetzung $[\text{Sr}(\text{Ph})(\text{I})([\text{D}_8]\text{thf})_{5-x}(\text{thf})_x]$ bilden. Daher lassen sich diese beiden Studien nur bedingt miteinander vergleichen.

Dennoch ist im Fall des Phenylcalciumiodids der Einfluss des primären Isotopeneffekts zu erkennen.^[129] Daher ist wahrscheinlich die Abstraktion eines Protons des THF's der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zersetzungsreaktion von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$.

Auffällig bei dem Zersetzungsexperiment von Phenylcalciumiodid mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ ist auch, dass eine sekundäre Phenylcalcium-Spezies gebildet wird. Die Konzentration dieser Spezies nimmt zwar nur langsam, dafür aber konstant zu und nach etwa 100 Tagen ist die Konzentration dieser zweiten Spezies ungefähr so groß wie die verbliebene Konzentration der primären Phenylcalciumiodid-Spezies. Die Resonanz für die *o*-CH Wasserstoffatome der sekundären Spezies im ^1H -NMR-Spektrum liegt bei 8,60 ppm, einem typischen Bereich für Signale von verbrückende Phenylgruppen zwischen zwei Calciumatomen.^[75] Obwohl ähnliche Spezies gelegentlich als Verunreinigungen/ Nebenprodukte während der Zersetzungsexperimente von Phenylcalciumiodid beobachtet werden konnten, blieb die Gesamtkonzentration dieser Spezies stets sehr klein und änderte sich während der anderen Experimente kaum.

Als Nächstes sollte der Einfluss der Anfangskonzentration des Calciumorganyls auf die Zersetzungsgeschwindigkeit untersucht werden. Aus der Organolithium-Chemie ist dabei bereits bekannt, dass die Halbwertszeiten der entsprechenden Verbindungen in etherischen Lösungsmitteln von der Anfangskonzentration abhängig sein können und eine Stabilisierung bei niedrigen Konzentrationen eintreten kann.^[130] Die Gemeinsamkeiten zwischen Aryllithium- und Arylcalcium-Derivaten, wie die chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum oder die Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung, aufgrund der sehr ähnlichen Elektronegativitäten der Metalle, oder der Mechanismus der Zersetzungsreaktion von cyclischen Ethern (α -Deprotonierung mit anschließender [3+2]Cycloreversion), führten zu der Frage, ob auch im Fall des Phenylcalciumiodids eine Konzentrationsabhängigkeit vorliegen könnte.^[126] Die durchgeführten Studien mit

einer 0,13 M Lösung und einer 0,03 M Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ergaben dabei allerdings keinen signifikanten Unterschied der t_{50} Zeiten, siehe Abbildung 54.

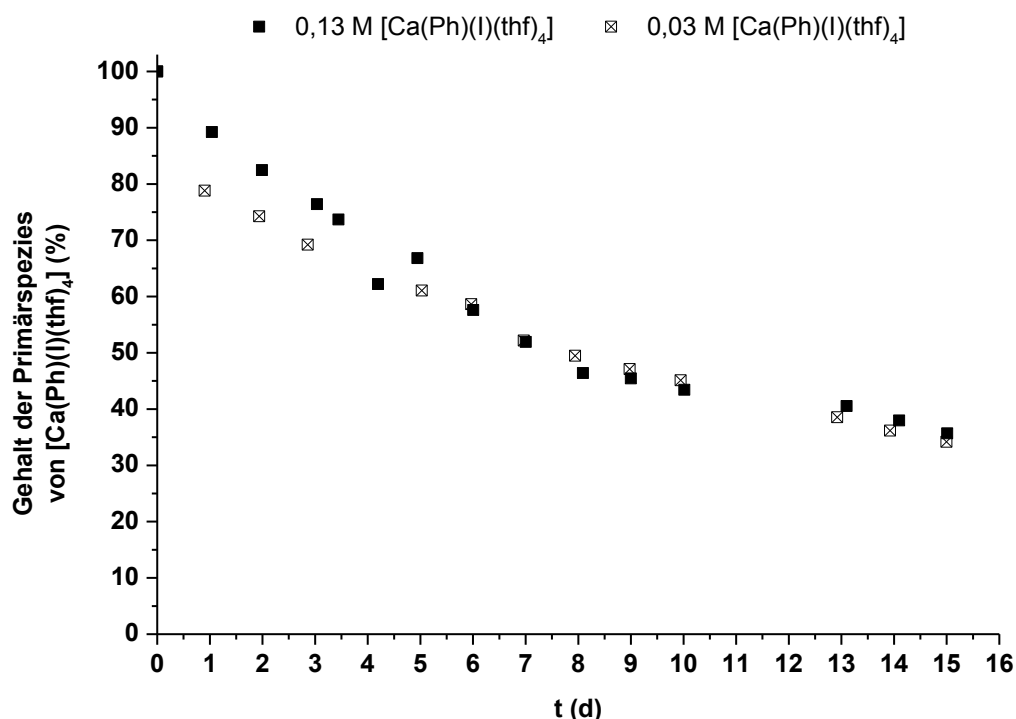


Abbildung 54. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ -Lösungen in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen.

Weitere Experimente, um einen größeren Konzentrationsbereich zu untersuchen, konnten nicht vorgenommen werden. Zum einen verhinderte die geringe Löslichkeit des Organocalcium-Komplexes in dem genutzten Lösungsmittelgemisch THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) die Verwendung von Lösungen mit höheren Konzentrationen und zum anderen sorgten Feuchtigkeitsspuren während der Probenpräparation (z. B. an Gefäßwänden anhaftend) zu Schwierigkeiten bei der Verwendung von Lösungen mit geringeren Konzentrationen. Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass die auftretenden Hydrolyseprodukte, ebenso wie enthaltene Verunreinigungen, die t_{50} Zeit beeinflussen und zu einer langsameren Zersetzung des Arylcalcium-Derivates führen. Aufgrund der genannten Probleme konnte daher kein eindeutiger Einfluss der Startkonzentration auf die Stabilität und die t_{50} Zeit gefunden werden.^[126]

Neben den Hydrolyseprodukten und Verunreinigungen, welche die t_{50} Zeit beeinflussen, scheinen auch die Produkte der Etherspaltungsreaktion selbst zu einer Veränderung des Reaktionsmechanismus zu führen. Infolge dessen nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit stetig ab, was vor allem in der Spätphase der

Zersetzungsreaktion zu erkennen ist. Daher kann auch kein einfaches Zeitgesetz für die Reaktion angegeben werden, obwohl eine Reaktionen pseudo erster Ordnung unter den genannten Bedingungen zu erwarten wäre.

Während der Einfluss der Startkonzentration auf den Zerfall von Phenylcalciumiodid in THF nicht eindeutig geklärt werden konnte, hatten Temperaturänderungen einen deutlichen Effekt auf die t_{50} Zeit. Die Stabilität von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ in THF wurde dazu bei 50 °C, 22 °C und -7 °C (Tabelle 7, Nr. 3, 1 und 4) untersucht. Wie erwartet verläuft die Zersetzung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ in THF bei 50 °C etwa 40-mal schneller als bei 22 °C. Bei -7 °C in der THF-Lösung wird dieser Prozess dagegen deutlich verlangsamt und nach 118 Tagen sind noch immer 78 % der primären Organocalcium-Spezies vorhanden, siehe Abbildung 55. Bei der Probe, die bei -7 °C untersucht wurde, trat die Zersetzung hauptsächlich beim Transfer der Probe vom Kühltank zum Spektrometer auf, obwohl ein Kältebad zum Transport verwendet wurde. Allerdings erwärmte sich die Probe bei jeder Messung im Autosampler des Spektrometers vor Beginn der Messung kurzzeitig auf 0 °C.

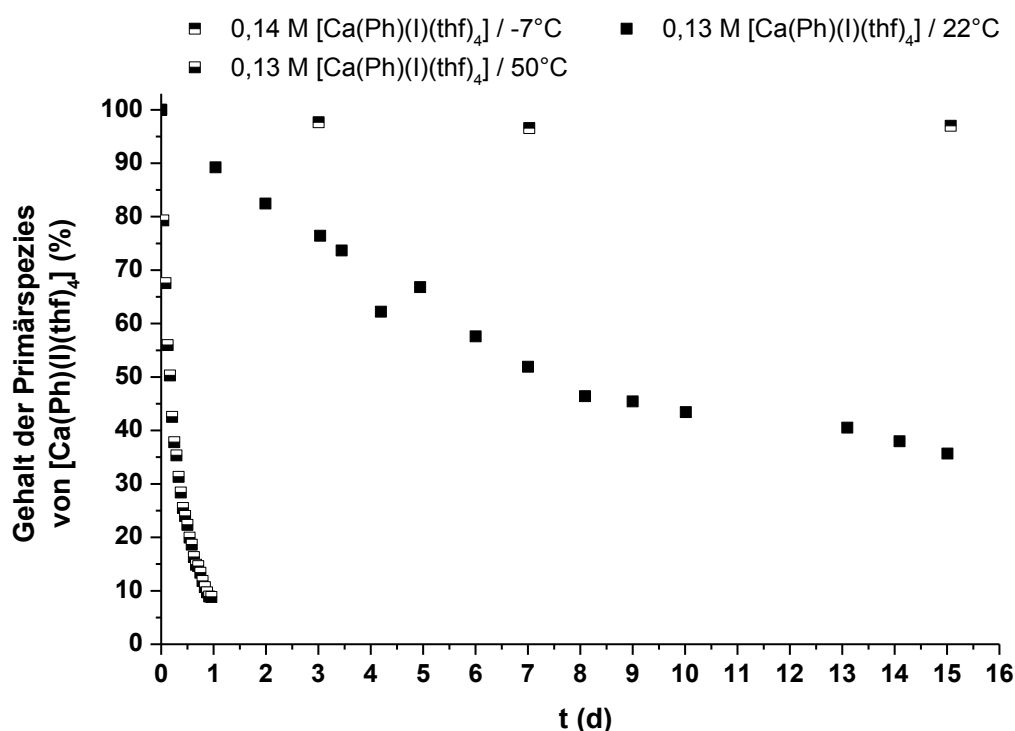


Abbildung 55. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ -Lösungen in THF/[D₆]Benzen (2:1) bei verschiedenen Temperaturen.

Der Stabilitätsanstieg von Phenylcalciumiodid in THF bei niedrigen Temperaturen zeigt auch, dass die Lagerung von Lösungen von Organocalcium-Verbindungen über

einen langen Zeitraum möglich ist, ohne dass sich diese Verbindungen merklich zersetzen. Daher sollten solche Lösungen stets bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oder noch niedrigeren Temperaturen) aufbewahrt werden, wenn sie für weitere organische oder metallorganische Synthesen verwendet werden sollen. Da die Temperatur einen so großen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit und damit t_{50} Zeit hat, wurden alle Proben für die nachfolgend beschriebenen Stabilitätsuntersuchungen in einem klimatisierten Raum bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt, um die Vergleichbarkeit der t_{50} Zeiten gewährleisten zu können.

Neben der Temperatur schien auch der zweite anionische Ligand die Zersetzungsgeschwindigkeit erheblich zu beeinflussen. In der Literatur findet man bereits unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Angaben darüber, ob sich und gegebenenfalls wie sich ein Anionenaustausch auf die Stabilität der Organocalcium-Verbindung auswirkt.^[72,73] Einerseits wurde berichtet, dass durch den Austausch des Iodids im $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ gegen das stark basische Hexamethyldisilazid-Anion (Hmds) eine Stabilisierung des resultierenden Organocalcium-Komplexes $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ eintritt. Diese Stabilisierung wurde auf das nur noch penta-koordinierte Calciumatom innerhalb dieser Verbindung zurückgeführt.^[72] Andererseits wurde der gegenteilige Effekt beim Austausch von Iodid gegen Hmds beim entsprechenden α -Naphthylcalcium-Derivat beobachtet.^[73] Daher wurde diese Thematik noch einmal systematisch untersucht.

Die Wiederholung der Experimente ergab, entgegen den früheren Publikationen, dass $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ (Tabelle 7, Nr. 5) deutlich schneller zersetzt wird als $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$. Auffällig bei den Untersuchungen zu $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ war, dass zu Reaktionsbeginn auch eine zweite Organocalcium-Spezies in Lösung vorlag, obwohl eine kristalline Charge von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ eingesetzt wurde. Dabei wurde die Verbindung nach einer bekannten Literaturvorschrift synthetisiert,^[72] in der jedoch das Auftreten einer zweiten Spezies nicht erwähnt wird. Die zweite Spezies weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Resonanz der *o*-CH Wasserstoffatome bei 8,09 ppm auf, wogegen das erwartete Signal bei 7,68 ppm zu sehen ist. Das Signal der zweiten Spezies bei 8,09 ppm verschwindet innerhalb der ersten 5 Stunden des Experiments nahezu vollständig und die Intensität des Signals bei 7,68 ppm steigt deutlich an, siehe Abbildungen 56 und 57. Die Resonanzen, welche dann nach 5 Stunden noch auftreten, entsprechen den publizierten chemischen Verschiebungen für $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$.

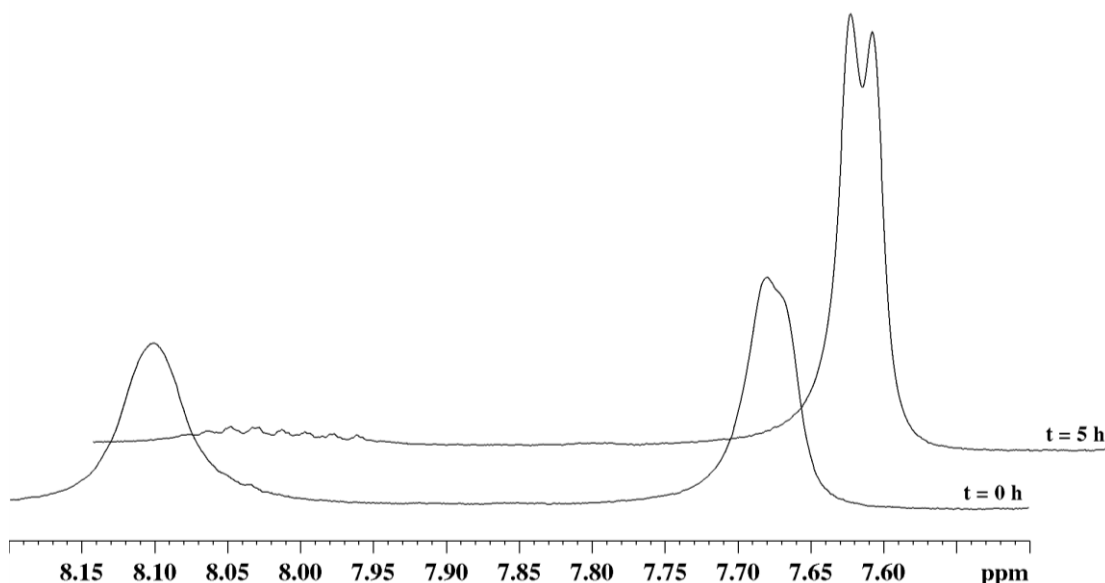


Abbildung 56. Zeitabhängige ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt des aromatischen Bereichs) einer 0,12 M Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C, gemessen bei 400 MHz.

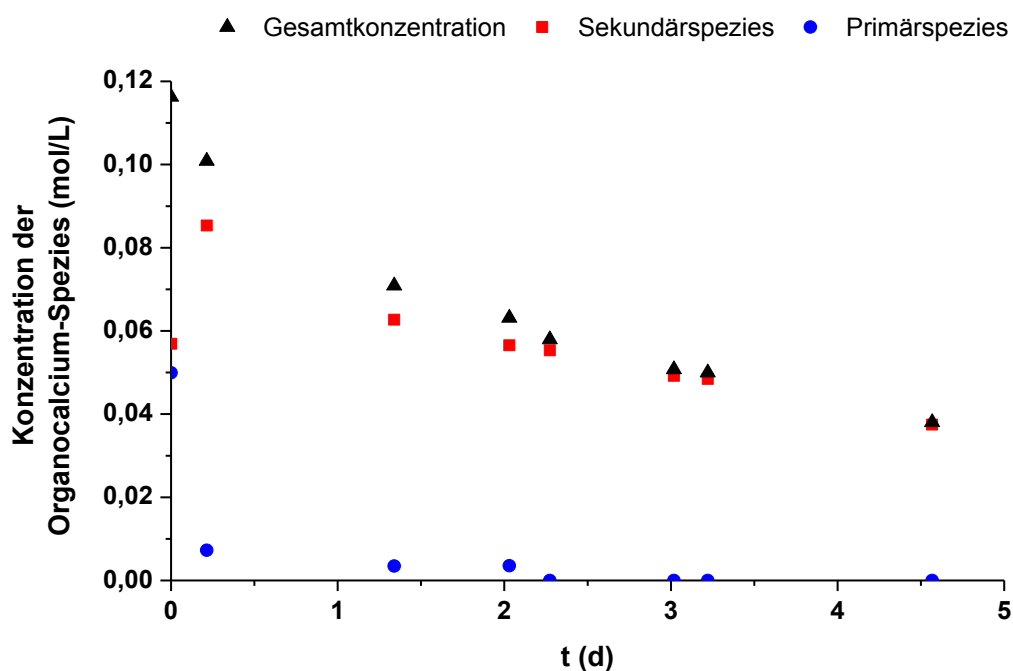


Abbildung 57. Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von Phenylcalcium-Spezies in einer 0,12 M Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C.

Obwohl der auftretende zweite Signalsatz auf die Existenz einer zweiten Organocalcium-Spezies zurückzuführen ist, konnte diese Spezies leider nicht isoliert werden. Es wurden zwar mehrere Kristalle verschiedener Chargen mittels

Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht, dabei konnte allerdings nur die bekannte Elementarzelle von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ gefunden werden.^[72] Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich die zweite Organocalcium-Spezies nur in einer Gleichgewichtsreaktion in Lösung bildet, wogegen reines $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ nur als kristalliner Feststoff vorliegt.

Um die Ergebnisse der Untersuchung zur Stabilität von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ mit denen der anderen Experimente vergleichen zu können, wurde die Summe der Konzentrationen beider zu Beginn des Experiments vorliegenden Organocalcium-Spezies als Startkonzentration genutzt. Dies führte zu einer t_{50} Zeit von 2,5 Tagen. Definiert man die Maximalkonzentration der Spezies, welche im ^1H -NMR-Spektrum bei 7,68 ppm eine Resonanz aufweist, als Startpunkt der Zersetzungsreaktion, so erhält man mit 2,2 Tagen als t_{50} Zeit annähernd das gleiche Ergebnis.^[126]

Der Austausch des Iodids gegen einen zweiten stark basischen anionischen Liganden führt unter den genannten Bedingungen zu einer deutlichen Verkürzung der t_{50} Zeit. Die Bildung verschiedener Calciumhexamethyldisilazid-Spezies in Lösung zeigt dabei, dass der protophile Angriff des Organocalcium-Komplexes auf einen thf-Liganden nicht die einzige Zersetzungsreaktion sein kann. Auch die substöchiometrische und verzögerte Bildung von Benzen (im späteren Verlauf der Zersetzungsexperimente bildeten sich nur 60 % der erwarteten Menge, siehe Abbildung 58) spricht dafür, dass noch andere Abbaumechanismen zur Zersetzung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ führen.

$[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$ konnte als Organocalcium-Derivat mit einem zweiten noch stärker basischen Anion, einer weiteren Phenylgruppe im Vergleich zum Iodid oder Hmds, leider nicht näher untersucht werden. Im diesem Fall ist eine genaue Integration der Signale der Phenylwasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum bei 22 °C aufgrund ihrer ausgesprochen großen Linienbreite nicht möglich.^[74] Daher wurde stattdessen das entsprechende Naphthylcalcium-Derivat $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ untersucht. Dieses System kann dabei nicht nur Aufschluss über den Einfluss eines zweiten anionischen Arylrestes (Gegenion) geben, sondern erlaubt auch eine Aussage über den Einfluss eines zusätzlichen anellierten Benzenrings auf die Stabilität der Organocalcium-Verbindungen. Da die Anellierung zu einer Stabilisierung des Naphthylanions aufgrund von Polarisierungseffekten und somit zu einer geringeren Basizität verglichen mit dem Phenylanion führen sollte, wurde erwartet, dass die Stabilität des Naphthylcalcium-Komplexes größer als die des entsprechenden

Phenylcalcium-Komplexes ist, siehe Abbildung 59. Tatsächlich konnte festgestellt werden, dass die t_{50} Zeit von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ mit 42 Tagen (Tabelle 7, Nr. 6) mehr als 5-mal größer ist als die t_{50} Zeit von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$, welche unter vergleichbaren Bedingungen nur 8 Tage beträgt.

Analog, wie bereits für das Phenylcalcium-Derivat beschrieben, führt der Austausch des Iodids gegen Hmds im α -Naphthylcalcium-Derivat zur drastischen Verkürzung der t_{50} Zeit (Tabelle 7, Nr. 7). Die ermittelte t_{50} Zeit von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ ist mit fünf Tagen jedoch immer noch doppelt so groß wie die des entsprechenden Phenylcalcium-Komplexes $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$, welcher nur eine t_{50} Zeit von 2,5 Tagen aufweist, siehe Abbildung 59. Eine noch kürzere t_{50} Zeit besitzt $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$. In diesem Fall ist bereits nach zwei Tagen die Hälfte der primären Organocalcium-Spezies in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen unter identischen Bedingungen (Tabelle 7, Nr. 8) zerfallen, siehe Abbildung 60. Dies ist besonders auffällig, wenn man bedenkt, dass $[\text{Ca}(\text{Hmds})_2(\text{thf})_2]$ mindestens zwei Wochen in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen bei 22 °C stabil ist und keinerlei Zersetzung auftritt (Tabelle 7, Nr. 16).

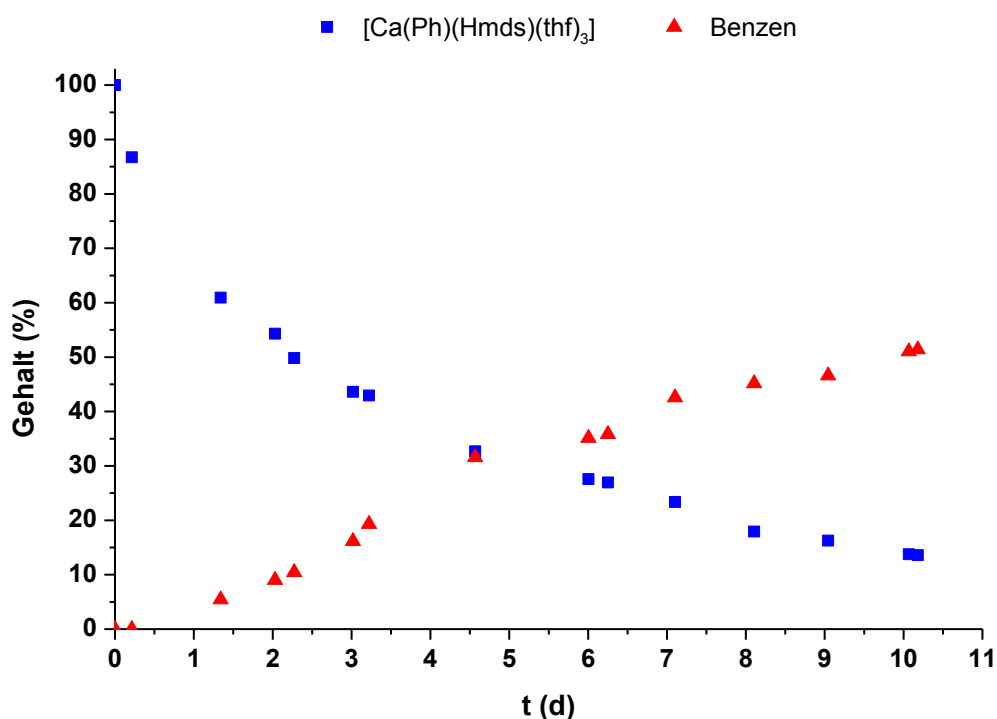


Abbildung 58. Zeitabhängiger Verlauf der Benzenbildung und der Abnahme der Konzentration der primären Phenylcalcium-Spezies einer 0,12 M Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C.

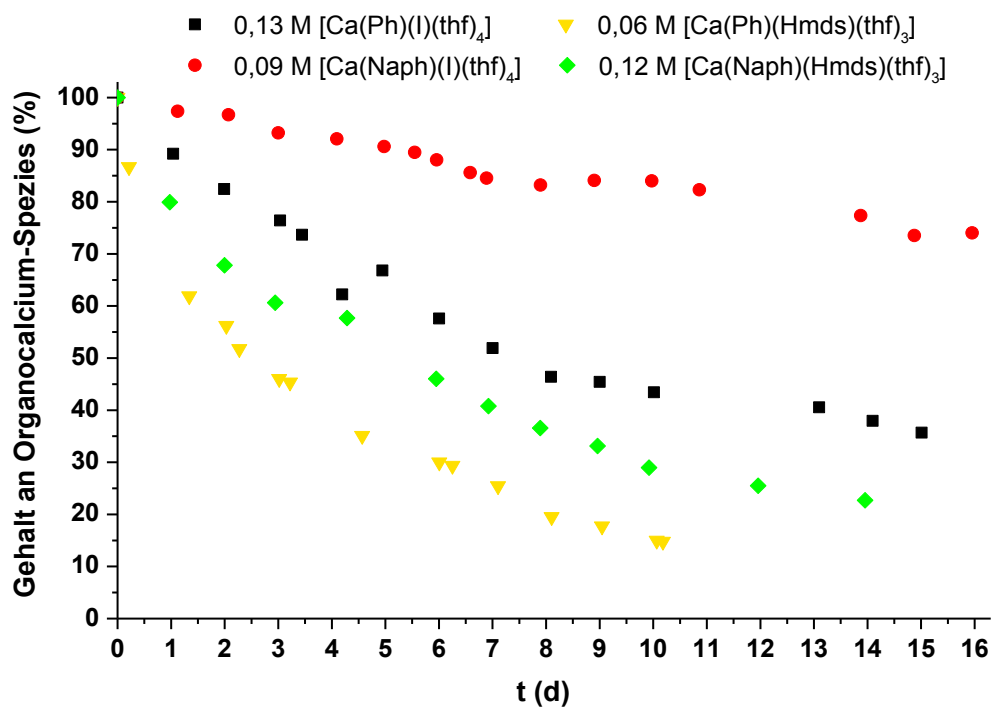


Abbildung 59. Zeitabhängiger Ablauf des Zerfalls der primären Organocalcium-Spezies von [Ca(α -Naph)(I)(thf)₄], [Ca(α -Naph)(Hmds)(thf)₃], [Ca(Ph)(I)(thf)₄] und [Ca(Ph)(Hmds)(thf)₃] in THF/[D₆]Benzen (2:1) bei 22 °C.

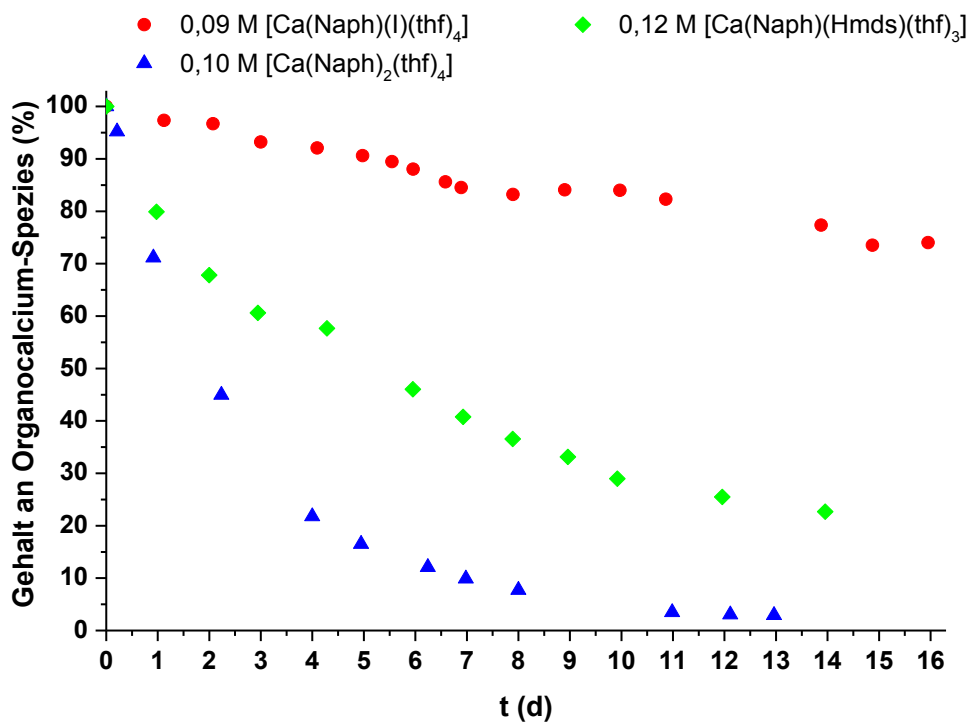


Abbildung 60. Zeitabhängiger Ablauf des Zerfalls der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs [Ca(α -Naph)(X)(thf)_n] (X = I, Hmds, α -Naph) in THF/[D₆]Benzen (2:1) bei 22 °C.

Diese Studien beweisen eindeutig, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht nur von der Basizität des Carbanions bestimmt wird, sondern auch durch den zweiten anionischen Ligand. Dieser hat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die t_{50} Zeit, wie im Fall des $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ gezeigt werden konnte.^[126]

Diese Beobachtung ist erstaunlich, denn die Basizität des Calcium-gebundenen Hmds-Anions sollte mehrere Größenordnungen geringer sein als die Basizität des Calcium-gebundenen Phenylanions. Dies kann anhand der pK_a -Werte verdeutlicht werden. Da experimentelle pK_a -Werte für die Calcium-gebundenen Gruppen nicht zur Verfügung stehen, wurden die Werte der korrespondierenden Säuren zum Vergleich herangezogen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass Hexamethyldisilazan mit einem pK_a -Wert von 29,5 in THF^[131] gegenüber Benzen mit einem pK_a -Wert von 37^[132] eine deutlich stärkere Säure ist. Folglich muss das Hmds-Anion eine schwächere Base als das Phenylanion sein.

Die Stabilität von $[\text{Ca}(\text{Hmds})_2(\text{thf})_2]$ ^[133] in THF-Lösungen (Tabelle 7, Nr. 16) zeigt ebenfalls, dass das Calcium-gebundene Hmds-Anion selbst nicht in der Lage ist, THF unter den gegebenen Bedingungen zu spalten. Somit ist die Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit im Fall des $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ wahrscheinlich auf einen kooperativen Effekt zwischen den beiden Anionen zurückzuführen. Eine andere Begründung wäre, dass der Reaktivitätsunterschied nur auf der unterschiedlichen Konzentration an $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ in den Lösungen beruht. Voraussetzung dafür wäre, dass $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ die einzige Spezies ist, die für die THF-Spaltung verantwortlich ist und sich die Konzentration an $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ aufgrund der Lage des *Schlenk*-analogen Gleichgewichts in den Lösungen von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$, $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ und $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ deutlich unterscheidet. Der letzten Aussage widerspricht jedoch die Tatsache, dass die NMR-Spektren von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ und $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{Hmds})(\text{thf})_3]$ keine Resonanzen von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ aufweisen.

Der Vergleich der Naphthylcalcium-Komplexe mit den Phenylcalcium-Komplexen zeigte weiterhin, dass die Ausdehnung des aromatischen Systems durch die Anellierung eines weiteren Phenylringes zu einer Stabilisierung der entsprechenden Organocalcium-Derivate führte, siehe Abbildung 59. Die Unterbrechung des aromatischen Systems dagegen hat den gegenteiligen Effekt, was durch den Vergleich von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ mit dem verwandten 1-Alkenylcalcium-Komplex $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**25**) bestätigt werden konnte (Tabelle 7, Nr. 6 und 9).

In beiden Verbindungen weisen die Arylgruppen einen vergleichbaren sterischen Anspruch am zentralen Calciumatom auf, allerdings ist das metallierte sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom beim $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ Teil eines aromatischen Systems, während es beim $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**25**) nur zu einer konjugierten Doppelbindung gehört. In letzterem Fall führt dies zur schnelleren Zersetzung der Organocalcium-Verbindung in THF, denn die t_{50} Zeit beträgt nur 2,5 Tage beim $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**25**), wogegen die t_{50} Zeit beim $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ 42 Tage beträgt, siehe Abbildung 61.

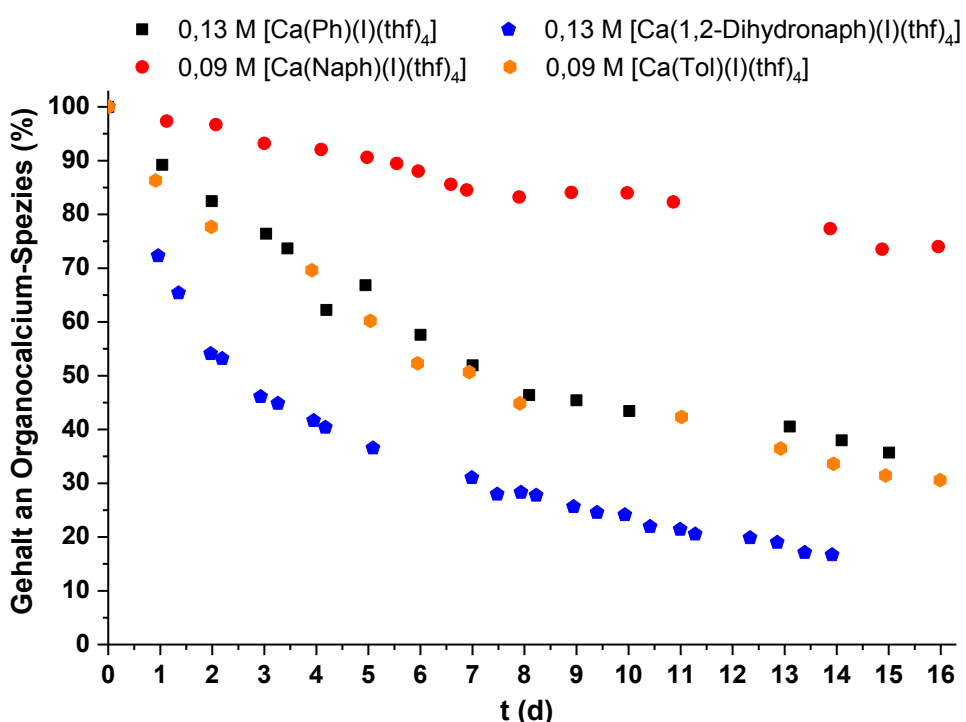


Abbildung 61. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\text{R})(\text{I})(\text{thf})_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}, \alpha\text{-Naph}, 1,2\text{-Dihydronaph}$) in THF/ $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) bei 22 °C.

Neben der Temperatur und dem Gegenion hat auch das koordinierte Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Stabilität der Organocalcium-Verbindungen. Da THF das am häufigsten zur Synthese der Arylcalcium-Komplexe verwendete Lösungsmittel darstellt,^[36] wurden die meisten Stabilitätsstudien in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Betrachtet man die t_{50} Zeiten der Organocalcium-Derivate in Tabelle 7, welche in THF bestimmt wurden, so kann man feststellen, dass diese Zeiten meist Tage bis Wochen betragen und THF somit ein durchaus geeignetes Lösungsmittel für die Synthese und anschließende Reaktionen von Organocalcium-Verbindungen ist. Einschränkungen für die Verwendung von THF gibt es vor allem

bei Arbeiten mit den deutlich reaktiveren Diarylcalcium-Derivaten und für Reaktionen, die bei erhöhten Temperaturen stattfinden. In diesen Fällen müssen andere Lösungsmittel genutzt werden, die von Arylcalcium-Komplexen nicht so leicht gespalten werden können. Zusätzlich muss ein Lösungsmittel gefunden werden, in dem Organocalcium-Verbindungen unbegrenzt haltbar sind, um solche Verbindungen auch kommerziell vermarkten und in organischen und metallorganischen Synthesen anwenden zu können.

Die Organolithium- und die Organomagnesium-Chemie dienten als Inspiration für alternative Lösungsmittel. Da die Präparation von Arylcalcium-Komplexen in Kohlenwasserstoffen nicht möglich ist, stehen jedoch nur die verschiedenen etherischen Lösungsmittel zur Wahl. Als vielversprechende Optionen wurden THP und Me-THF gewählt, da diese Lösungsmittel eine Stabilisierung der Organolithium-Verbindungen bewirkten.^[134]

Die Verwendung von THP führte tatsächlich zu einer Stabilisierung von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thp})_4]$ gegenüber $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$, siehe Abbildung 62.

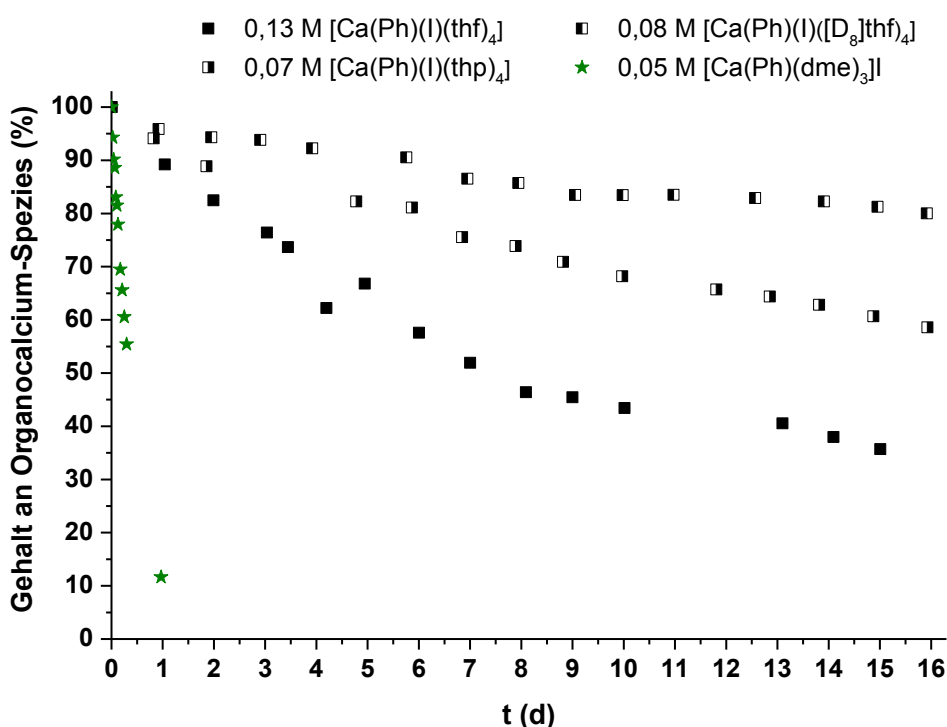


Abbildung 62. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{thf}, \text{thp}, [\text{D}_8]\text{thf}$) in $\text{L}/[\text{D}_6]\text{Benzen}$ (2:1) bei 22 °C und von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{dme})_3]\text{I}$ in $\text{DME}/[\text{D}_6]\text{Benzen}$ (3:1) bei 22 °C.

Die t_{50} Zeit bei Verwendung von THP war etwa 3-mal höher als bei Verwendung von THF (Tabelle 7, Nr. 1 und 10). Im Fall des verwandten Derivates $[\text{Ca}(\text{Tol})(\text{I})(\text{thp})_4]$ (Tabelle 7, Nr. 11) fiel dieser positive Effekt deutlich geringer aus und es war nur eine geringe Stabilisierung festzustellen.^[61] Wenn man nur die Konzentration der primären Tolyllcalcium-Spezies betrachtet, ist sogar kein Effekt beobachtbar. Da allerdings im ^1H -NMR-Spektrum auch breite Signale im aromatischen Bereich auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Zersetzung von $[\text{Ca}(\text{Tol})(\text{I})(\text{thp})_4]$ auch sekundäre Spezies eine Rolle spielen, welche noch einen großen Teil der Calcium-gebundenen Tolyllgruppen enthalten.^[126]

Im Gegensatz zu THP führte die Verwendung von Me-THF zu einer Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit und somit zu deutlich kürzeren t_{50} Zeiten. Die Studien zur Stabilität von Aryllcalcium-Verbindungen in Me-THF konnten dabei nur mit $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ (7) und nicht mit dem entsprechenden Phenylcalcium-Derivat durchgeführt werden. Es gelang leider nicht, ausgehend von Iodbenzen und aktiviertem Calcium, einen Phenylcalcium-Komplex mit Me-thf als Ligand zu synthetisieren. Die erhaltenen Lösungen wiesen höchstens 30 % der erwarteten Alkalität auf, was wahrscheinlich auf die schnelle Zersetzung des Produktes unter den gewählten Reaktionsbedingungen (1 h schütteln bei 0 °C und 5 h bei Raumtemperatur) zurückzuführen ist. Es scheiterte auch die Isolation eines definierten Produktes aus diesen Reaktionslösungen. Unter optimierten Bedingungen gelang jedoch wie bereits beschrieben die Synthese des stabileren Naphthylcalcium-Derivates $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ (7).

Die Studie zur Stabilität von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ (7) in einer Mischung von Me-THF und $[\text{D}_6]$ Benzen (2:1) zeigte, dass sich diese Verbindung sehr schnell in Me-THF zersetzt ($t_{50} = 0,6$ Tage, Tabelle 7, Nr. 13), wogegen das entsprechende THF System relativ stabil ist ($t_{50} = 8$ Tage, Tabelle 7, Nr. 1), siehe auch Abbildung 63. Die Reaktivität der Organocalcium-Verbindung in Me-THF steht dabei in großem Gegensatz zur Reaktivität vergleichbarer Organolithium-Derivate.^[134] Ein Grund dafür könnte sein, dass die Organometall-Verbindungen unterschiedliche Aggregate in Lösung bilden. Es ist bekannt, dass die Verwendung von Me-THF im Fall von Organolithium-Komplexen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den hoch reaktiven mononuclearen Spezies und dinuclearen sowie tetranuclearen Spezies führt.^[92] Dabei werden in Me-THF vor allem die größeren Aggregate gebildet, was zu

einer Stabilisierung gegenüber den Lösungen in THF führt, in denen eher mononucleare Spezies vorliegen.^[92a]

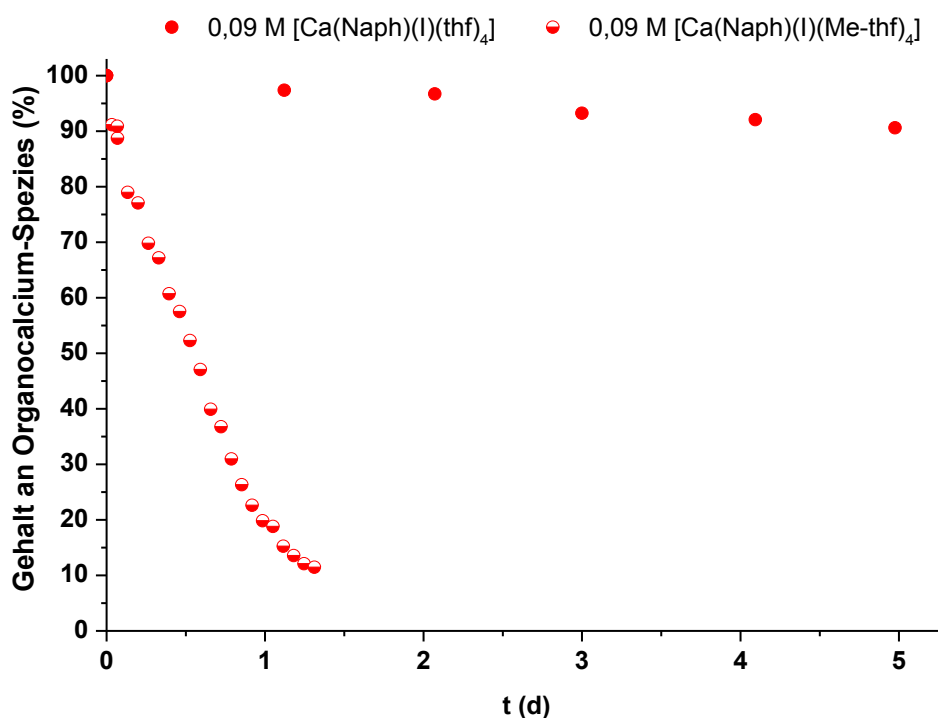


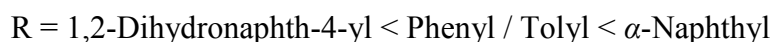
Abbildung 63. Zeitabhängiger Zerfall der primären Organocalcium-Spezies von Derivaten des Typs $[\text{Ca}(\text{Naph})(\text{I})(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{thf}, \text{Me-thf}$) in $\text{L}/[\text{D}_6]\text{Benzen}$ (2:1) bei 22 °C.

Obwohl eine solche Gleichgewichtsreaktion prinzipiell auch im Fall der Arylcalcium-Komplexe und speziell beim untersuchten Naphthylcalciumiodid möglich wäre, konnte in Lösung wie im Festkörper nur der einkernige Komplex nachgewiesen werden. Somit ist auch keine Stabilisierung durch Aggregation zu erwarten bzw. konnte bisher auch nicht beobachtet werden. Zusätzlich stellt die eingeführte Methylgruppe im Me-THF eine weitere reaktive Gruppe dar, welche dazu beiträgt, dass ein anderer Zersetzungsmechanismus, die β -Deprotonierung, auftreten kann. Wahrscheinlich ist dieser Reaktionsweg sogar der dominierende im Fall der Zersetzung von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$, da die typischen Zersetzungsprodukte Ethen oder Propen, die bei einer α -Deprotonierung mit anschließender $[3+2]$ Cycloaddition entstehen, nicht beobachtet werden konnten.^[126]

Neben THF, THP und Me-THF wurde auch DME als Lösungsmittel und Ligand bei den Zersetzungsexperimenten eingesetzt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass DME ebenfalls kein geeignetes Lösungsmittel ist, in dem Organocalcium-Verbindungen längere Zeit aufbewahrt werden können. Der Austausch der THF

Liganden in $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ gegen dme-Liganden führte zur Bildung des solvens-separierten, ionischen Komplexes $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{dme})_3]\text{I}$. Dieser Organocalcium-Komplex zersetzt sich jedoch sehr schnell, in DME-Lösungen. Die t_{50} Zeit beträgt daher nur 8 Stunden (Tabelle 7, Nr. 14), siehe Abbildung 62.^[127] Die hohe Zersetzungsgeschwindigkeit kann dabei auf die bereits in der Literatur diskutierte Labilität von DME gegenüber starken Basen zurückgeführt werden.^[130]

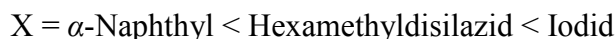
Insgesamt kann somit festgehalten werden, dass die Stabilität der verschiedenen Organocalcium-Derivate des Typs $[\text{Ca}(\text{R})(\text{I})(\text{thf})_4]$ innerhalb der folgenden Reihe zunimmt:



Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit ergab zudem, dass Lösungen dieser Organocalcium-Verbindungen in THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ langzeitstabil sind. Die Verwendung anderer Lösungsmittel und Liganden kann ebenfalls zu einer Stabilitätszunahme führen, entsprechend der aufgeführten Reihe:



Weiterhin konnte beobachtet werden, dass der zweite anionische Ligand auch einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Organocalcium-Komplexe hat, was anhand der Naphthylcalcium-Komplexe $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{X})(\text{thf})_n]$ untersucht wurde. Dabei nimmt die Stabilität gemäß der nachfolgenden Reihe zu:



Ein Einfluss der Anfangskonzentration der Organocalcium-Verbindungen auf die Stabilität der THF-Lösungen konnte bei $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ nicht nachgewiesen werden.

3.7. Calciumiodid-Komplexe

Aus einigen Reaktionslösungen der Organocalcium-Komplexe in THF und Me-THF kristallisierten auch die entsprechenden reinen Calciumiodid-Komplexe. Ein guter Übersichtsartikel zu diesen Komplexen im Vergleich zu den Solvens-Addukten des Phenylcalciumiodids wurde bereits von *Langer et al.* veröffentlicht.^[60] An dieser Stelle sollen die in dieser Arbeit zusätzlich erhaltenen Calciumiodid-Addukte mit den bereits bekannten Solvens-Addukten verglichen werden.

Dabei wurde bereits von *Langer et al.* herausgefunden, dass der Einfluss des Coliganden L von Komplexen des Typs $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{L})_n]$ auf die Strukturparameter von der Basizität des Liganden, seinem sterischen Anspruch und der Koordinationszahl des Metallatoms abhängt. Als Liganden L wurden hierbei vor allem cyclische sowie acyclische Ether und Amine eingesetzt.^[60]

Tabelle 8. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Calciumiodid-Komplexen des Typs $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{L})_n]$ und $[\text{Ca}(\text{I})(\text{L})_n]\text{I}$ (Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °).

Nr.	Verbindung	(L) _n	K.Z.	Ca-I ^a	Ca-O ^a	I-Ca-I	H ^x -Ca-I ^b	Ref.
[Ca(I) ₂ (L) _n]								
1		4 thf	6	310,6	234	180,0	59,26	60
2		4 thf	6	310,4	237,8	180,0	58,76	60
3	29	4 thf	6	313,8	237,9	180,0	58,21	
4	30	4 Me-thf	6	309,9	237,5	179,9	53,47	
5		diglyme, 2 thf	7	311,9	246,1	175,6	57,30	60
6		2 dme, thf	7	313,4	245,2	179,1	54,92	60
7		18-C-6	8	303,4	264,9	180,0	68,85	60
8	31	18-C-6	8	308,0	263,3	180,0	61,66	
[Ca(I)(L) _n]I								
9		3 dme	7	312,1	243,6	-		139
10		3 dme	7	305,3	244,3	-		140
11	32	2 diglyme	7	309,6	244,6	-		

^{a)} gemittelter Wert, ^{b)} Mittelwert von H^x-Ca-I1 und H^x-Ca-I2

Ausgewählte Daten der Calciumiodid-Komplexe sind in Tabelle 8 zusammengefasst, bei bereits bekannten Derivaten wurde auch die entsprechende Literatur mit angegeben.

Die Verbindungen $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{thf})_4]$ (**29**) und $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{Me-thf})_4]$ (**30**) sind dabei oktaedrische Komplexe, bei denen die beiden Iodo-Liganden aufgrund der elektrostatischen Abstoßung *trans*-ständig angeordnet sind. Die Solvensliganden sättigen die Koordinationssphäre des Calciumatoms ab und befinden sich in der äquatorialen Ebene des Komplexes, siehe Abbildung 64 und 65.

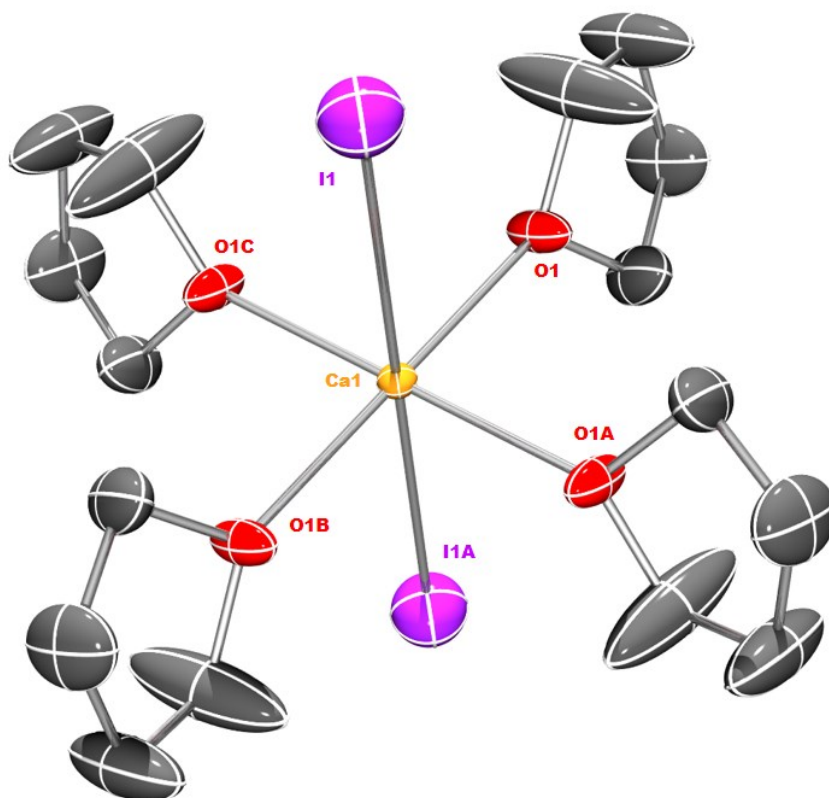


Abbildung 64. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{thf})_4]$ (**29**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem „A“ gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(x, y, -z+1)$, die mit einem „B“ gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y, -z+1)$ und die mit einem „C“ gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y, z)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1–I1 313,77(10); Ca1–O1 237,9(5). Winkel ($^\circ$): I1–Ca1–I1A 180,00(3); I1–Ca1–O1 88,19(13); I1A–Ca1–O1 91,81(13); O1–Ca1–O1A 180,0(2); O1–Ca1–O1B 90,9(3); O1–Ca1–O1C 89,1(3).

Beide Komplexe weisen Fehlordnungen der Solvensliganden auf, was an den sehr großen thermischen Ellipsoiden und im Falle von **30** auch anhand der nur isotrop

verfeinerten Atome erkennbar ist. Daher sind die R-Werte und Standardabweichungen bei **29** und **30** relativ groß und es können nur die Bindungslängen und -winkel zwischen den Schweratomen zum Vergleich mit anderen Calciumiodid-Derivaten bzw. -Modifikationen herangezogen werden. In Tabelle 8 sind die Werte der verschiedenen bereits bekannten Modifikationen zum Vergleich aufgeführt. Es ist erkennbar, dass kaum Unterschiede auftreten.

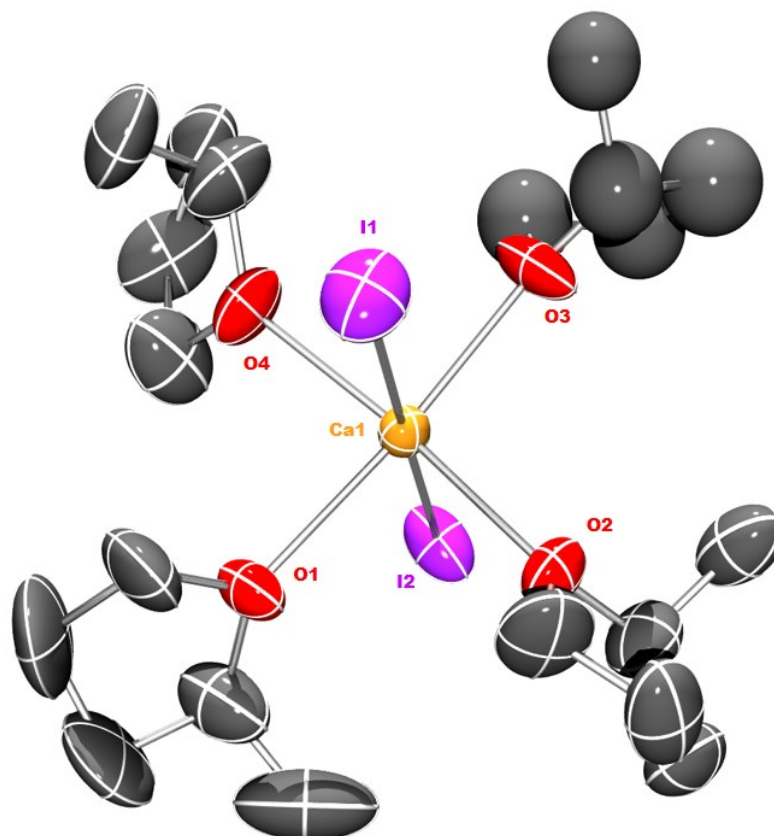


Abbildung 65. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})_2(\text{Me-thf})_4]$ (**30**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Isotrop verfeinerte Atome sind als Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1–I1 309,48(18); Ca1–I2 310,34(18); Ca1–O1 238,4(5); Ca1–O2 236,5(6); Ca1–O3 237,8(6); Ca1–O4 237,4(6). Winkel (°): I1–Ca1–I2 179,9(3); I1–Ca1–O1 91,68(15); I1–Ca1–O2 91,64(17); I1–Ca1–O3 90,36(17); I1–Ca1–O4 88,59(19); I2–Ca1–O1 89,13(15); I2–Ca1–O2 91,64(17); I2–Ca1–O3 88,82(17); I2–Ca1–O4 91,28(19); O1–Ca1–O2 89,1(2); O1–Ca1–O3 173,7(3); O1–Ca1–O4 85,5(2); O2–Ca1–O3 96,9(3); O2–Ca1–O4 173,9(3); O3–Ca1–O4 88,6(3).

Im Gegensatz zu den Calciumiodiden **29** und **30**, weist das Calciumatom im $[\text{Ca}(\text{I})_2(18\text{-C-6})]$ (**31**) eine Koordinationszahl von 8 auf. Dabei sind die Iodo-

Liganden erneut *trans*-ständig angeordnet und der Kronenether nimmt die äquatorialen Positionen innerhalb des Komplexes ein. Diese Anordnung der Liganden führt zu einer relativ großen Ca-O Bindungslänge von etwa 264 pm im Vergleich zu den Komplexen **29** und **30**, bei denen die Ca-O Bindungslänge nur etwa 238 pm beträgt. Da die gleichartigen Sauerstoffatome im Kronenether-Komplex **31** zum einen durch die cyclische Anordnung des Kronenethers und zum anderen durch elektrostatische Abstoßung einen gewissen Abstand zum Calciumatom aufweisen müssen, verringert sich jedoch der sterische Druck auf die Iodo-Liganden. Dadurch verkürzt sich die Ca-I Bindung auf 308,0 pm und im Fall der zweiten bekannten Modifikation dieses Komplexes sogar bis auf 303,4 pm.^[60] Die Ca-I Bindungslängen in **29** und **30** liegen dagegen je nach Modifikation zwischen 309,9 pm und 313,8 pm.^[60] Die Molekülstruktur von **31** ist in Abbildung 66 dargestellt.

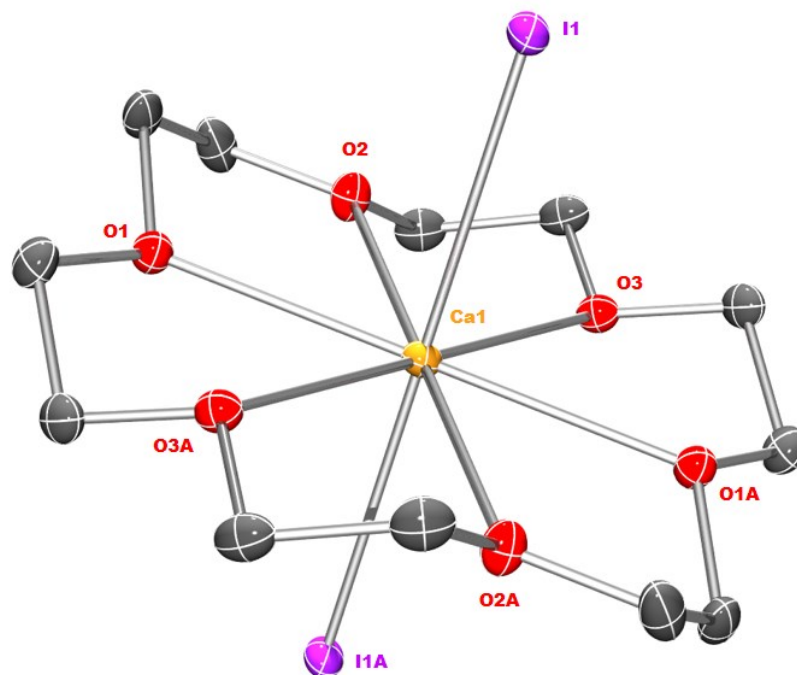


Abbildung 66. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{I})_2(18\text{-C-}6)]$ (**31**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die mit einem "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, -z)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1–I1 307,962(18); Ca1–O1 264,82(16); Ca1–O2 262,33(16); Ca1–O3 262,87(16). Winkel (°): I1–Ca1–I2 180,0; I1–Ca1–O1 90,91(4); I1–Ca1–O2 84,47(4); I1–Ca1–O3 87,84(4); O1–Ca1–O2 59,47(5); O1–Ca1–O3 119,52(5); O1–Ca1–O2A 120,53(5); O1–Ca1–O3A 60,48(5); O2–Ca1–O3 60,24(5); O2–Ca1–O3A 119,76(5).

Die Kenntnis der Struktur von Calciumiodid-Komplexen ist dabei besonders wichtig, denn sie lässt Rückschlüsse auf die Struktur von Organocalcium-Verbindungen zu. Die Donorstärke der *Lewis*-basischen Lösungsmittel spielt eine große Rolle bei der Synthese von *Grignard*- und *Grignard*-analogen Verbindungen, da sie die Löslichkeit und Reaktivität der Verbindungen und die Lage des *Schlenk*-Gleichgewichtes beeinflusst.^[60] Weiterhin hat die Art des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Organometall-Verbindungen. Wie bereits beschrieben, kann dabei das Lösungsmittel durch verschiedene Abbaumechanismen gespalten werden (α - und β -Deprotonierung u.a.).^[64] Um diese Lösungsmittleigenschaften bestimmen oder zumindest abschätzen zu können, wurden mehrere Konzepte erarbeitet. Es wurden dabei Methoden zur Bestimmung der Donorstärke und verschiedene Ordnungsprinzipien für die *Lewis*-Basizität von Lösungsmitteln entwickelt. Diese Reihungen beruhen hierbei immer auf der Reaktion der *Lewis*-Basen mit *Brønsted*-Säuren (z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure)^[135,136] oder starken *Lewis*-Säuren (wie Borane).^[137] Mittels NMR-Spektroskopie konnte auch die Anzahl von Donoratomen in koordinierten Solvensmolekülen untersucht werden.^[138] Neben den erwähnten unterschiedlichen Bindungslängen für die Ca-O und Ca-I Bindungen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl fanden *Langer et al.* auch heraus, dass der sterische Druck des Solvensmoleküls sehr gut mittels des Winkels H^x -Ca-I beschrieben werden kann. Dabei ist H^x dasjenige Wasserstoffatom des neutralen Solvensliganden, welches den kleinsten Winkel zum Calciumatom und einem Iodo-Liganden aufweist.^[60]

Die einfache Annahme, dass die Zunahme der Donorstärke (durch eine größere Koordinationszahl oder durch stärker *Lewis*-basische Ether) aller neutralen Liganden zu einer längeren Ca-I Bindung führt, konnte jedoch nur für Systeme mit ähnlichem sterischen Anspruch bestätigt werden. Der tatsächliche Effekt ist jedoch nur sehr gering.^[60] Dies konnte auch anhand der hier betrachteten Verbindungen **29**, **30** und **31** nochmals bestätigt werden, siehe Tabelle 8. Folglich dominiert der sterische Einfluss der Solvensmoleküle in den untersuchten Komplexen, weshalb auch **31** als Komplex mit der größten Koordinationszahl die kürzeste Ca-I Bindung aufweist. Hierbei führt der extrem geringe sterische Anspruch der Kronenether-Liganden zu einer deutlichen Verkürzung der Ca-I Bindung. Auffällig ist auch, dass im Falle des Me-thf-Komplexes **30** die Methylgruppen offenbar nur einen sehr geringen Einfluss auf den sterischen Anspruch dieses Liganden haben, da weder die Ca-I Bindungen

verkürzt noch die Ca-O Bindungen deutlich länger sind. In Abbildung 65 ist erkennbar, dass aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des α -Kohlenstoffatoms des Me-THF's die Methylgruppe vom Calciumatom weg zeigt und daher auch nur ein relativ kleiner H^x -Ca-I Winkel zu beobachten ist. Wie bereits beschrieben ist daher auch keine Bindungsverkürzung der Ca-I Bindung zu erwarten.

Wählt man nur DME oder Diglyme als Lösungsmittel und Ligand, so erhält man solvens-separierte Ionen, wobei sich Komplexe des Typs $[Ca(I)(L)_n]I$ bilden.

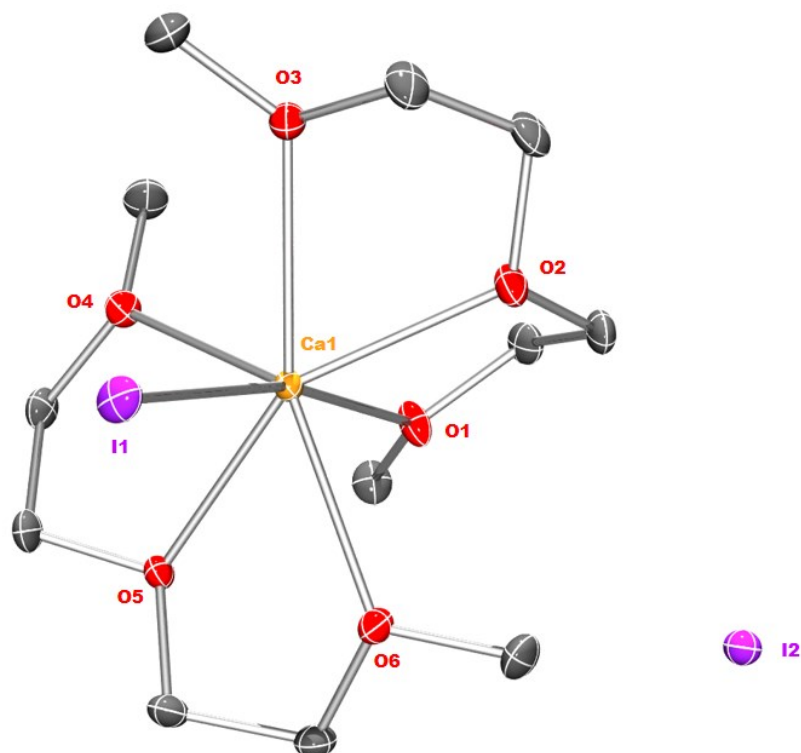


Abbildung 67. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[Ca(I)(diglyme)_2]I$ (**32**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Ca1–I1 309,64(3); Ca1–O1 240,52(12); Ca1–O2 238,22(12); Ca1–O3 246,71(12); Ca1–O4 241,15(12); Ca1–O5 239,91(12); Ca1–O6 242,89(12). Winkel (°): I1–Ca1–O1 167,99(3); I1–Ca1–O2 113,86(3); I1–Ca1–O3 81,94(3); I1–Ca1–O4 102,03(3); I1–Ca1–O5 91,66(3); I1–Ca1–O6 85,01(3); O1–Ca1–O2 67,24(4); O1–Ca1–O3 108,71(4); O1–Ca1–O4 85,73(4); O1–Ca1–O5 82,97(4); O1–Ca1–O6 83,02(4); O2–Ca1–O3 67,00(4); O2–Ca1–O4 125,38(4); O2–Ca1–O5 145,28(4); O2–Ca1–O6 90,78(4); O3–Ca1–O4 79,59(4); O3–Ca1–O5 143,42(4); O3–Ca1–O6 146,46(4); O4–Ca1–O5 66,53(4); O4–Ca1–O6 133,54(4); O5–Ca1–O6 67,41(4).

Von *Fromm et al.*^[139] sowie von *Chen* und Mitarbeitern^[140] war bereits die Struktur zweier Modifikationen des Komplexes mit DME publiziert worden, wogegen nur ein sehr schlechtes Strukturmotiv des entsprechenden Calciumiodid-diglyme-Adduktes

[Ca(I)(diglyme)₂]I (**32**), ebenfalls von *Fromm* veröffentlicht worden war.^[141] Zur besseren Vergleichbarkeit wurde **32** nochmals synthetisiert und unter optimierten Bedingungen kristallisiert.^[127] Die erhaltene Molekülstruktur von **32** ist in Abbildung 67 dargestellt.

Die Komplexe besitzen stets die Koordinationszahl 7 und weisen eine verzerrt pentagonal bipyramidale Struktur auf. Erwartungsgemäß besitzen zwei diglyme-Liganden etwa denselben sterischen Anspruch wie drei dme-Liganden, weshalb sich weder die Ca-I Bindungslängen noch die Ca-O Bindungslängen der Komplexe deutlich unterscheiden. Eine Wechselwirkung des Calciumatoms mit dem zweiten Iodidion (Kontaktionenpaar) konnte in diesen Fällen nicht beobachtet werden. Wird jedoch zusätzlich zu DME oder Diglyme noch THF in die Koordinationssphäre eingeführt, so erhält man Komplexe des Typs [Ca(I)₂(L)_n(thf)_m], bei denen wieder beide Iodo-Liganden gebunden sind. Dies ist auf den Einfluss des THF's zurückzuführen, welches als stark *Lewis*-basisches Donorsolvens in der Lage ist, DME oder Diglyme partiell aus der Koordinationssphäre zu verdrängen, besonders bei der Verwendung überstöchiometrischer Mengen an THF. Durch den deutlich geringeren sterischen Anspruch der thf-Liganden wird am Calcium dann eine Koordinationslücke geschaffen, welche für das Iodidion groß genug ist, um wieder an das Calciumatom koordinieren zu können. In Tabelle 8 sind daher auch die Komplexe [Ca(I)₂(dme)₂(thf)] und [Ca(I)₂(diglyme)(thf)₂] zum Vergleich mit aufgeführt worden. Vergleicht man die Ca-I und Ca-O Bindungslängen der solvens-separierten Ionen mit denen der neutralen Calciumiodid-Komplexe, stellt man fest, dass auch hier keine signifikanten Unterschiede auftreten. Daher kann man davon ausgehen, dass die thf-Liganden zusammen mit dem Iodo-Liganden einen ähnlichen sterischen Anspruch haben wie die zuvor koordinierten, mehrzähligen Liganden diglyme bzw. dme.

Langer et al. konnten dabei bereits zeigen, dass sich, ausgehend von den beschriebenen Strukturen der Calciumiodid-Komplexe, Rückschlüsse auf die Strukturen von Phenylcalciumiodid-Verbindungen ziehen lassen.^[60] Zusätzlich gelang die Synthese eines solvens-separierten Phenylcalcium-Komplexes des Typs [Ca(Ph)(dem)₃]I, ausgehend von den Untersuchungen zu den solvens-separierten Calciumiodiden.^[60] Die Synthese und Isolation des Calciumiodid-diglyme-Komplexes gelang leider nicht, da sich dieser Komplex in diglyme-Lösung bei Raumtemperatur wahrscheinlich zu schnell zersetzt.

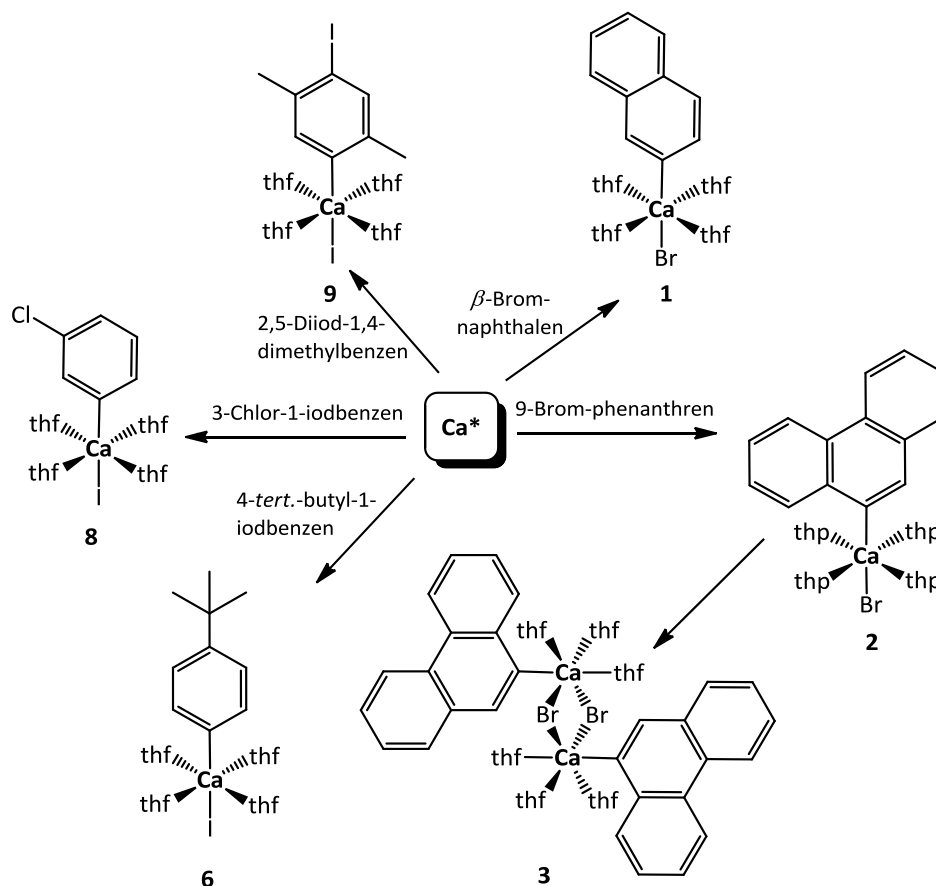
4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit waren Synthese und Charakterisierung von Aryl- bzw. 1-Alkenylcalcium-Verbindungen und Studien zu deren Reaktivität. Ausgangspunkt der Forschungen stellte hierbei die Direktsynthese von Arylcalciumiodiden durch Reaktion von Iodarenen mit aktiviertem Calcium in THF dar.

Zunächst konnte dabei gezeigt werden, dass die Synthese von Arylcalciumiodiden durch Reaktion von aktiviertem Calcium mit Iodarenen in THF bereits nach einer Stunde bei 0 °C vollständig abgelaufen ist und nicht erst nach 5 Stunden. Somit können die Umsetzungen zukünftig deutlich eher aufgearbeitet werden, sodass Nebenreaktionen oder Etherspaltungsreaktionen deutlich minimiert werden können.

Um den Einsatz der teuren Iodarene bei der Synthese zu vermeiden, konnte auch eine Möglichkeit gefunden werden, Bromarene erfolgreich für die Darstellung der Arylcalcium-Verbindungen mittels Direktsynthese einzusetzen. Anhand des $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ (**1**) sowie der Phenanthrylcalcium-Komplexe $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4]$ (**2**) und $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (**3**) wird dabei deutlich, dass die verwendeten Substrate ein ausgedehntes π -System aufweisen müssen. Da die Übertragung eines Elektrons des Calciums in das σ^* -Orbital der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfolgen muss, um die Bildung des Arylcalcium-Derivates zu initiieren und die Vergrößerung des π -Systems zu einer energetischen Absenkung dieses Orbitals führt, wird die Reaktion bei Verwendung von Substraten mit ausgedehntem π -System erst ermöglicht. Durch die Aktivierung mit Iod wird die Reaktivität des Bromarens zusätzlich gesteigert und es können somit auch gute Umsätze von bis zu 67 % erzielt werden, wenn entsprechende Bromarene als Edukte eingesetzt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass neben unsubstituierten Iod- bzw. Bromarenen eine Vielzahl von deren Derivaten zur Darstellung von substituierten Arylcalciumiodiden genutzt werden kann. Dabei werden Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- und selbst Halogensubstituenten in *para*- oder *meta*-Stellung zum Calciumatom toleriert, siehe Schema 41. Eine Herausforderung, welche bisher noch nicht gelöst werden konnte, stellen einzig Halogensubstituenten in *ortho*-Position zum Calciumsubstituenten dar, da hier durch Abspaltung von Calciumhalogeniden hoch reaktive Arine gebildet werden.



Scheme 41. Synthese von unterschiedlichen Arylcalciumhalogeniden *via* Direktsynthese sowie mittels Ligandaustauschreaktionen.

Nach der Direktsynthese der Arylcalciumhalogenide können Ligandaustauschreaktionen vorgenommen werden, um andere Donorliganden außer thf an das Calciumatom zu koordinieren. Vor allem die Löslichkeit der Produkte, lässt sich dabei über die ausgetauschten neutralen Donorliganden steuern. Es konnte gezeigt werden, dass $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4]$ (**2**) in THP relativ gut löslich ist, während das entsprechende thf-Addukt $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (**3**) bereits bei Raumtemperatur kristallisiert und sowohl in THF als auch in THP nahezu unlöslich ist.

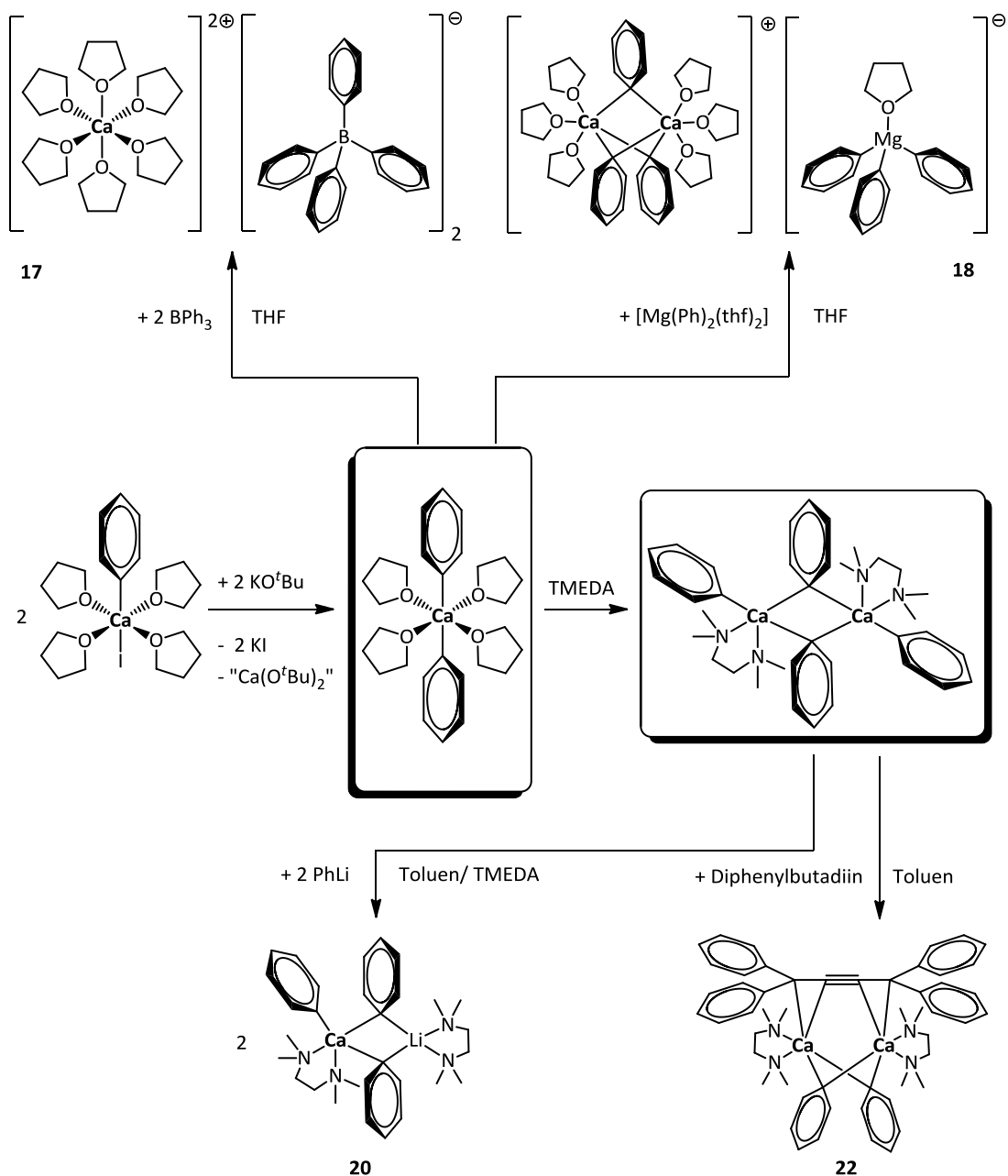
Am Beispiel von $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**6**) konnte gezeigt werden, dass Alkylsubstituenten zwar zu einer besseren Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie THF oder THP führen, dadurch allerdings in Lösung auch stark fluktuierende Moleküle auftreten können. So kann anhand der charakteristischen Tieffeldverschiebung der Resonanz des *ipso*-Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welche bei terminal gebundenen Arylgruppen wie beim $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**6**) bei 185 ppm bis 190 ppm liegt, kann festgestellt werden, ob eine einheitliche Arylcalcium-Spezies in Lösung vorliegt. Dabei gibt es mehrere

Gründe, warum verschiedene Spezies in Lösung auftreten können. Zum einen kann ein *Schlenk*-analoges Gleichgewicht existieren, wobei das heteroleptische Arylcalciumiodid sowie der entsprechende homoleptische Diarylcalcium-Komplex und Calciumiodid in Lösung vorliegt. Zum anderen könnten allerdings auch mononucleare und dinucleare Arylcalcium-Komplexe im chemischen Gleichgewicht vorliegen. Für den letzteren Fall spricht dabei vor allem das Auftreten von Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welche bei etwa 180 ppm liegen. Diese Resonanzen können den *ipso*-Kohlenstoffatomen verbrückender Arylgruppen zugeordnet werden. Die meisten der dargestellten Arylcalciumhalogenide kristallisierten als mononucleare Komplexe, bei denen das Calciumzentrum eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aufweist. Die beiden anionischen Liganden sind normalerweise *trans*-ständig angeordnet und die Ligandsphäre des Calciums wird durch Solvensmoleküle abgesättigt. Eine bemerkenswerte Ausnahme hierbei stellt der Komplex $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (**3**) dar, da es sich hierbei um einen dinuclearen Komplex handelt, bei dem alle anionischen Liganden *cis*-ständig angeordnet sind. Die synthetisierten Arylcalciumiodide wurden anschließend erfolgreich bei *Kumada*-analogen Kreuzkupplungsreaktionen mit $[\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{dppp})]$ als Präkatalysator eingesetzt. Dabei wurde einerseits Phenylcalciumiodid mit 4-Chlortoluen und andererseits Tolyllcalciumiodid mit Chlorbenzol in Gegenwart des Nickelkatalysators umgesetzt. Neben dem Kreuzkupplungsprodukt 4-Methylbiphenyl wurden aber auch die entsprechenden Homokupplungsprodukte Biphenyl und 4,4'-Dimethylbiphenyl gefunden. Dies lässt sich höchstwahrscheinlich auf die intermediäre Bildung von Nickolaten mit mehr als zwei Arylgruppen zurückführen, wobei dann durch reduktive Eliminierung sowohl Homokupplungsprodukt als auch Kreuzkupplungsprodukt gebildet werden kann. Anhand der erzielten Umsätze von höchstens 70 % wird auch deutlich, dass nicht nur das Katalysatorsystem, sondern auch die Reaktionsbedingungen optimiert werden müssen, um die Anwendung von Arylcalcium-Derivaten in Kreuzkupplungsreaktionen in Analogie zu Aryllithium- und Arylmagnesium-Verbindungen zu etablieren. Es konnte allerdings auch gezeigt werden, dass konjugierte Polymere bzw. Oligomere durch Palladium-katalysierte Homokupplung von Iod-substituierten Arylcalciumiodiden mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Präkatalysator hergestellt werden können. Dies ermöglicht somit auch den Einsatz von Arylcalcium-Komplexen in der makromolekularen Chemie. Ein großes Problem ist allerdings die Stabilität der Organocalcium-Verbindungen in etherischen

Lösungen, da sich die Komplexe auch bei Raumtemperatur relativ schnell zersetzen, was die Bildung langkettiger Polymere verhindert. Somit sollte im Mittelpunkt zukünftiger Forschungen auch die Darstellung von Arylcalcium-Verbindungen stehen, welche in Lösung längere Zeit bei Raumtemperatur stabil sind.

Neben der Verwendung von Arylcalciumiodiden bei organischen Synthesen wurde auch der Einsatz der Arylcalciumiodide zur Synthese von Diarylcalcium-Verbindungen untersucht. Ein einfacher Zugangsweg zu den Diarylcalcium-Derivaten, mittels Metathese der Arylcalciumiodide mit Kalium-*tert*-butanolat, war dabei bereits bekannt. Da die gebildeten Diarylcalcium-Verbindungen meist jedoch nur in polaren Lösungsmitteln wie THF löslich waren, sollte durch Variation des Donorlösungsmittels die Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln erhöht werden. Die Synthese der Solvens-Addukte *cis*-[Ca(Ph)₂(pmdta)(thf)] (**15**) sowie [Ca(Ph)₂(18-C-6)] (**16**) des Diphenylcalciums mit pmdta und 18-C-6 gelang dabei durch einfache Ligandaustauschreaktionen. Eine verbesserte Löslichkeit dieser Komplexe konnte zwar nicht erreicht werden, allerdings gelang so mit *cis*-[Ca(Ph)₂(pmdta)(thf)] (**15**) die Synthese des ersten mononuclearen Arylcalcium-Komplexes, bei dem die anionischen Liganden *cis*-ständig angeordnet sind. Die einzigen in Toluol oder Benzen löslichen Diarylcalcium-Derivate sind bisher [Ca(Ph)(μ -Ph)(tmeda)]₂ und [Ca(Tol)(μ -Ph)(tmeda)]₂.

Ausgehend von THF-Lösungen des Diphenylcalciums und von [Ca(Ph)(μ -Ph)(tmeda)]₂ wurden durch Gruppentransferreaktionen anschließend metallorganische Metallat-Komplexe dargestellt, siehe Schema 42. Zunächst wurden hierbei, Metallorganyle mit Metallen, welche elektronegativer sind als Calcium, eingesetzt. Auf diese Weise gelang die Synthese des Calciumborates [Ca(thf)₆][B(Ph)₄]₂ (**17**) und des Calciummagnesiates [Ca₂(μ -Ph)₃(thf)₆][Mg(Ph)₃(thf)] (**18**). Durch die Reaktion von Diphenylcalcium mit Phenyllithium, einem Metallorganyl, welches mit Lithium ein genauso elektropositives Metall wie Calcium enthält, gelang dagegen die Synthese der heterobimetallischen Verbindung [(tmeda)(Ph)Ca(μ -Ph)₂Li(tmeda)] (**20**). Bei letzterem handelt es sich allerdings eher nicht um ein Calciat sondern um eine Vorstufe dazu, da in Lösung sehr breite Signalsätze in den NMR-Spektren für die verschieden gebundenen Phenylgruppen zu sehen sind.

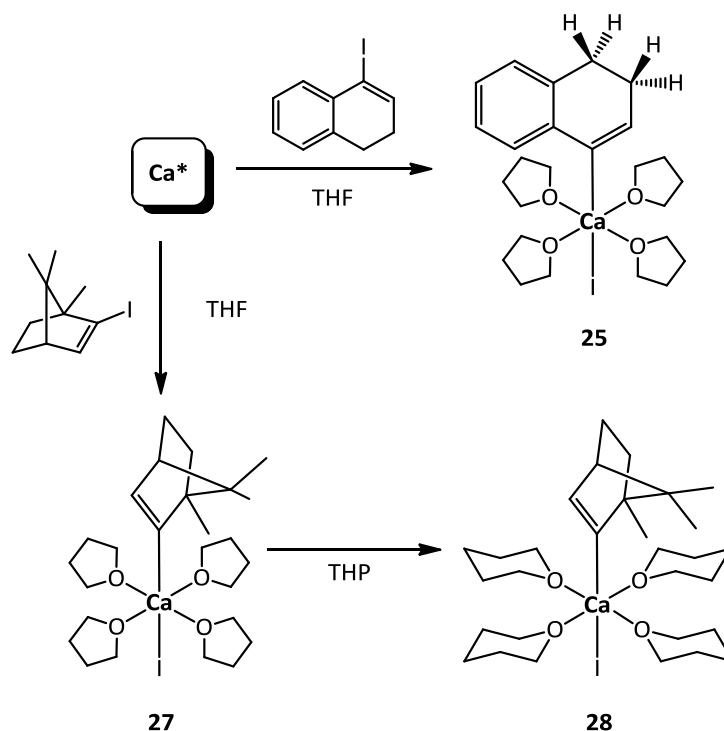


Schema 42. Reaktionen zur Synthese und Anwendung von Diphenylcalcium in der metallorganischen Synthese.

Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reaktion von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ mit Diphenylbutadiin eine Additionsreaktion stattfindet. Hierbei kommt es zur Übertragung von zwei Phenylgruppen des Diphenylcalciums auf das Butadiin und zur Bildung von $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2]$ (**22**). Die elektronische Struktur des gebildeten Komplexes kann jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eindeutig beschrieben werden. Ausgehend von den durchgeführten EPR-Messungen und Hydrolyseexperimenten sowie durch den Vergleich mit der

entsprechenden Lithiumverbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})]$ (**21**) konnte nur festgestellt werden, dass die klassischen Bindungsmodelle zu deren Beschreibung nicht ausreichen. Eine mögliche Interpretation der ermittelten Strukturdaten ist in Schema 42 dargestellt.

Um das Repertoire an stark basischen Organocalcium-Verbindungen zu erweitern, konnte auch die Synthese von 1-Alkenylcalcium-Komplexen erfolgreich durchgeführt werden. Da die 1-Iodalkene, welche als Substrate benötigt werden, nicht kommerziell verfügbar sind, musste zunächst ein geeigneter Syntheseweg zur Darstellung solcher Verbindungen in größerem Maßstab gefunden werden. Hierbei wurden mittels der *Barton-Reaktion* (eine Variante der *Shapiro-Reaktion*) Hydrazone durch Reaktion mit Iod in einer „Ein-Topf-Reaktion“ in 1-Iodalkene umgewandelt. So wurden 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen und 2-Iodbornen hergestellt und anschließend mit aktiviertem Calcium umgesetzt. Die erhaltenen Komplexe $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**25**), $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (**27**) und $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thp})_4]$ (**28**) stellen die ersten Vertreter der 1-Alkenylcalcium-Verbindungen dar, siehe Schema 43.



Schema 43. Darstellung von 1-Alkenylcalcium-Verbindungen.

Anhand der NMR-Parameter und der Strukturdaten konnte dabei eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich um 1-Alkenylcalcium-Verbindungen handelt. Der

Aufbau der Moleküle sowie die Ca-C, Ca-O und Ca-I Bindungslängen entsprechen dabei denen der bekannten Arylcalcium-Derivate. Es handelt sich wiederum um mononucleare oktaedrische Komplexe, in denen die anionischen Liganden *trans*-ständig angeordnet sind und die Ligandsphäre des hexa-koordinierten Calciumatoms durch Solvensmoleküle abgesättigt wird.

Da eine wichtige Voraussetzung für den kommerziellen Vertrieb der Aryl- bzw. 1-Alkenylcalcium-Verbindungen die Langzeitstabilität der entsprechenden Komplexe in Lösung ist, wurden zuletzt Stabilitätsuntersuchungen zu den synthetisierten Verbindungen durchgeführt. Ein Einfluss der Anfangskonzentration auf die Stabilität der THF-Lösungen der Organocalcium-Verbindungen konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit ergab dagegen, dass Lösungen dieser Organocalcium-Verbindungen in THF bei -20 °C langzeitstabil sind. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Stabilität der verschiedenen Organocalcium-Derivate des Typs $[\text{Ca}(\text{R})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (R = 1,2-Dihydronaphth-4-yl, Phenyl, Toly, α -Naphthyl) stark von der Art der organischen Gruppe abhängt. Dabei sind die Alkenylcalcium-Komplexe wesentlich instabiler als die Arylcalcium-Verbindungen. Eine zusätzliche Stabilisierung scheint durch die Vergrößerung des π -Systems des anionischen Liganden einzutreten. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass der zweite anionische Ligand auch einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Organocalcium-Komplexe hat, was anhand der Naphthylcalcium-Komplexe $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{X})(\text{thf})_n]$ (X = α -Naphthyl, Hmds, I) untersucht wurde. Dabei weist das Diorganyl eine deutlich geringere Stabilität auf als das entsprechende Arylcalciumiodid. Die Verwendung anderer Lösungsmittel und Liganden kann ebenfalls zu einer Stabilitätszunahme führen, wobei die THP-Komplexe stabiler sind als die entsprechenden THF- oder Me-THF-Komplexe.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Arylcalcium- und 1-Alkenylcalcium-Verbindungen zeigen somit, dass diese Verbindungsklassen großes Potential für Anwendungen in der metallorganischen und organischen Synthese besitzen und unter bestimmten Bedingungen auch kommerziell bedeutsam sein können. Zukünftig sollte besonders der Einsatz dieser Verbindungen in der organischen Synthese im Mittelpunkt der Forschung stehen. Die Verwendung von Organocalcium-Verbindungen als Reagenzien für Metallierungsreaktionen wie der dirigierenden *ortho*-Metallierung und die Anwendung als Superbasen wurde

dabei bisher noch nicht untersucht. Allerdings sind gerade diese Reaktionen von großem wissenschaftlichem Interesse, bedenkt man die Möglichkeit, mit Calcium als zweiwertigem Ion, definierte kristalline „Monometall-Superbasen“ erzeugen und auf die Verwendung *in situ* generierter heterobimetallischer Systeme verzichten zu können.

Bei der Synthese von Organocalcium-Verbindungen sollte daher auch besonderes Augenmerk auf die Darstellung noch basischerer Derivate gelegt werden. Dabei sollte vor allem auf dem Gebiet der Alkylcalcium-Verbindungen gearbeitet werden, um einen geeigneten Syntheseweg zu dieser Verbindungsklasse zu finden. Allerdings könnte auch der Austausch des Iodidions gegen einen anderen stark basischen anionischen Liganden, wie Hmids, besonders im Fall der neuen 1-Alkenylcalcium-Komplexe, zu einer enormen Steigerung der Basizität und somit auch Reaktivität der resultierenden Organocalcium-Derivate führen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Anmerkungen

Alle nachfolgend aufgeführten Arbeitsschritte zur Synthese von Organocalcium-Komplexen wurden unter Argon-Atmosphäre mit standard *Schlenk*-Technik durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden über KOH vorgetrocknet, mit Argon gesättigt und über Natrium und Benzophenon destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Natrium getrocknet, entgast und mit Argon gesättigt. Sowohl Cyclohexan als auch *p*-Xylen, die als interner Standard für NMR-Experimente genutzt wurden, sind vor der Verwendung, über CaH₂ getrocknet, entgast und unter Argonatmosphäre destilliert worden.

Alle Chemikalien wurden bei Alfa Aesar, Sigma Aldrich oder Merck gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Das eingesetzte Calcium (Calcium shot, redistilled, 1 cm (0.4 in) & down, 99.5 % metals basis) wurde von Alfa Aesar bezogen und das verwendete Kieselgur (Kieselguhr – purified and calcined GR for analysis Reag. Ph. Eur.) stammt von der Firma Merck.

Die Synthese der organischen Substrate erfolgte nicht unter Schutzgasatmosphäre.

Die angegebenen Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Die Messung der ¹H-NMR-, ¹³C{¹H}-NMR-, ⁷Li{¹H}-NMR- sowie der ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren erfolgte an Bruker AC 200, AC 400 oder AC 600 Spektrometern. Die chemischen Verschiebungen wurden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf SiMe₄, wobei die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel jeweils als interne Referenz dienen.

Die EPR-Messungen wurden an einem X-Band EPR-Spektrometer mit Temperierung bis 4 K der Firma Bruker vorgenommen.

Die Calciumwerte wurden mittels komplexometrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes mit 0,05 M EDTA und Eriochrom Schwarz T als Indikator bestimmt.^[142]

Bei der Röntgenkristallstrukturanalyse wurden die Intensitätsdaten der Verbindungen auf einem Nonius-Kappa-CCD Diffraktometer mit Graphit-Monochromator mit Mo-K_α-Strahlung bestimmt. *Lorentz*- und Polarisierungseffekte wurden korrigiert, eine Korrektur der Absorptionseffekte wurde nicht vorgenommen.^[143,144] Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS)^[145] nach dem full-matrix-least-squares-Verfahren gegen F_o² (SHELXL-9739) verfeinert. Die kristallographischen Daten

sowie die Parameter für die Lösung und die Verfeinerung der Struktur sind im Anhang zusammengefasst.

Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einem Varian CP-3800 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Varian CP8410 Autoinjector und einer Factor Four Capillary Column VF-1 ms, 15 m × 0.25 mm ID, durchgeführt.

SEC-Messungen wurden an einem Shimadzu-Gerät mit folgenden Spezifikationen durchgeführt: SCL-10A VP (Systemsteuerung), DGU-14A (Entgaser), LC-10AD VP (Pumpe), SIL-10AD VP (Autosampler), Techlab (Säulenofen), SPD-10AD VP (UV-Detektor), RID-10A (RI-Detektor), PSS SDV guard/lin S Å (5 µm particle size) (Säule), Chloroform/ *iso*-Propanol/ Triethylamin (Volumenanteile: 94:2:4) (Eluent), 1 mL/min bei 40 °C (Flussrate und Temperatur), Polystyren (Standard).

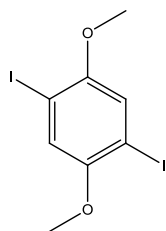
5.2. Aktivierung von Calcium

Es wurden 1,2 g Calcium (29,94 mmol) in einen 250 mL Zweihalskolben eingewogen, welcher anschließend zu ca. einem Drittel mit Glasperlen (Durchmesser ca. 5 mm) gefüllt und danach sekuriert wurde. Durch Einleiten und Einkondensieren von gasförmigem Ammoniak bei -80 °C in den Kolben wurde das Calcium vollständig gelöst, wodurch eine tiefblaue Lösung entstand. Durch Entfernung des Ammoniaks im Vakuum, zunächst im Kältebad bei -80 °C und dann bei Raumtemperatur, wurde feinverteiltes Calcium auf der Oberfläche der Glasperlen erhalten. Dabei entstand zunächst eine goldgelbe Calciumbronze, aus der sich erst nach längerer Evakuierung wieder graues elementares Calcium gebildet hat. Dieses Verfahren ist bereits vielfach in der Literatur beschrieben.^[36]

5.3. Synthese von organischen Substraten

2,5-Diod-1,4-dimethylbenzen,^[146] 2,5-Diod-1,4-octyloxybenzen^[147] und 1-Iodcyclohexen^[115] sowie 7-Methoxy-4-iod-1,2-dihydronaphthalen^[115] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

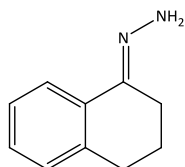
5.3.1. *Synthese von 2,5-Diiod-1,4-dimethoxybenzen (10)*



1,4-Dimethoxybenzen (10,48 g, 75,85 mmol) wurde in einer Mischung aus HOAc/H₂O/H₂SO₄ (100 mL, Volumenanteile: 90:7:3) in einem 250 mL Dreihalskolben gelöst. Der Reaktionsmischung wurde anschließend Iod (23,66 g, 91,02 mmol) und Natrium-*meta*-periodat (19,47 g, 91,02 mmol) zugefügt und die erhaltene Mischung wurde über Nacht bei 70 °C gerührt. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Eiswasser (500 mL) gegeben.

Das ausgefallene gelbe Rohprodukt wurde abfiltriert und aus einer Mischung von THF/H₂O (Volumenanteile: 1:1) umkristallisiert. Erhalten wurde 2,5-Diiod-1,4-Dimethoxybenzen (13,2 g, 36,88 mmol, 49 % Ausbeute) als hellgelber Feststoff. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[147]

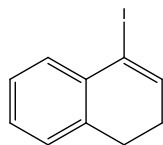
5.3.2. *Synthese von (3,4-Dihydronaphthalen-1(2H)-yliden)hydrazin*



Innerhalb von einer Stunde wurde α -Tetralon (13,3 mL, 100 mmol) unter starkem Rühren in eine Lösung aus Hydrazin-monohydrat (50 mL, 1024 mmol) und Triethylamin (14 mL, 100 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Chloroform (100 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch mit Chloroform (2-mal je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung (5-mal je 100 mL) gewaschen und zuletzt über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfung des Chloroforms verblieb (3,4-Dihydronaphthalen-1(2H)-yliden)hydrazin (13,11 g, 81,8 mmol, 81,8 % Ausbeute) als gelber Feststoff. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[148]

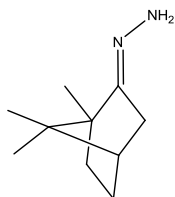
5.3.3. Synthese von 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen



Iod (43,1 g, 169,8 mmol) gelöst in Toluol (550 mL) wurde innerhalb von zwei Stunden zu einer Lösung aus 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (100 mL, 800 mmol) und Toluol (80 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor (3,4-Dihydronaphthalen-1(2*H*)-yliden)hydrazin (13,11 g, 81,8 mmol) gelöst in Toluol (60 mL) innerhalb von 2 Stunden zugegeben wurde.

Die erhaltene Mischung ist über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden, bevor sie für 2 Stunden auf 80 °C erhitzt wurde. Nachdem das gesamte Toluol abdestilliert worden war, wurde der verbliebene Rückstand für 3 Stunden auf 95 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Rückstand in Diethylether (200 mL) aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Der in Diethylether nicht lösliche Feststoff, welcher im Kolben verblieb, bestand überwiegend aus 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumiodid. Dieses wurde 3-mal aus Chloroform umkristallisiert, wobei die zuletzt erhaltenen Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die etherische Phase wurde mit destilliertem Wasser (einmal 100 mL), 1 M wässriger Salzsäure (2-mal je 100 mL), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2-mal je 100 mL), 20 %iger Natriumthiosulfatlösung (2-mal je 100 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (2-mal je 100 mL) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde als Rohprodukt ein gelbes Öl erhalten. Reinigung mittels Säulenchromatographie, unter Verwendung von Heptan als Eluent und Silicagel 60 (Merck) als stationäre Phase, ergab reines 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen (8,70 g, 34 mmol, 41,5 % Ausbeute) als farbloses Öl. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[148]

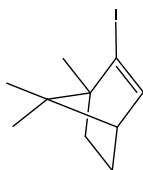
5.3.4. Synthese von (1,7,7-Trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-yliden)hydrazin



Campher (15,2 g, 0,1 mol) wurde in einer Lösung von Hydrazinmonohydrat (62 mL, 1,27 mol) und Triethylamin (14,13 mL, 0,1 mol) in einem 250 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler suspendiert. Nach Zugabe von Ethanol (60 mL) wurde die Suspension 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss 4 Tage am Rückfluss gekocht (ca. 130 °C Badtemperatur, über Nacht bei 80 °C Badtemperatur weitergerührt).

Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und Dichlormethan (100 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Dichlormethan (2-mal je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit destilliertem Wasser (3-mal je 100 mL) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Zuletzt wurde das Dichlormethan mittels Rotationsverdampfer abgetrennt. Erhalten wurde (1,7,7-Trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-ylidene)hydrazin (15,3 g, 92,0 mmol, 92 % Ausbeute) als weißer Feststoff. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[149]

5.3.5. Synthese von 2-Iod-1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-en



In Analogie zur Literatur wurde Iod (26,8 g, 105,6 mmol) gelöst in Diethylether (230 mL) innerhalb von einer Stunde zu einer Lösung aus (1,7,7-Trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-yliden)hydrazin (8,36 g, 50,3 mmol), 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (22,1 mL, 175,7 mmol) und Diethylether (74 mL) getropft.^[118] Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von farblos über rosa und gelb nach braun. Die Reaktionsmischung wurde nach beendeter Zugabe noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

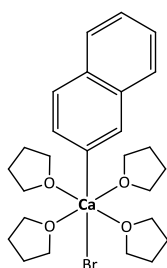
Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 3 M Salzsäure (400 mL) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit destilliertem Wasser (einmal 100 mL), 3 M wässriger Salzsäure (2-mal je 150 mL), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2-mal je 150 mL), 20 %-iger

Natriumthiosulfatlösung (2-mal je 150 mL) und nochmals mit destilliertem Wasser (2-mal je 150 mL) gewaschen, bevor sie über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde als Rohprodukt ein gelbes Öl erhalten. Reinigung mittels wiederholter Säulenchromatographie, unter Verwendung von Heptan als Eluent und Silicagel 60 (Merck) als stationäre Phase, ergab reines 2-Iod-1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-en (4,20 g, 16,0 mmol, 31,8 % Ausbeute) als farbloses Öl. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[118]

5.4. Synthese von Arylcalcium-Komplexen

$[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$,^[49] $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thp})_4]$,^[60] $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{Hmds})_3]$,^[72] $[\text{Ca}(\text{Tol})(\text{I})(\text{thf})_4]$,^[49] $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$,^[59] $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$,^[50] $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Hmds})_3]$ ^[72] und $[\text{Ca}(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ ^[59] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

5.4.1. *Synthese von $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ (1)*



Fein verteiltes Calcium (0,58 g, 14,5 mmol) wurde in THF (20 mL) suspendiert und die Suspension wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. β -Bromnaphthalen (2,40 g, 11,6 mmol) und Iod (0,21 g, 0,81 mmol) wurden bei dieser Temperatur zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Eisbad und danach weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die erhaltene dunkelviolette Mischung wurde durch eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert.

Der feste, abfiltrierte Rückstand wurde getrocknet und anschließend in THF (40 mL) suspendiert. Nach erneuter Filtration wurde der abfiltrierte Rückstand verworfen. Von den vereinigten THF-Lösungen wurde ein Aliquot entnommen, zur Bestimmung des Umsatzes (67 %) hydrolysiert und acidimetrisch titriert. Zur Kristallisation des Produktes wurde die Lösung für 2 Tage auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zuletzt wurden die Kristalle mit einer gekühlten *Schlenk*-Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{Br})(\text{thf})_4]$ -Rohprodukt (1,10 g, 2,07 mmol, 17,9 %

Ausbeute), welches einen sehr geringen Anteil einer dunkelvioletten Verunreinigung enthält.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$C_{26}H_{39}CaBrO_4$ (535,58 $g \cdot mol^{-1}$): Berechnet: Ca 7,48 %; Gefunden: Ca 7,15 %.

1H -NMR ($[D_8]$ THF; 400 MHz):

δ 1,77 (m, 12H, CH_2 thf); 3,62 (m, 12H, OCH_2 thf); 7,05 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,12 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,31 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,51 (m, 2H, CH Naphthyl); 7,99 (m, 1H, CH Naphthyl); 8,19 (bs, 1H, CH Naphthyl).

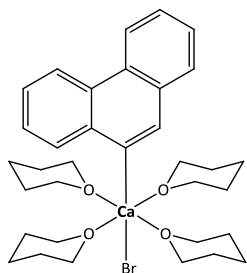
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]$ THF; 100,6 MHz):

δ 26,3 (8C, CH_2 thf); 68,1 (8C, OCH_2 thf); 122,1 (1C, CH Naphthyl); 122,2 (1C, CH Naphthyl); 123,3 (1C, CH Naphthyl); 127,4 (1C, CH Naphthyl); 127,8 (1C, CH Naphthyl); 132,8 (1C, C Naphthyl); 133,8 (1C, C Naphthyl); 139,7 (1C, CH Naphthyl); 141,1 (1C, CH Naphthyl); 189,7 (1C, C-Ca Naphthyl).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[(\beta\text{-Naph})Ca(Br)(thf)_4]$ wurden durch Abkühlen einer mit der Substanz gesättigten THF-Lösung von Raumtemperatur auf $-40^\circ C$ erhalten.

5.4.2. Synthese von $[Ca(Phen)(Br)(thp)_4]$ (2)



Aktiviertes Calcium (0,4 g, 9,98 mmol) wurde in THP (20 mL) suspendiert und die Suspension wurde auf $-20^\circ C$ gekühlt. 9-Bromphenanthren (2,57 g, 10 mmol) und Iod (0,18 g, 0,70 mmol) wurden bei $-20^\circ C$ zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei $0^\circ C$ im Eisbad und danach weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die erhaltene dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde durch eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert um unumgesetztes Calcium zu entfernen.

Der Rückstand wurde mit 50 mL THP extrahiert und nach erneuter Filtration verworfen. Von den vereinigten THF-Lösungen wurde ein Aliquot entnommen, zur Bestimmung des Umsatzes (54 %) hydrolysiert und acidimetrisch titriert. Zur

Kristallisation des Produktes wurde die Lösung für 2 Tage auf -40 °C abgekühlt. Der ausgefallene kristalline Feststoff wurde mit einer gekühlten *Schlenk*-Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4]$ (0,57 g, 0,44 mmol, 8,8 % Ausbeute) als cremefarbener Feststoff (thp-Addukt, Rohprodukt).

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$\text{C}_{68}\text{H}_{98}\text{Ca}_2\text{Br}_2\text{O}_8$ ($1283,50\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 6,25 %; Gefunden: Ca 6,18 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 400 MHz):

δ 1,50 (m, 16H, CH_2 thp); 1,61 (m, 8H, CH_2 thp); 3,55 (m, 16H, OCH_2 thp); 7,25-7,40 (m, 4H, CH Phen); 7,54-7,65 (m, 1H, CH Phen); 8,12-8,17 (m, 2H, CH Phen); 8,60 (m, 1H, CH Phen); 8,74 (m, 1H, CH Phen).

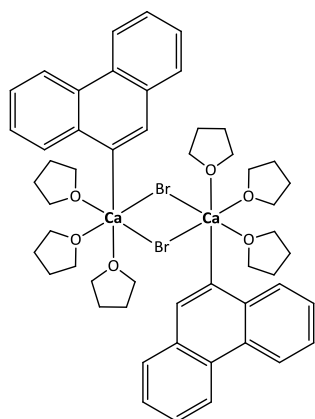
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

δ 24,4 (4C, CH_2 thp); 27,6 (8C, CH_2 thp); 68,8 (8C, OCH_2 thp); 122,6 (1C, CH Phen); 122,8 (1C, CH Phen); 123,1 (1C, CH Phen); 123,9 (1C, CH Phen); 124,4 (1C, CH Phen); 124,7 (1C, CH Phen); 125,4 (1C, CH Phen); 129,2 (1C, CH Phen); 130,2 (1C, C Phen); 131,3 (1C, C Phen); 137,4 (1C, CH Phen); 138,3 (1C, CH Phen); 145,8 (1C, C Phen); 193,9 (1C, C-Ca Phen).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4] \cdot 1,75\text{ THP}$ kristallisierten aus der Mutterlauge beim Abkühlen auf -40 °C .

5.4.3. Synthese von $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (3)



$[\text{Ca}(\text{Phen})(\text{Br})(\text{thp})_4]$ -Rohprodukt (309 mg, 0,24 mmol) wurde in THF (6,5 mL) gelöst und die Lösung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die entstandenen gelben Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ (111 mg, 0,11 mmol, 90,1 % Ausbeute) als gelbe Kristalle.

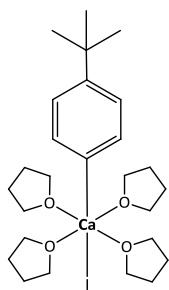
Analytische Daten:

^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in $[\text{D}_8]\text{THF}$ konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Phen})(\mu\text{-Br})(\text{thf})_3]_2$ wurden während der Umkristallisation aus THF erhalten.

5.4.4. Synthese von $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (6**)**

Aktiviertes Calcium (0,46 g, 11,5 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Anschließend wurde die Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ eingekühlt und es wurde 4-*tert*-Butyliodbenzen (2,5 g, 9,6 mmol) zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Eisbad sowie weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wurde unumgesetztes Calcium über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert.

Der Umsatz von 56 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Mutterlauge bestimmt. Das Produkt kristallisierte innerhalb eines Tages aus der braunen Mutterlauge bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Die Kristalle wurden zuletzt abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (2,53 g, 4,30 mmol, 44,8 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

Sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten 2 Arylcalcium-Spezies identifiziert und die Signale entsprechend zugeordnet werden. Spezies 1 ist das Hauptprodukt und passt vom Integralverhältnis zur Struktur von **6**.

^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 400 MHz):

δ 1,73 (m, 16H, CH_2 thf); 3,59 (m, 16H, OCH_2 thf)

1. Spezies: δ 1,18 (s, 9H, CH_3 ^tBu); 6,84 (m, 2H, *m*-CH Phenyl); 7,56 (m, 2H, *o*-CH Phenyl).

2. Spezies: δ 1,26 (s, CH_3 ^tBu); 6,99 (m, *m*-CH Phenyl); 8,42 (m, *o*-CH Phenyl)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

δ 26,4 (CH_2 thf); 68,4 (OCH_2 thf)

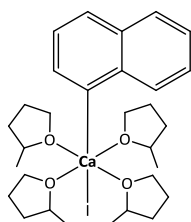
1. Spezies: δ 32,2 (CH_3 ^tBu); 34,4 (quart. C von ^tBu); 122,0 (CH Phenyl); 141,2 (CH Phenyl); 144,1 (C- ^tBu Phenyl); 185,0 (C-Ca).

2. Spezies: δ 31,7 (CH_3 ^tBu); 34,6 (quart. C von ^tBu); 123,1 (CH Phenyl); 144,1 (CH Phenyl); 147,9 (C- ^tBu Phenyl); 180,9 (C-Ca).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\text{I})(\text{thf})_4]$ wurden durch Abkühlen einer mit der Substanz gesättigten THF-Lösung von Raumtemperatur auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

5.4.5. Synthese von $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ (7)



Zu einer Suspension aus aktiviertem Calcium (0,6 g, 15,0 mmol) in 2-Methyltetrahydrofuran (20 mL) wurde α -Iodnaphthalen (3,04 g, 12,0 mmol) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugegeben. Die Suspension wurde 5 Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Eisbad geschüttelt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde anschließend über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert um unumgesetztes Calcium abzutrennen. Der Rückstand wurde zunächst im Vakuum getrocknet, dann in 2-Methyltetrahydrofuran (20 mL) suspendiert und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Die nach der Filtration erhaltene Lösung wurde mit der Mutterlauge vereinigt. Der Umsatz von über 90 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der vereinigten Lösungen bestimmt. Nachdem die dunkelbraune Lösung für einen Tag auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt worden war, wurden die entstandenen farblosen Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ (4,2 g, 6,6 mmol, 55,3 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten

Elementaranalyse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{CaIO}_4$ ($638,68\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 6,28 %; Gefunden: Ca 6,41 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 600 MHz):

δ 1,14 (d, 12H, CH_3 Me-THF); 1,33 (m, 4H, H von CHH' Me-THF); 1,75-1,89 (m, 8H, CH_2 Me-THF); 1,90-1,97 (m, 4H, H von CHH' Me-THF); 3,58 (m, 4H, H von CHH' Me-THF); 3,78 (m, 4H, H von CHH' Me-THF); 3,83 (m, 4H, CH Me-THF); 7,05 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,12 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,16 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,29 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,54 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,87 (m, 1H, CH Naphthyl); 7,94 (m, 1H, CH Naphthyl).

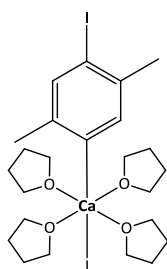
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

δ 21,3 (4C, CH_3 Me-THF); 26,6 (4C, CH_2 Me-THF); 33,9 (4C, CH_2 Me-THF); 68,0 (4C, CH_2 Me-THF); 75,5 (4C, CH Me-THF); 122,2 (1C, CH Naphthyl); 123,0 (1C, CH Naphthyl); 123,1 (1C, CH Naphthyl); 124,6 (1C, CH Naphthyl); 128,8 (1C, CH Naphthyl); 134,1 (1C, C Naphthyl); 136,9 (1C, CH Naphthyl); 138,0 (1C, CH Naphthyl); 146,2 (1C, C Naphthyl); 195,4 (1C, C-Ca Naphthyl).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ wurden direkt aus der Mutterlauge durch Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

5.4.6. Synthese von $[\text{Ca}(2,5\text{-Me}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (9)



Aktiviertes Calcium (0,4 g, 9,98 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Anschließend wurde die Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 2,5-Diod-1,4-dimethylbenzen (2,86 g, 7,98 mmol) zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Eisbad und dannach weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wurde unumgesetztes Calcium über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert.

Der Umsatz von 82 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Mutterlauge bestimmt. Das Produkt kristallisierte innerhalb eines Tages aus der braunen Mutterlauge bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Die Kristalle wurden zuletzt abfiltriert und im Vakuum getrocknet, sie verloren dabei cokrystallisiertes THF. Erhalten wurde $[\text{Ca}(2,5\text{-Me}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2)(\text{I})(\text{thf})_4]$ (2,2 g, 3,20 mmol, 40,2 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

 $C_{24}H_{40}CaI_2O_4$ (686,47 g·mol⁻¹): Berechnet: Ca 5,84 %; Gefunden: Ca 5,98 %.¹H-NMR ([D₈]THF; 400 MHz): δ 1,76 (m, 16H, CH₂ thf); 2,22 (s, 3H, *m*'-CH₃); 2,27 (s, 3H, *o*-CH₃); 3,61 (m, 16H, OCH₂ thf); 7,19 (s, 1H, *m*-CH Phenyl); 7,49 (s, 1H, *o*'-CH Phenyl).¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF; 100,6 MHz): δ 26,4 (8C, CH₂ thf); 26,7 (1C, *o*-CH₃); 27,7 (1C, *m*'-CH₃); 68,3 (8C, OCH₂ thf); 97,2 (1C, C-I); 132,8 (1C, *o*-C-CH₃ Phenyl); 135,2 (1C, *m*-CH Phenyl); 142,9 (1C, *o*'-CH Phenyl); 148,0 (1C, *m*'-C-CH₃ Phenyl); 189,8 (1C, C-Ca).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [Ca(2,5-Me₂-4-I-C₆H₂)(I)(thf)₄] · 1,5 THF wurden durch Abkühlen einer mit der Substanz gesättigten THF-Lösung von Raumtemperatur auf -40 °C erhalten.

5.5. Kreuzkupplung von Arylcalcium-Komplexen

5.5.1. Allgemeine Vorschrift für die Kreuzkupplung von Arylcalcium-Verbindungen mit [NiCl₂(dppp)]-Katalysator

Das Arylcalciumhalogenid (2 mmol) wurde in THF (20 mL) gelöst. Anschließend wurde ein Chlor-substituiertes Aren (2 mmol), festes [NiCl₂(dppp)] (0,1 mmol) als Präkatalysator und Mesitylen (100 µL) als interner Standard in dieser Reihenfolge zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Reaktionslösung eine Probe entnommen, welche mit 2 M Salzsäure (2 mL) hydrolysiert und mit *n*-Heptan (1 mL) extrahiert wurde. Die organische Phase wurde dann mittels Gaschromatographie analysiert.

5.5.2. Bildung von [Ca(2,5-(OctO)₂-4-I-C₆H₂)(I)(thf)_n] (12) und Homokupplung mit [Pd(PPh₃)₄]-Katalysator zur Herstellung von Oligo(bis(octyloxy)-*p*-phenylen)

Aktiviertes Calcium (0,6 g, 14,97 mmol) wurde in THF (20 mL) suspendiert und 2,5-Diod-1,4-dioctyloxybenzen (7,02 g, 11,98 mmol) wurde bei -20 °C zugegeben.

Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei 0 °C im Eisbad geschüttelt, bevor sie weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Weiteres THF (20 mL) wurde nach 3 Stunden zugegeben, da eine große Menge eines weißen Feststoffes ausgefallen war. Anschließend wurde unumgesetztes Calcium über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert. Der Umsatz von 68 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Mutterlauge bestimmt.

Eine frisch hergestellte 0,26 M Lösung von $[\text{Ca}(2,5\text{-(OctO)}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2\text{)}(\text{I})(\text{thf})_n]$ in THF wurde mit 5 mol% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ versetzt. Die erhaltene Lösung wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt und der Umsatz mittels Größenausschluss-Chromatographie beobachtet. Dafür wurden 0,5 mL der Reaktionslösung entnommen und mit destilliertem Wasser (2 mL) gequench und die resultierende Lösung wurde mit Toluol (1 mL) extrahiert. Die ersten Proben wurden vor und direkt nach der Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ zur Reaktionslösung genommen. Nach Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Oligomer in Methanol gefällt und mittels präparativer Größenausschluss-Chromatographie gereinigt (BioBeads S-X3 gequollen in Chloroform). Die ermittelten Molmassen und PDI-Werte sind im Anhang aufgeführt.

Analytische Daten der Arylcalcium-Verbindung:

Das Calciumorganyl konnte nicht als kristallines Produkt erhalten werden, sodass ein Aliquot der Mutterlauge hydrolysiert wurde und im Anschluss die Hydrolyseprodukte mittels NMR analysiert wurden. Das Verhältnis von 1,4-Bis(octyloxy)-2-iodobenzene zu 1,4-Bis(octyloxy)-benzene betrug dabei 1:0,17.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Chloroform; 600 MHz):

1,4-Bis(octyloxy)-2-iodobenzene: δ 6,70; 7,31.

1,4-Bis(octyloxy)-benzene: δ 6,82.

Überlappende Signale beider Verbindungen: δ 0,87; 1,14-1,53; 1,69-1,82; 3,82-3,94; 6,80.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_1]$ Chloroform; 150,9 MHz):

1,4-Bis(octyloxy)-2-iodobenzene: δ 86,9; 113,0; 125,3; 152,0; 153,7.

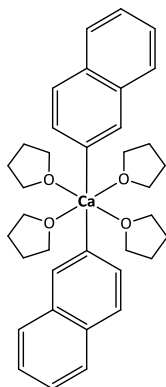
1,4-Bis(octyloxy)-benzene: δ 153,1.

Überlappende Signale beider Verbindungen: δ 14,0; 14,1; 22,6; 25,6; 26,0; 26,1; 29,1-29,4; 31,8; 67,8; 68,6; 68,7; 70,1; 115,3.

Analytische Daten des Oligomers:

Elementaranalyse:

Gefunden: C: 68,75 %; H: 8,94 %; I: 14,70 %.

 $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Chloroform; 400 MHz): δ 0,69-1,97 (m, 30H, Octyl); 3,53-4,09 (m, 4H, OCH_2 Octyl); 6,61-7,78 (m, 2H, CH Phenyl).**5.6. Synthese von Diarylcalcium-Komplexen** $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$, $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ und $[\text{Ca}(\alpha\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.^[74]**5.6.1. *Synthese von $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ (14)***

$[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (1,45 g, 2,50 mmol) wurde in THF (25 mL) gelöst und Kalium-*tert*-butanolat (281 mg, 2,50 mmol) wurde anschließend zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor der gebildete weiße Niederschlag über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde danach mittels Kälte-destillation auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und die Lösung dann für 5 Tage bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die entstandenen gelben Kristalle wurden zuletzt abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei aus den Kristallen nicht koordiniertes THF während der Trocknung entfernt werden konnte. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})_2(\text{thf})_4]$ (213 mg, 0,37 mmol, 29,2 % Ausbeute) als gelbe Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

 $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{CaO}_4$ (582,84 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 6,88 %; Gefunden: Ca 7,00 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 400 MHz):

δ 1,78 (m, 16H, CH_2 thf); 3,63 (m, 16H, OCH_2 thf); 7,07 (m, 2H, CH Naphthyl); 7,14 (m, 2H, CH Naphthyl); 7,32 (d, 2H, CH Naphthyl); 7,52 (m, 4H, CH Naphthyl); 7,95+8,08 (br, 2H, CH Naphthyl); 8,14+8,28 (br, 2H, CH Naphthyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

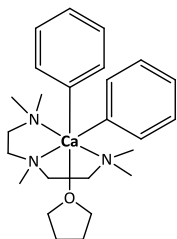
δ 25,2 (8C, CH_2 thf); 67,3 (8C, OCH_2 thf); 122,2 (2C, CH Naphthyl); 122,4 (2C, CH Naphthyl); 123,4 (2C, CH Naphthyl); 127,3 (2C, CH Naphthyl); 127,8 (2C, CH Naphthyl); 132,8 (2C, quart. C Naphthyl); 133,9 (2C, quart. C Naphthyl); 139,4 (2C, CH Naphthyl); 140,7 (2C, CH Naphthyl); 189,0 (2C, C-Ca).

Zusätzliche wurden sehr breite Signalen bei δ 121,9; 123,2; 139,9; 141.6 beobachtet.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\beta\text{-Naph})_2(\text{thf})_4] \cdot 2 \text{ THF}$ konnten während der Umkristallisation der Substanz aus THF beim Abkühlen auf -40°C erhalten werden.

5.6.2. Synthese von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{pmdta})(\text{thf})_4]$ (15)



$[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (1,66 g, 3,11 mmol) wurde in THF (12 mL) gelöst, bevor Kalium-*tert*-butanolat (349 mg, 3,11 mmol) zugegeben wurde. Die erhaltene Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde der gebildete weiße Niederschlag über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wurde danach mit Toluol (5 mL) und pmdta (3,5 mL, 16,76 mmol) versetzt. Nachdem das THF mittels Kälte destillation entfernt wurde, ist die Lösung für eine Woche bei -40°C aufbewahrt worden. Die während dieser Zeit entstandenen orangen Kristalle sind zuletzt abfiltriert und im Vakuum getrocknet worden. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{pmdta})(\text{thf})]$ (160 mg, 0,36 mmol, 23,4 % Ausbeute) als orange Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{CaN}_3\text{O}$ ($439,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 9,12 %; Gefunden: Ca 9,03 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 400 MHz):

δ 1,81 (m, 4H, CH_2 thf); 2,20 (s, 12H, CH_3 pmdta); 2,26 (s, 3H, CH_3 pmdta); 2,35 (m, 4H, CH_2 pmdta); 2,47 (m, 4H, CH_2 pmdta); 3,65 (m, 4H, OCH_2 thf); 6,52-7,26 (br, 6H, *m*- und *p*-CH Phenyl); 7,57-8,50 (br, 4H, *o*-CH Phenyl).

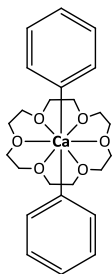
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

δ 26,4 (s, 2C, CH_2 thf); 43,4 (s, 1C, NCH_3 pmdta); 46,3 (s, 4C, NCH_3 pmdta); 57,3 (s, 2C, NCH_2 pmdta); 58,8 (s, 2C, NCH_2 pmdta); 68,2 (s, 2C, OCH_2 thf); 121-131 (sehr breite überlappende Signale, 6C, CH Phenyl); 141-145 (sehr breite überlappende Signale, 4C, CH Phenyl); 189-194 (sehr breite Signale, 2C, C-Ca Phenyl).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{pmdta})(\text{thf})]$ konnten während der Kristallisation der Substanz aus THF beim Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

5.6.3. Synthese von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(18\text{-C-6})]$ (16)



Zu einer Lösung aus $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (1,31 g, 2,46 mmol) in THF (7 mL) wurde Kalium-*tert*-butanolat (276 mg, 2,46 mmol) zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde der ausgefallene Feststoff über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert. Farblose Kristalle von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(18\text{-C-6})]$ wurden nach Überschichtung des Filtrates mit einer 0,2 M 18-C-6-Lösung in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ nach 12 Stunden erhalten. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(18\text{-C-6})]$ (195 mg, 0,43 mmol, 35,0 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CaO}_6$ (458,61 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 8,74 %; Gefunden: Ca 8,41 %.

$^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

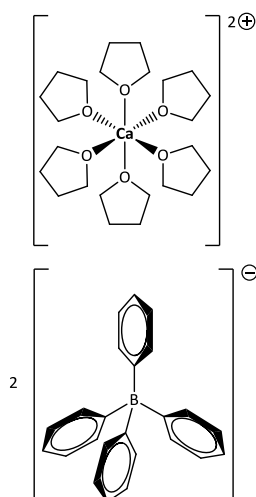
Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(18\text{-C-6})]$ wurden während der Diffusion erhalten.

5.7. Umsetzung von Diphenylcalcium mit organischen und metallorganischen Substraten

5.7.1. Synthese von $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{B}(\text{Ph})_4]_2$ (17)



$[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (0,952 g, 1,79 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und Kalium-*tert*-butanolat (201 mg, 1,79 mmol) wurde der Lösung zugesetzt. Die erhaltene Suspension wurde eine dreiviertel Stunde bei 0 °C im Eisbad gerührt und anschließend die Suspension über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert. Der Gehalt an $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$ (0,45 mmol) in der Lösung wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes bestimmt. Triphenylboran (109 mg, 0,45 mmol) wurde dann in THF (3 mL) gelöst und zu dem Filtrat getropft. Es trat eine Farbänderung der Lösung von gelb nach farblos auf. Die Lösung wurde für einen Tag auf -20 °C abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]_2$ (120 mg, 0,11 mmol, 48,0 % Ausbeute) konnte als farblose Kristalle erhalten werden, welche bei längerem Trocknen am Vakuum langsam cokrystallisiertes THF abgaben.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{CaB}_2\text{O}_6$ (1111,19 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 3,61 %; Gefunden: Ca 3,97 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF; 400 MHz):

δ 1,78 (m, 32H, CH_2 thf); 3,62 (m, 32H, OCH_2 thf); 6,71 (m, 4H, *p*-CH Phenyl); 6,86 (m, 8H, *m*-CH Phenyl); 7,27 (m, 8H, *o*-CH Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

δ 26,3 (16C, s, CH_2 thf); 68,1 (16C, s, OCH_2 thf); 121,7 (4C, s, CH Phenyl); 125,5 (8C, m, CH Phenyl); 137,1 (8C, s, CH Phenyl); 165,1 (4C, q, C-B Phenyl).

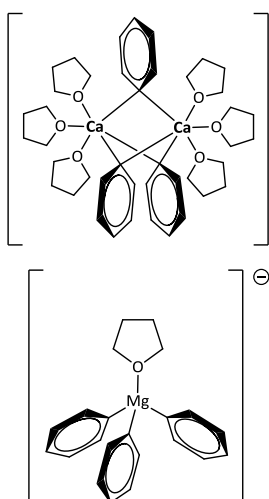
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 192,6 MHz):

δ -8,4 ($[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$)

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ konnten direkt aus der Lösung beim Abkühlen auf -20°C erhalten werden.

5.7.2. Synthese von $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_3(\text{thf})_6][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ (18)



⊕ Eine Lösung von $[\text{Ca}(\text{Ph})_2(\text{thf})_4]$ in THF (5 mL, 0,095 M, 0,48 mmol) wurde mit $[\text{Mg}(\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (77 mg, 0,24 mmol) versetzt. Es trat keine Farbänderung der Lösung auf. Es fiel aber wenig eines amorphen Feststoffes aus. Die Lösung wurde über eine *Schlenk*-Fritte, zur Entfernung des Niederschlages, filtriert und anschließend auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens mittels Kälte­destillation eingengt. Die so erhaltene Lösung wurde dann für einen Tag auf -20°C abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_3(\text{thf})_6][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ (93 mg, 0,09 mmol, 36,5 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 600 MHz):

δ 1,78 (m, 28H, CH_2 thf); 3,61 (m, 28H, OCH_2 thf); 6,69 (m, 3H, *p*-CH Phenyl Mg); 6,79 (m, 8H, *m*-CH Phenyl Mg); 7,12 (m, 8H, *p*-CH Phenyl Ca); 7,19 (m, 8H, *m*-CH Phenyl Ca); 7,83 (m, 8H, *o*-CH Phenyl Mg); 8,12 (m, 8H, *o*-CH Phenyl Ca).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 150,9 MHz):

δ 26,3 (14C, CH_2 thf); 68,1 (14C, OCH_2 thf); 122,4 (3C, CH Phenyl Mg); 124,9 (6C, CH Phenyl Mg); 126,9 (3C, CH Phenyl Ca); 127,5 (6C, CH Phenyl Ca); 142,2 (6C,

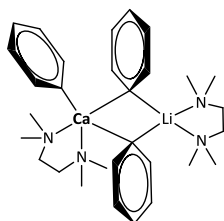
CH Phenyl Mg); 142,5 (6C, CH Phenyl Ca); 180,0 (3C, C-Mg Phenyl); 185,2 (3C, C-Ca Phenyl).

Die Zuordnung der Phenyl-Signale zu Ca- bzw. Mg-gebundenen Gruppen erfolgte aus Analogieschlüssen, ausgehend von der entsprechenden Lithiumverbindung (siehe Experimenteller Teil Punkt 5.9.).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}_2(\mu\text{-Ph})_3(\text{thf})_6][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$ konnten direkt aus der Lösung beim Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

5.7.3. Synthese von $[(\text{tmeda})(\text{Ph})\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_2\text{Li}(\text{tmeda})]$ (20)



$[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ (180 mg, 0,29 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst. Phenyllithium (103 mg, 1,23 mmol) wurde in Toluol (10 mL) und TMEDA (0,5 mL, 3,33 mmol) gelöst. Beide Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Reaktionslösung fast bis zur Trockene eingedunstet (zähes Öl) und einen Tag auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abdekantiert und am Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[(\text{tmeda})(\text{Ph})\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_2\text{Li}(\text{tmeda})] \cdot \text{Toluol}$ (181 mg, 0,32 mmol, 55,6 % Ausbeute) als gelbe Kristalle, welche beim Trocknen kokristallisiertes Toluol abgaben und nur noch 0,5 Formeleinheiten Toluol enthielten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzen; 400 MHz):

δ 1,51 (bs, 8H, NCH_2 tmeda); 1,71 (bs, 24H, NCH_3 tmeda); 2,09 (s, 1,5H, CH_3 Toluol); 7,00 (m, 1H, CH Toluol); 7,11 (m, 1,5H, CH Toluol); 7,35 (m, 3H, *p*-CH Phenyl); 7,48 (m, 6H, *m*-CH Phenyl); 8,50 (bs, 6H, *o*-CH Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzen; 100,6 MHz):

δ 21,4 (0,5C, CH_3 Toluol); 46,0 (8C, NCH_3 tmeda); 56,7 (4C, NCH_2 tmeda); 125,1 (3C, CH Phenyl); 125,6 (0,5C, CH Toluol); 126,3 (6C, CH Phenyl); 128,5 (1C, CH

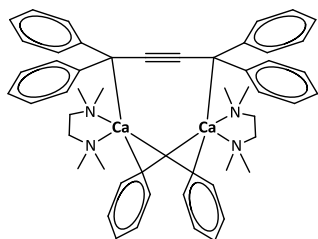
Toluen); 129,3 (1C, CH Toluen); 137,8 (0,5C, quart. C Toluen); 142,7 (6C, CH Phenyl); 187,1 (3C, C-Ca/Li Phenyl).

Durch Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Signals der Methylgruppe des Toluens und der *o*-CH Gruppen der Phenylreste, wurde der Gehalt an Toluen ermittelt.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{tmeda})(\text{Ph})\text{Ca}(\mu\text{-Ph})_2\text{Li}(\text{tmeda})] \cdot \text{Toluen}$ konnten direkt aus der Lösung beim Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

5.7.4. Synthese von $[\text{Ca}_2(\text{Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2]$ (22)



$[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ (298 mg, 0,48 mmol) wurde in Toluen (15 mL) gelöst. Festes Diphenylbutadiin (389 mg, 1,91 mmol) wurde danach in die Lösung eingetragen. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb über orange zu rotbraun veränderte. Beim Abkühlen der Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisierte nur das Edukt $[\text{Ca}(\text{Ph})(\mu\text{-Ph})(\text{tmeda})]_2$ aus. Daher wurde die Lösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die entstandenen Kristalle wieder auflösten.

Die Lösung wurde dann einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es bildeten sich orange, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Die Kristalle wurden abfiltriert und am Vakuum getrocknet. $[\text{Ca}_2(\text{Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2] \cdot \text{Toluen}$ (234 mg, 0,26 mmol, 53,3 % Ausbeute) wurde als orange Kristalle erhalten, welche beim Trocknen kokristallisiertes Toluen nicht abgaben.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{Ca}_2\text{N}_4$ ($915,35\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 8,76 %; Gefunden: Ca 8,99 %.

$^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}_2(\text{Ph})_2(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})_2] \cdot \text{Toluen}$ kristallisierten direkt aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur.

EPR:

Messung der Substanz als Festkörper: Es wurde ein Signal bei $g = 2,0026$ gefunden. Eine Messung der Probe bei 77 K ergab keine Veränderung der Signallage oder -form. Messung der Mutterlauge nach Abtrennung des Produktes: Es wurde ein Signal mit Hyperfeinstruktur bei $g = 2,0025$ gefunden.

Hydrolyse:

Eine Probe der Substanz von etwa 100 mg wurde mit 5 mL einer 1 M Salzsäurelösung hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in $[\text{D}_1]$ Chloroform aufgenommen und mittels NMR analysiert.

Dabei wurden 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin, 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2-butadien sowie 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien im Verhältnis 0,16:1:0,18 durch Vergleich mit Literaturdaten als Hydrolyseprodukte identifiziert.^[150] $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Chloroform; 400 MHz): 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin: δ 5,10 (s, 2H, CH Butin); 7,09-7,60 (m, 20H, CH Phenyl); 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2-butadien: δ 4,95 (d, 1H, CH Benzyl); 6,17 (d, 1H, CH Allen); 7,09-7,60 (m, 20H, CH Phenyl); 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien: δ 6,78 (s, 2H, CH Butadien); 7,09-7,60 (m, 20H, CH Phenyl).

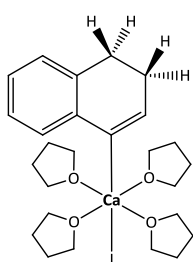
5.8. Synthese von 1-Alkenylcalcium-Komplexen

5.8.1. Bildung von Cyclohexenylcalciumiodid und Quenching mit CO₂

Aktiviertes Calcium (0,42 g, 10,48 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert und 1-Iodcyclohexen (1,74 g, 8,38 mmol) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Eisbad geschüttelt, bevor sie weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Anschließend wurde unumgesetztes Calcium über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert. Der Umsatz von 70 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Mutterlauge bestimmt. Unter starkem Rühren wurde dann trockenes CO₂ über das Filtrat geleitet. Nachdem keine Farbänderung mehr zu beobachten war,

wurde noch weitere 30 min CO₂ übergeleitet. Danach wurde die Lösung mittels Kälte­destillation zur Trockene eingengt. Der verbliebene ölige Rückstand wurde mit 1 M Salzsäure (50 mL) hydrolysiert und mit Dichlormethan (3-mal je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit destilliertem Wasser (100 mL) gewaschen und mit 20 %-iger Natriumcarbonatlösung (100 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 1 M wässriger Salzsäure (50 mL) angesäuert. Die erhaltene Lösung wurde mit Dichlormethan (3-mal je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein festes Rohprodukt (340 mg), welches verschiedene Carbonsäuren enthielt. Unter anderem konnte 1-Cyclohexen-1-carbonsäure durch den Vergleich mit Literaturdaten identifiziert werden.^[119]

5.8.2. Synthese von [Ca(1,2-Dihydronaph)(I)(thf)₄] (25)



Aktiviertes Calcium (0,6 g, 14,97 mmol) wurde in THF (20 mL) suspendiert und 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen (3,1 g, 12,11 mmol) wurde bei -20 °C zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei 0 °C im Eisbad geschüttelt, bevor sie weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Anschließend wurde unumgesetztes Calcium über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert.

Der Umsatz von 63 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Mutterlauge bestimmt. Das tintenblaue Filtrat wurde für einen Tag auf -20 °C abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Erhalten wurde [Ca(1,2-Dihydronaph)(I)(thf)₄] (2,3 g, 3,93 mmol, 32,5 %) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

C₂₆H₄₁CaIO₄ (584,59 g·mol⁻¹): Berechnet: Ca 6,86 %; Gefunden: Ca 6,79 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 400 MHz):

δ 1,76 (m, 16H, CH_2 thf); 1,84 (m, 2H, HC2); 2,46 (m, 2H, HC1); 3,62 (m, 16H, OCH_2 thf); 6,26 (bs, 1H, HC3); 6,69 (m, 1H, HC7); 6,80 (m, 1H, HC9); 6,89 (m, 1H, HC8); 7,04 (m, 1H, HC6).

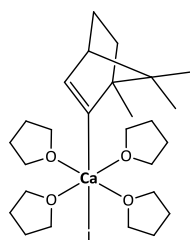
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 100,6 MHz):

δ 25,4 (1C, C2); 26,4 (8C, CH_2 thf); 31,3 (1C, C1); 68,3 (8C, OCH_2 thf); 123,0 (1C, C7); 125,7 (1C, C8); 127,2 (1C, C9); 131,3 (1C, C6); 133,3 (1C, C3); 135,5 (1C, C5); 148,5 (1C, C10); 185,4 (1C, C4-Ca).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(1,2\text{-Dihydronaph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ konnten direkt aus der Mutterlauge beim Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

5.8.3. Synthese von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (27)



Fein verteiltes Calcium (0,4 g, 9,98 mmol) wurde in THF (20 mL) suspendiert und die Suspension wurde auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 2-Iodbornen (1,78 g, 6,79 mmol) wurde anschließend bei dieser Temperatur zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Eisbad geschüttelt, bevor sie weitere drei Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Die erhaltene hellgelbe Mischung wurde durch eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert, um unumgesetztes Calcium abzutrennen.

Vom Filtrat wurde dann ein Aliquot entnommen, zur Bestimmung des Umsatzes (78 %) hydrolysiert und acidimetrisch titriert. Nach Einengen der Lösung auf ein Achtel des ursprünglichen Volumens und Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 Tage bildete sich ein farbloser Feststoff. Dieser wurde mit einer gekühlten *Schlenk*-Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (640 mg, 1,0 mmol, 15,3 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

$\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{CaIO}_4$ ($590,64\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: Ca 6,79 %; Gefunden: Ca 7,02 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 600 MHz):

δ 0,68 (m, 4H, CH_3 und H von CHH' Bornenyl); 0,75 (m, 1H, H von CHH' Bornenyl); 0,78 (s, 3H, CH_3 Bornenyl); 1,06 (s, 3H, CH_3 Bornenyl); 1,22 (m, 1H, H von CHH' Bornenyl); 1,55 (m, 1H, H von CHH' Bornenyl); 1,77 (m, 16H, CH_2 thf); 1,89 (m, 1H, CH (Brückenkopf) Bornenyl); 3,66 (m, 16H, OCH_2 thf); 5,74 (m, 1H, CH (Doppelbindung) Bornenyl).

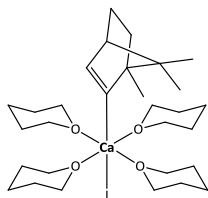
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 150,9 MHz):

δ 18,4 (1C, CH_3 Bornenyl); 21,1 (1C, CH_3 Bornenyl); 21,6 (1C, CH_3 Bornenyl); 25,9 (1C, CH_2 Bornenyl); 26,2 (8C, CH_2 thf); 31,8 (1C, CH_2 Bornenyl); 54,6 (1C, quart. C Bornenyl); 54,7 (1C, CH (Brückenkopf) Bornenyl); 58,6 (1C, quart. C Bornenyl); 68,4 (8C, OCH_2 thf); 138,9 (1C, CH (Doppelbindung) Bornenyl); 200,6 (1C, C-Ca Bornenyl).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Zur Kristallisation des Produktes wurde ein Teil der Mutterlauge zunächst auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ einen Tag aufbewahrt. Der entstandene sehr feine Niederschlag wurde über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte abfiltriert und das Filtrat wurde nochmals auf ein Viertel des Volumens per Kälteedestillation eingengt. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ wurden durch Abkühlen dieser Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

5.8.4. Synthese von $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (28)



$[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (510 mg; 0,86 mmol) wurde in THP (5 mL) gelöst. Die Lösung wurde mittels Kälteedestillation bis zur Trockene eingengt und der verbleibende Feststoff wurde erneut in THP (5 mL) aufgenommen. Nach wiederholtem Einengen bis zur Trockene wurde der Rückstand in THP (2,5 mL) gelöst und die Lösung wurde für zwei Tage auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abdekantiert und am Vakuum getrocknet. Erhalten wurde $[\text{Ca}(\text{Born})(\text{I})(\text{thf})_4]$ (540 mg; 0,83 mmol; 96,5 % Ausbeute) als farblose Kristalle.

Analytische Daten:

Elementaranalyse:

C₃₀H₅₅CaIO₄ (646,72 g·mol⁻¹): Berechnet: Ca 6,20 %; Gefunden: Ca 6,32 %.¹H-NMR ([D₈]THF; 600 MHz):

δ 0,70 (m, 4H, CH₃ und H von CHH' Bornenyl); 0,77 (m, 1H, H von CHH' Bornenyl); 0,80 (s, 3H, CH₃ Bornenyl); 1,08 (s, 3H, CH₃ Bornenyl); 1,24 (m, 1H, H von CHH' Bornenyl); 1,50 (m, 16H, CH₂ thp); 1,57 (m, 1H, H von CHH' Bornenyl); 1,60 (m, 8H, CH₂ thp); 1,91 (m, 1H, CH (Brückenkopf) Bornenyl); 3,54 (m, 16H, OCH₂ thp); 5,76 (m, 1H, CH (Doppelbindung) Bornenyl).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF; 150,9 MHz):

δ 18,4 (1C, CH₃ Bornenyl); 21,0 (1C, CH₃ Bornenyl); 21,5 (1C, CH₃ Bornenyl); 24,4 (4C, CH₂ thp); 25,8 (1C, CH₂ Bornenyl); 27,5 (8C, CH₂ thp); 31,8 (1C, CH₂ Bornenyl); 54,6 (1C, quart. C Bornenyl); 54,7 (1C, CH (Brückenkopf) Bornenyl); 58,6 (1C, quart. C Bornenyl); 69,0 (8C, OCH₂ thp); 138,9 (1C, CH (Doppelbindung) Bornenyl); 200,6 (1C, C-Ca Bornenyl).

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [Ca(Born)(I)(thp)₄] wurden durch Abkühlen der Lösung auf -20 °C erhalten.

5.9. Synthese von Lithium- und Magnesium-Komplexen als Vergleichssubstanzen

[Mg(Ph)₂(thf)₂]^[104] und [Li(Ph)]^[108] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

5.9.1. Bildung von [Li(Phen)(thp)₂]₂ sowie Kristallisation von [Li(μ-Phen)(thf)₂]₂ (4) und [Li(μ-Br)(thp)₂]₂ (5)

In einem *Schlenk*-Kolben wurde 9-Bromphenanthren (2,57 g, 10 mmol) in THP (15 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -40 °C eingekühlt, wobei sich eine gelbe Suspension bildete. Anschließend wurde eine Lösung von *n*-Butyllithium (6,25 mL, 1,6 M, 10 mmol) zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung orange und der Feststoff löste sich auf. Nachdem etwa die Hälfte des *n*-Butyllithiums zugegeben war, bildete

sich ein weißer Feststoff, welcher sich nicht wieder löste. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension noch 15 Minuten bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Suspension wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über eine *Schlenk*-Fritte filtriert. Erhalten wurde $[\text{Li}(\mu\text{-Phen})(\text{thp})_2]_2$ (1,94 g, 2,72 mmol, 54,5 % Ausbeute) als gelber Feststoff. Die Mutterlauge wurde für zwei Tage auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wobei allerdings nur $[\text{Li}(\mu\text{-Br})(\text{thp})_2]_2$ kristallisierte.

Analytische Daten:

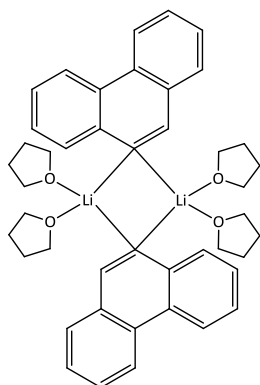
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF; 400 MHz):

δ 1,50 (m, 8H, CH_2 thp); 1,61 (m, 4H, CH_2 thp); 3,55 (m, 8H, OCH_2 thp); 7,21-7,39 (m, 4H, CH Phen); 7,55-7,65 (m, 1H, CH Phen); 8,14-8,18 (m, 2H, CH Phen); 8,25 (m, 1H, CH Phen); 8,56 (m, 1H, CH Phen).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ THF; 100,6 MHz):

δ 23,7 (2C, CH_2 thp); 26,8 (4C, CH_2 thp); 68,2 (4C, OCH_2 thp); 121,6 (1C, CH Phen); 121,7 (1C, CH Phen); 121,8 (1C, CH Phen); 122,6 (1C, CH Phen); 123,3 (1C, CH Phen); 124,3 (1C, CH Phen); 126,2 (1C, CH Phen); 128,0 (1C, CH Phen); 129,3 (1C, C Phen); 131,7 (1C, C Phen); 138,2 (1C, CH Phen); 139,0 (1C, CH Phen); 147,1 (1C, C Phen); 196,5 (1C, C-Li Phen).

Röntgenkristallstrukturanalyse:



Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Li}(\mu\text{-Phen})(\text{thf})_2]_2 \cdot 0,5\text{ THF}$ wurden durch Umkristallisation des thp-Adduktes aus THF und Abkühlen der Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Li}(\mu\text{-Br})(\text{thp})_2]_2$ wurden aus der Mutterlauge durch Abkühlen der Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

5.9.2. Bildung von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Mg}(\text{Ph})_3(\text{thf})]$

$[\text{Mg}(\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (356 mg, 1,10 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $[\text{Li}(\text{Ph})]$ (90 mg, 1,07 mmol) versetzt. Es trat eine Farbänderung der Lösung von gelb nach orange auf. Beim anschließenden Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur fiel wenig eines amorphen Feststoffes aus. Die Lösung wurde über eine *Schlenk*-

Fritte, zur Entfernung des Niederschlages, filtriert und anschließend mittels Kälte­destillation zur Trockene eingengt. Von dem verbleibenden Öl wurde eine Probe für NMR-Untersuchungen entnommen.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 600 MHz):

δ 2,04 (s, 21H, NCH_3 tmeda); 2,20 (s, 7H, NCH_2 tmeda); 6,64 (m, 1H, *p*-CH Phenyl); 6,76 (m, 2H, *m*-CH Phenyl); 7,84 (m, 2H, *o*-CH Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 150,9 MHz):

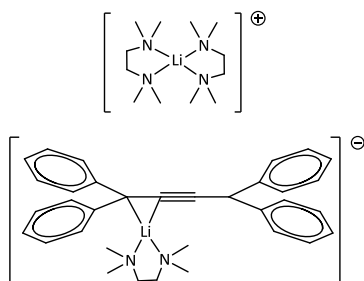
δ 45,3 (NCH_3 tmeda); 57,8 (NCH_2 tmeda); 121,7 (CH Phenyl); 124,2 (CH Phenyl); 141,6 (CH Phenyl); 179,0 (C-Mg Phenyl).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 233,2 MHz):

δ -0,6.

5.9.3. Synthese von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})]$ (21)

$[\text{Li}(\text{Ph})]$ (201 mg, 2,39 mmol) wurde in Toluol (10 mL) suspendiert und die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde TMEDA (1 mL, 6,67 mmol) zugegeben und es bildete sich eine gelbe Lösung. Festes



Diphenylbutadiin (230 mg, 1,14 mmol) wurde danach in die Lösung eingetragen. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb über orange zu blutrot veränderte. Zu der entstandenen Reaktionsmischung wurde Heptan (8 mL) gegeben, wobei sich wenig eines braunen amorphen Niederschlages bildete.

Die Lösung wurde zunächst über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert, um den Feststoff abzutrennen. Anschließend wurde die Lösung für zwei Tage auf -40 °C abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und am Vakuum getrocknet. $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})] \cdot \text{Toluol}$ (382 mg, 0,47 mmol, 41,2 % Ausbeute) wurde als orange Kristalle erhalten.

Analytische Daten:

^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Li}(\text{Ph}_2\text{-C}_4\text{-Ph}_2)(\text{tmeda})] \cdot \text{Toluen}$ kristallisierten direkt aus der Reaktionslösung beim Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

EPR:

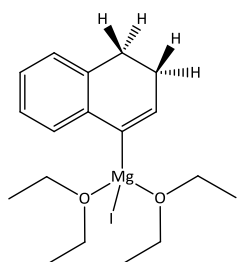
Messung der Substanz als Festkörper: Es wurde ein Signal bei $g = 2,0027$ gefunden. Eine Messung der Probe bei 77 K ergab keine Veränderung der Signallage oder -form. Messung des Produktes in Lösung: Es wurde ein Signal mit Hyperfeinstruktur bei $g = 2,0026$ gefunden.

Hydrolyse:

Eine Probe der Substanz von etwa 100 mg wurde mit 5 mL einer 1 M Salzsäurelösung hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ aufgenommen und mittels NMR analysiert.

Dabei wurden 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin, 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2-butadien sowie 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien im Verhältnis $0,12:1:0,08$ durch Vergleich mit Literaturdaten als Hydrolyseprodukte identifiziert.^[150] ^1H -NMR ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$; 400 MHz): 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin: $\delta\ 5,10$ (s, 2H, CH Butin); $7,09\text{-}7,60$ (m, 20H, CH Phenyl); 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2-butadien: $\delta\ 4,95$ (d, 1H, CH Benzyl); $6,17$ (d, 1H, CH Allen); $7,09\text{-}7,60$ (m, 20H, CH Phenyl); 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien: $\delta\ 6,78$ (s, 2H, CH Butadien); $7,09\text{-}7,60$ (m, 20H, CH Phenyl).

5.9.4. Synthese von $[Mg(1,2\text{-Dihydronaph})(I)(Et_2O)_2]$ (26)



Magnesiumspäne (440 mg, 18,10 mmol) wurden in Et_2O (50 mL) suspendiert und 4-Iod-1,2-dihydronaphthalen (3,99 g, 15,71 mmol) wurde bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde anschließend zwei Stunden am Rückfluss erhitzt, bevor sie über eine mit Kieselgur belegte *Schlenk*-Fritte filtriert wurde.

Der Umsatz von 64 % wurde mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquotes der Mutterlauge bestimmt. Das gelbe Filtrat wurde mittels Kälte­destillation auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und für eine Woche auf $-40\text{ }^{\circ}C$ abgekühlt. Dabei schied sich ein zähes, langsam kristallisierendes Öl ab. Die entstandenen Kristalle wurden abdekantiert und am Vakuum getrocknet, wobei sich ein Teil der Kristalle wieder in ein Öl umwandelten. Erhalten wurde $[Mg(1,2\text{-Dihydronaph})(I)(Et_2O)_2]$ als farblose Kristalle und gelbes, schlecht kristallisierendes Öl.

Analytische Daten:

Da die Verbindung nicht einheitlich war, können weder Ausbeute, noch Elementaranalysendaten oder NMR-Daten angegeben werden.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[Mg(1,2\text{-Dihydronaph})(I)(Et_2O)_2]$ konnten aus der Mutterlauge nach Einengen und beim Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}C$ erhalten werden.

5.10. Probenpräparation für die Stabilitätsuntersuchungen von Organocalcium-Komplexen

Eine entsprechende Masse der jeweiligen Organocalcium-Verbindung wurde in ein *Young*-Tube eingewogen. Anschließend wurde $[D_6]$ Benzen (0,2 mL) und das entsprechende Lösungsmittel (0,4 mL) mittels Spritze zugegeben. Zuletzt wurde der interne Standard (10 μ L), entsprechend den Angaben in Tabelle 7, mit einer μ L-Spritze zugesetzt und das *Young*-Tube wurde unter Argonatmosphäre mit einem Teflonstück verschlossen. Die NMR-Röhrchen wurden während der gesamten Dauer der Messungen in einem klimatisierten Raum bei $22\text{ }^{\circ}C$ ($\pm 1\text{ }^{\circ}C$) aufbewahrt. Die

Probe für die Untersuchung bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde im Kühlschrank bei dieser Temperatur gelagert. Für die Messungen wurde diese Probe in einem Trockeneis / Ethanol-Kältebad, welches auf $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert wurde, zum NMR-Spektrometer gebracht und nach der Messung auch wieder abgeholt. Die Probe für die Untersuchung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde bei Raumtemperatur präpariert und anschließend sofort in dem bereits auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten NMR-Spektrometer platziert. Die ^1H -NMR-Messungen wurden direkt nach der Probenpräparation und dann normalerweise einmal täglich durchgeführt. An Wochenenden wurde ebenfalls eine Messung durchgeführt. Die bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessenen Probe von $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})(\text{thf})_4]$ sowie die bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessenen Proben von $[\text{Ca}(\text{Naph})(\text{I})(\text{Me-thf})_4]$ und $[\text{Ca}(\text{Ph})(\text{dme})_3]\text{I}$, welche ein t_{50} deutlich kleiner als zwei Tage besitzen, verblieben die gesamte Zeit im NMR-Spektrometer. ^1H -NMR-Spektren dieser Proben wurden innerhalb eines Tages stündlich gemessen. Die ermittelten Werte für die Stabilität von Arylcalcium-Verbindungen in etherischen Medien sind im Anhang aufgeführt.

5.11. Versuchsbeschreibung zur kinetischen Untersuchung der Bildung von Phenylcalciumiodid in THF via Direktsynthese

Die Synthese von Phenylcalciumiodid wurde, wie in der Literatur beschrieben,^[36] mit aktiviertem Calcium (1,2 g, 30 mmol) und Iodbenzen (5,1 g, 25 mmol) in THF (40 mL) durchgeführt. Zusätzlich wurde als interner Standard für die Analysen Methylcyclohexan (4 mL) zugegeben, welches zuvor über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon destilliert wurde. Während des Schüttelns der Reaktionslösung wurden anschließend in regelmäßigen Abständen (siehe Anhang) Proben (0,5 mL) entnommen und mit 1 M Salzsäure (3 mL) sofort hydrolysiert. Zuletzt wurden diese Lösungen mit Chloroform (3 mL) extrahiert. Die Analyse der organischen Phase erfolgte mittels Gaschromatographie. Die ermittelten Peakflächen sind ebenfalls im Anhang angegeben.

6. Literaturstellenverzeichnis

- [1] D. Seyferth, *Organometallics* **2006**, *25*, 2-24.
- [2] M. Köhler, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2012**.
- [3] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 2940-2955.
- [4] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353-451. b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169-278.
- [5] F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1-14.
- [6] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2nd ed., Weinheim, VCH, **1992**. b) *Grignard Reagents New Developments* (Ed.: H. G. Richey), Wiley, Chichester, **2000**. c) W. E. Lindsell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, *Magnesium, Calcium, Strontium and Barium*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1982**, *1*, 155-252. d) W. E. Lindsell in E. W. Abel, F. G. A. Stone und G. Wilkinson, *Magnesium, Calcium, Strontium and Barium*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1995**, *1*, 57-127. e) J. H. Zhang, C. C. K. Keh, C. J. Li, A. Yanagisawa, K. Oshima, T. Takahashi, Y. Liu, M. Shimizu, *Product Class 6. Magnesium Compounds*, in *Science of Synthesis*, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, *7*, 503-675. f) K. Nützel, *Methoden zur Herstellung und Umwandlung magnesiumorganischer Verbindungen*, in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1973**, XIII/2a, 47-527.
- [7] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1950-1956; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994-2001.
- [8] H. G. Richey, *Grignard Reagents New Developments*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [9] B. J. Wakefield, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 131-156.
- [10] H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2161-2175.
- [11] E. Beckmann, *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 904-906.
- [12] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 609-612; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 624-627.
- [13] a) K. Mochida, H. Ogawa, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 131-135. b) K. Mochida, T. Yamanishi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 247-252.
-

-
- [14] a) N. Nariyoshi, A. Matsumura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4268-4270. b) N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1069-1071.
- [15] I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, M. A. Zemlyanichenko, K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, *210*, 1134-1135.
- [16] D. C. Green, U. English, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 354-357; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 365-367.
- [17] a) C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961-1962. b) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010-5015.
- [18] Z. C. Glacet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1938**, *5*, 895-900.
- [19] a) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2463-2467. b) H. Gilman, J. C. Bailie, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 84-94. c) H. Gilman, A. L. Jacoby, H. Ludeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2336-2338. d) H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2046-2048. e) H. Gilman, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 520-522.
- [20] M. Gärtner, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2008**.
- [21] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217-295.
- [22] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345-1362.
- [23] T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329-367.
- [24] D. Bryce-Smith, A. C. Skinner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 577-585.
- [25] R. Masthoff, H. Schüler, G. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 37-43.
- [26] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1069-1071.
- [27] K. Mochida, T. Yamanishi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 247-252.
- [28] B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1977**, 1-73.
- [29] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724-726.
- [30] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971-4976.
- [31] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 217-219; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 241-242.
- [32] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044-1046.
- [33] S. O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871-5875; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021-6025.
- [34] C. Ruspic, S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 5506-5508.
-

-
- [35] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1159-1161.
- [36] M. Westerhausen, J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, M. Köhler, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *45*, 29–72.
- [37] a) P. Jochmann, T. P. Spaniol, S. C. Chmely, T. P. Hanusa, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, *30*, 5291–5296. b) P. Jochmann, S. Maslek, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, *30*, 1991–1997. c) P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7795–7798; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7962–7965.
- [38] a) A. Torvisco, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12223–12240. b) M. A. Guino-o, C. F. Campana, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2008**, 1692–1694. c) F. Buch, S. Harder, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63b*, 169–177. d) S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, *23*, 178–183. e) F. Feil, C. Müller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 56–63. f) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010–5015.
- [39] a) P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 737–745. b) M. S. Hill, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2498–2500.
- [40] J. Evers, A. Weiss, E. Kaldis, J. Muheim, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 83-95.
- [41] K. S. Suslick, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 73–119.
- [42] W. C. Johnson, M. F. Strubbs, A. E. Sidwell, A. Pechukas, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 318–329.
- [43] a) H. Bönnemann, B. Bogdanovic, R. Brinkman, N. Egeler, R. Benn, I. Topalovic, K. Seevogel, *Main Group Met. Chem.* **1990**, *13*, 341-362. b) B. Bogdanović, S-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378-1392.
- [44] T. C. Wu, H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5045-5051.
- [45] R. D. Rieke, *Science* **1989**, *246*, 1260–1264.
- [46] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 164–190.
- [47] A. R. Utke, R. T. Sanderson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1261–1264.
- [48] S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 517–519; Erratum: S. R. Drake, D. J. Otway, *Corrigendum. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1060.
-

-
- [49] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3496-3500.
- [50] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, 725-730.
- [51] H. Moissan, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1898**, *127*, 685-693.
- [52] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, 653-668.
- [53] W. Biltz, G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, *114*, 241-265.
- [54] N. Mammano, M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 534-535.
- [55] M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2975-2977; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3063-3065.
- [56] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292-6306.
- [57] J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 853-855.
- [58] J. Langer, M. Köhler, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 563-567.
- [59] M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 8647-8653.
- [60] J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 1190-1198.
- [61] J. Langer, M. Köhler, R. Fischer, F. Dünder, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 6172-6182.
- [62] R. L. Burwell Jr., *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 615-685.
- [63] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249-282.
- [64] A. Maercker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 972-989; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002-1019.
- [65] H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1034-1040.
- [66] a) C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simmons, M. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3623-3625. b) M. S. Kharasch, R. L. Huang, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 669-677.
- [67] G. Fraenkel, S. Dayagi, S. Kobayashi, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 953-961.
- [68] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4268-4270.
- [69] W. E. Billups, M. M. Konarski, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3649-3650.
-

-
- [70] J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 191–192.
- [71] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1618-1623; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1642-1647.
- [72] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, *26*, 1077-1083.
- [73] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 221-227.
- [74] J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5741-5744; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5851-5854.
- [75] R. Fischer, J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2011**, *30*, 1359-1365.
- [76] J. Langer, S. Krieck, H. Görls, G. Kreisel, W. Seidel, M. Westerhausen, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1667-1677.
- [77] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, *26*, 3269-3271.
- [78] O. Michel, H. Kaneko, H. Tsurugi, K. Yamamoto, K. W. Törnroos, R. Anwander, K. Mashima, *Eur. J. Chem.* **2012**, 998-1003.
- [79] K. Mashima, H. Sugiyama, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6977-6978.
- [80] R. A. Williams, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2454-2455.
- [81] a) D. F.-J. Piesik, K. Häbe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652-5661. b) S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714-2718; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2768-2773. c) S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261-4264; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4391-4394.
- [82] 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.
- [83] P. Jochmann, V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12115-12122.
- [84] H. Li, X.-Y. Wang, B. Wei, L. Xu, W.-X. Zhang, J. Pei, Z. Xi, *Nature Commun.* **2014**, DOI: 10.1038/ncomms5508.
- [85] E. A. Vogler, R. L. Stein, J. M. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3163-3166.
- [86] a) K. H. J. Buschow, J. Dieleman, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1993-1999. b) Farhataziz, L. M. Perkey, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 122-126.
-

-
- [87] a) F. C. Adam, C. R. Kepford, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3529-3535. b) J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Chem. Perkin Trans. 2* **1987**, 1197-1200.
- [88] M. Köhler, J. Langer, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10497-10500.
- [89] a) J. Langer, T. Al-Shboul, F. M. Younis, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3002–3007. b) M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10410–10415.
- [90] F. B. Mallory, C. W. Mallory, C. K. Regan, R. J. Aspden, A. B. Ricks, J. M. Racowski, A. I. Nash, A. V. Gibbons, P. J. Carroll, J. M. Bohen, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2040-2045.
- [91] J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2010**, *29*, 2034-2039.
- [92] a) H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7201–7210. b) A. C. Jones, A. W. Sanders, M. J. Bevan, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3492–3493. c) J. F. McGarrity, C. A. Ogle, Z. Brich, H.-R. Loosli, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1810–1815. d) T. F. Bates, M. T. Clarke, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5109–5112.
- [93] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Waston, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [94] H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (Ed.: M. Hesse), *7. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [95] P. Jochmann, S. Maslek, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, *30*, 1991-1997.
- [96] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4374-4376.
- [97] R. Fischer, J. Langer, A. Malassa, D. Walther, H. Görls, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2006**, 2510-2512.
- [98] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (Ed.: A. F. Holleman), *102nd Ed.*, W. de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [99] a) R. Taube, G. Honymus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 261-262; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 291. b) K. Lamm, M. Stollenz, M. Meier, H. Görls, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 24-36.
- [100] R. Taube, N. Stransky, W. Höboldt, *Z. Chem.* **1979**, *19*, 412-413.
- [101] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
- [102] I. Natori, S. Natori, H. Sato, *Polymer Reprints* **2007**, *48*, 111-112.
-

-
- [103] J. Langer, M. Köhler, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3154-3161.
- [104] K. Lühder, P. Lobitz, A. Beyer, S. Strege, H. Anderson, *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **1988**, *330*, 650-652.
- [105] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, P. Van der Sluis, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 315-31.
- [106] a) M. A. Zemlyanichenko, N. I. Sheverdina, V. A. Chernoplekova, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, *42*, 841-843. b) I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, M. A. Zemlyanichenko, K. A. Kocheshkov, *Dok. Zemed. Lesn.* **1973**, *210*, 1134-1135; d) I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, *44*, 1135-1137.
- [107] J. Langer, T. M. A. Al-Shboul, F. Younis, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3002-3007.
- [108] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157-3161.
- [109] A. Rufinska, R. Goddard, C. Weidenthaler, M. Bühl, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **2006**, *25*, 2308-2310.
- [110] H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, A. John, R. Baur, *Z. Naturforsch B* **1996**, *51 b*, 1381-1390.
- [111] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6033-6046.
- [112] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta. Cryst. B* **1977**, *B 33*, 3657-3669.
- [113] C. A. Hutchison Jr., R. C. Pastor, A. G. Kowalsky, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 534-535.
- [114] M. Köhler, H. Görls, J. Langer, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5237-5239.
- [115] D. H. R. Barton, G. Bashiardes, J.-L. Fourrey, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 147-162.
- [116] B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Chem. Commun.* **2006**, 1831-1832.
- [117] A. K. Fischer, P. G. Jones, *Acta Cryst. E* **2002**, *E 58*, o218-o219.
- [118] M. Helliwell, E. J. Thomas, L. A. Townsend, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 1286-1296.
- [119] Hayashi, M.; Terashima, S.; Koga, K. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2797-2803.
- [120] M. Yus, R. P. Herrera, A. Guijarro, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2574-2584.
- [121] J. J. Brooks, W. Rhine, G. d. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7346-7351.
- [122] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308-337.
-

-
- [123] R. Knorr, J. Freudenreich, K. Polborn, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5845-5860.
- [124] W. Bauer, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10871-10882.
- [125] H. Nöth, G. Linti, *Organometallics* **1992**, *11*, 2669-2673.
- [126] M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2014**, *33*, 6381-6388.
- [127] J. Langer, M. Köhler, J. Hildebrand, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3507–3510; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3592–3595.
- [128] W. E. Billups, M. M. Konarski, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3649-3650.
- [129] F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 265-273.
- [130] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514-1515.
- [131] R. F. Cookson, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 5-28.
- [132] a) G. Lessene, M. Bordeau, C. Biran, D. de Montauzon, J. Gerval, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *490*, 79–84. b) S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Miyazaki, O. Manabe, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3442-3443.
- [133] a) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96-101. b) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959-2964.
- [134] R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 560-562.
- [135] S. D. Christian, B. M. Keenan, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 432-435.
- [136] a) E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1680-1684. b) E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1684-1688.
- [137] H. E. Wirth, P. I. Slick, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2277-2279.
- [138] S. Hahn, W. M. Miller, R. N. Lichtenthaler, J. M. Prausnitz, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 129–137.
- [139] K. M. Fromm, W. Maudez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3440-3444.
- [140] S.-W. Ou, W.-Y. Lu, H.-Y. Chen, *Acta Cryst. E* **2012**, *E 68*, m 172.
- [141] W. Maudez, K. M. Fromm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1810-1819.
- [142] G. Jander, K. F. Jahr, G. Schulze, J. Simon, *Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 15. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1989**.
- [143] COLLECT, Data Collection Software; B. V. Nonius, Netherlands, **1998**.
-

- [144] Z. Otwinowski, W. Minor, „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“: *Methods in Enzymology*, (Eds.: C. W. Carter, R. M. Sweet), *Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A*, 307-326, Academic Press, New York, **1997**.
- [145] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [146] R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2169–2173.
- [147] C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157–5165.
- [148] J. G. Sokol, C. S. Korapala, P. S. White, J. J. Becker, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5658-5661; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5776-5779.
- [149] a) T. L. Holton, H. Shechter, *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 4725-4729. b) F. Fabris, L. Zambrini, E. Rosso, O. De Lucchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3313-3322.
- [150] a) T.-Y. R. Chen, M. R. Anderson, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *197*, 341-358. b) T.-Y. R. Chen, M. R. Anderson, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *222*, 257-270.

7. Anhang

Wertetabellen:

Peakflächen bei der kinetischen Untersuchung zur Bildung von Phenylcalciumiodid durch Direktsynthese aus Iodbenzen und aktiviertem Calcium in THF.

Zeit (min)	Substanzen / Peakflächen							
	Benzen			Iodbenzen			Methylcyclohexan	
	Peak- fläche (counts)	Peak- fläche ^a normiert (counts)	Peak- fläche ^b normiert (%)	Peak- fläche (counts)	Peak- fläche ^a normiert (counts)	Peak- fläche ^b normiert (%)	Peak- fläche (counts)	Peak- fläche ^c normiert (counts)
0	0	0	0	Extra- poliert	11933	100,00	12982	0,61
4	9430	6777	48,99	7996	6205	52,00	30735	1,45
9	12020	11595	83,81	2373	2472	20,71	22897	1,08
14	19891	12785	92,41	2190	1520	12,74	34364	1,62
19	20325	13185	95,30	1181	827	6,93	34049	1,60
29	12240	12737	92,06	0	0	0	21227	1,00
39	16318	12758	92,22	0	0	0	28252	1,33
49	15447	13368	96,63	0	0	0	25523	1,20
64	15223	13660	98,74	0	0	0	24615	1,16
79	17907	13613	98,40	0	0	0	29055	1,37
94	18794	13835	100,00	0	0	0	30006	1,41
109	13520	13569	98,08	0	0	0	22008	1,04
124	19762	13578	98,14	0	0	0	32149	1,51

^{a)} Normierung bezüglich Methylcyclohexan als interner Standard, ^{b)} prozentuale Angabe bezogen auf den größten Wert der normierten Peakflächen, bei Iodbenzen wurde der Wert für 100 % extrapoliert, ^{c)} Normierung bezogen auf die kleinste Peakfläche.

Nach Hydrolyse ermittelte Molmassen bei der Oligomerisation von $[\text{Ca}(2,5\text{-(OctylO)}_2\text{-4-I-C}_6\text{H}_2\text{)(I)(thf)}_n]$ (**12**) mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.

Zeit (h)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
Vor Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	750	960	1,28
0	840	1050	1,25
0,5	850	1060	1,25
1	860	1070	1,24
1,5	870	1100	1,26
2	870	1100	1,26
3	880	1100	1,25
4	900	1120	1,24
5	900	1140	1,27
6	910	1150	1,26
7	910	1150	1,26
8	920	1160	1,26
24	980	1240	1,27
48	1020	1310	1,28
72	1040	1320	1,27
96	1060	1350	1,27
168	1120	1710	1,53
240	1150	1850	1,61
336	1170	2040	1,74
Nach Aufreinigung (BioBeads)	2000	4500	2,25

Gehalt an Arylcalcium-Verbindungen bei der Zersetzung in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln (für Lösungsmittel und internem Standard siehe Tabelle 7).

[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]; 7 °C; 0,14 M		[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]; 50 °C; 0,13 M		[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]; 22 °C; 0,13 M	
Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)
0	100	0	100	0	100
3,01	97,65	0,04	79,28	1,04	89,23
7,03	96,57	0,08	67,57	1,99	82,46
15,07	97,00	0,13	55,97	3,03	76,42
30,09	90,66	0,17	50,27	3,45	73,68
45,02	87,70	0,21	42,54	4,95	66,81
69,00	80,09	0,25	37,79	4,20	62,23
118,00	78,15	0,29	35,33	6,00	57,60
		0,33	31,32	7,00	51,93
		0,38	28,39	8,09	46,40
		0,42	25,49	9,00	45,43
		0,46	24,00	10,01	43,43
		0,50	22,32	13,10	40,53
		0,54	19,94	14,10	37,97
		0,58	18,63	15,01	35,69
		0,63	16,31	20,11	30,57
		0,67	14,86	24,02	26,31
		0,71	14,61	29,00	22,99
		0,75	13,39		
		0,79	11,83		
		0,83	10,67		
		0,88	9,69		
		0,92	8,93		
		0,96	8,85		

Gehalt an Arylcalcium-Verbindungen bei der Zersetzung in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln, Fortsetzung (für Lösungsmittel und internem Standard siehe Tabelle 7).

[Ca(Ph)(I)(thf) ₄]; 22 °C; 0,03 M		[Ca(Ph)(I)([D ₈]thf) ₄]; 22 °C; 0,08 M	
Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)
0	100	0	100
0,90	78,81	0,92	95,88
1,94	74,28	1,95	94,32
2,86	69,23	2,91	93,82
5,03	61,07	3,92	92,25
5,97	58,66	5,76	90,56
6,96	52,19	6,95	86,54
7,94	49,49	7,94	85,73
8,98	47,12	9,05	83,47
9,94	45,11	9,98	83,45
12,92	38,54	10,97	83,52
13,92	36,18	12,57	82,89
15,00	34,19	13,91	82,27
		14,96	81,25
		15,92	80,01
		17,05	79,39
		17,93	78,96

Gehalt an Arylcalcium-Verbindungen bei der Zersetzung in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln, Fortsetzung (für Lösungsmittel und internem Standard siehe Tabelle 7).

[Ca(Ph)(I)(thp) ₄]; 22 °C; 0,07 M		[Ca(Ph)(dme) ₃ I]; 22 °C; 0,05 M		[Ca(Ph)(Hmds)(thf) ₃]; 22 °C; 0,12 M ^a		[Ca(Tol)(I)(thf) ₄]; 22 °C; 0,09 M ^b	
Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)
0	100	0	100	0	100	0	100
0,82	94,11	0,03	94,29	0,21	86,68	0,91	86,31
1,85	88,88	0,04	90,16	1,34	61,91	1,98	77,70
4,78	82,26	0,06	88,58	2,03	56,21	3,91	69,61
5,86	81,10	0,08	83,08	2,27	51,77	5,04	60,20
6,85	75,56	0,10	81,51	3,02	46,03	5,95	52,29
7,89	73,86	0,13	77,94	3,22	45,35	6,94	50,66
8,81	70,91	0,17	69,49	4,57	35,08	7,91	44,84
9,97	68,19	0,21	65,60	6,01	30,01	11,02	42,35
11,81	65,72	0,25	60,55	6,25	29,35	12,92	36,46
12,85	64,38	0,30	55,42	7,10	25,43	13,94	33,61
13,82	62,83	0,97	11,64	8,10	19,52	14,94	31,44
14,87	60,67			9,04	17,72	15,99	30,59
15,93	58,60			10,07	14,98	16,89	29,08
18,84	54,62			10,18	14,78	19,87	24,47
						20,92	22,34
						21,91	21,58
						23,91	18,93
						26,90	15,89
						27,86	15,33
						28,93	15,09

^{a)} Summe der Konzentrationen beider in Lösung vorliegenden Spezies, ^{b)} Tol = 4-Methylphenyl

Gehalt an Arylcalcium-Verbindungen bei der Zersetzung in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln, Fortsetzung (für Lösungsmittel und internem Standard siehe Tabelle 7).

[Ca(1,2-Dihydronaph)(I)(thf) ₄]; 22 °C; 0,13 M		[Ca(Naph)(I)(Me-thf) ₄]; 22 °C; 0,09 M	
Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)
0	100	0	100
0,96	72,30	0,03	91,16
1,35	65,41	0,07	88,73
1,97	54,08	0,00	100,00
2,19	53,20	0,07	90,86
2,93	46,09	0,13	78,98
3,26	44,85	0,20	77,05
3,95	41,66	0,26	69,80
4,17	40,39	0,33	67,17
5,09	36,55	0,40	60,70
6,99	31,05	0,46	57,51
7,48	27,95	0,53	52,28
7,93	28,31	0,59	47,08
8,23	27,77	0,66	39,90
8,94	25,65	0,72	36,75
9,39	24,56	0,79	30,95
9,93	24,14	0,85	26,31
10,41	21,94	0,92	22,62
10,99	21,42	0,98	19,83
11,28	20,54	1,05	18,80
12,34	19,85	1,12	15,24
12,86	18,99	1,18	13,57
13,39	17,12	1,25	12,10
13,91	16,69	1,31	11,46

Gehalt an Arylcalcium-Verbindungen bei der Zersetzung in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln, Fortsetzung (für Lösungsmittel und internem Standard siehe Tabelle 7).

[Ca(Naph)(I)(thf) ₄]; 22 °C; 0,09 M			
Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)
0	100	20,93	69,57
1,12	97,36	21,93	68,67
2,07	96,71	22,89	66,74
3,00	93,22	23,93	64,61
4,09	92,07	24,80	63,92
4,98	90,61	25,79	63,77
5,55	89,47	26,80	63,56
5,96	88,05	27,79	61,00
6,58	85,60	28,76	60,57
6,89	84,53	29,03	60,11
7,90	83,23	29,89	58,63
8,90	84,09	30,96	58,14
9,97	84,01	31,96	55,62
10,86	82,31	34,97	54,38
13,88	77,35	35,90	53,61
14,87	73,52	36,93	53,22
15,95	74,02	37,92	52,76
16,94	73,13	38,88	51,93
17,93	70,91	41,95	51,09
18,41	70,72		

Gehalt an Arylcalcium-Verbindungen bei der Zersetzung in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln, Fortsetzung (für Lösungsmittel und internem Standard siehe Tabelle 7).

[Ca(Naph) ₂ (thf) ₄]; 22 °C; 0,08 M		[Ca(Naph)(Hmds)(thf) ₃]; 22 °C; 0,12 M	
Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)	Zeit (d)	Abnahme des Gehaltes (%)
0	100	0	100
0,21	95,20	0,98	79,90
0,92	71,14	2,00	67,81
2,24	44,95	2,94	60,62
4,00	21,77	4,28	57,67
4,95	16,51	5,95	46,03
6,24	12,08	6,93	40,77
6,98	9,90	7,89	36,56
8,00	7,73	8,96	33,12
10,99	3,48	9,92	28,98
12,11	3,03	11,96	25,49
12,96	2,93	13,95	22,69

Strukturdaten:

Verbindung	1	2	3
Formel	C ₂₆ H ₃₉ BrCaO ₄	C _{42,50} H ₆₆ BrCaO ₆	C ₅₂ H ₆₆ Br ₂ Ca ₂ O ₆
M/g·mol ⁻¹	535,56	792,94	1027,03
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	Cm	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a/Å	12,1895(5)	8,7416(5)	9,9602(6)
b/Å	13,4158(4)	55,487(3)	11,2896(7)
c/Å	8,3097(3)	9,1717(5)	12,3387(6)
α /°	90,00	90,00	82,847(3)
β /°	100,350(2)	95,288(2)	68,139(3)
γ /°	90,00	90,00	74,153(3)
V/Å ³	1336,79(8)	4429,8(4)	1238,33(12)
Z	2	4	1
ρ /g·cm ⁻³	1,331	1,189	1,377
μ /cm ⁻¹	17,57	10,85	18,91
Gemessene Reflexe	3774	41114	7208
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2450	8852	4726
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2494/0,0203	10017/0,0323	5341/0,0220
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,0850	0,1555	0,1000
R ₁ ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	0,0309	0,0619	0,0456
S ^{b)}	1,115	1,098	1,086
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,374/-0,535	1,501/-0,748	0,638/-0,506
Flackparameter	0,133(9)	-	-
CCDC No.	942050	929420	929421

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	4	5	6
Formel	C ₄₆ H ₅₄ Li ₂ O _{4,50}	C ₂₀ H ₄₀ Br ₂ Li ₂ O ₄	C ₂₆ H ₄₅ CaIO ₄
M/g·mol ⁻¹	692,77	518,22	588,60
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pbcn
a/Å	12,2316(2)	8,0605(2)	21,2715(5)
b/Å	24,5225(7)	12,2690(3)	12,9265(2)
c/Å	13,6655(4)	12,7545(3)	23,6801(6)
α/°	90,00	90,00	90,00
β/°	96,185(1)	91,943(1)	90,00
γ/°	90,00	90,00	90,00
V/Å ³	4075,10(18)	1260,62(5)	6511,2(2)
Z	4	2	8
ρ/g·cm ⁻³	1,129	1,365	1,201
μ/cm ⁻¹	0,7	32,35	11,64
Gemessene Reflexe	23085	7590	35243
Reflexe mit I > 2σ(I)	5924	2499	5283
Unabhängige Reflexe (R _{int})	9233/0,0643	2883/0,0287	7436/0,0709
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,5926	0,0536	0,6686
R ₁ (I > 2σ(I)) ^{a)}	0,2279	0,0274	0,2364
S ^{b)}	2,325	1,077	2,976
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	1,858/-0,651	0,413/-0,272	7,498/-3,694
Flackparameter	-	-	-
CCDC No.	Motiv	-	Motiv

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - F_c||) / \sum F_o$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	8	9	10
Formel	C ₂₂ H ₃₆ CaIClO ₄	C ₈ H ₈ I ₂	C ₈ H ₈ I ₂ O ₂
M/g·mol ⁻¹	566,94	357,94	389,94
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a/Å	7,9202(5)	6,4621(2)	8,4174(2)
b/Å	10,2280(7)	10,8961(4)	6,8297(3)
c/Å	31,556(2)	6,6162(2)	17,4598(6)
α/°	90,00	90,00	90,00
β/°	90,00	96,757(2)	100,195(2)
γ/°	90,00	90,00	90,00
V/Å ³	2556,3(3)	462,62(3)	987,89(6)
Z	4	2	4
ρ/g·cm ⁻³	1,473	2,570	2,622
μ/cm ⁻¹	15,81	67,26	63,25
Gemessene Reflexe	9019	3061	5857
Reflexe mit I > 2σ(I)	3240	1034	2204
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3970/0,0542	1050/0,0312	2229/0,0235
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,1515	0,0548	0,0468
R ₁ (I > 2σ(I)) ^{a)}	0,0793	0,0206	0,0190
S ^{b)}	1,191	1,217	1,225
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,784/-0,693	0,920/-1,130	0,971/-0,688
Flackparameter	0,88(7)	-	-
CCDC No.	909485	-	-

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	11	13	14
Formel	C _{29,50} H ₅₁ CaI ₂ O _{5,50}	C ₂₀ H ₂₆ MgO ₂	C ₄₄ H ₆₂ CaO ₆
M/g·mol ⁻¹	787,58	322,72	727,02
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Fdd2	P $\bar{1}$
a/Å	18,7749(5)	19,4857(5)	8,6069(2)
b/Å	12,1262(3)	26,5487(9)	9,3903(2)
c/Å	15,4795(4)	7,1682(2)	12,8338(4)
α /°	90,00	90,00	75,886(1)
β /°	99,012(2)	90,00	79,536(1)
γ /°	90,00	90,00	86,601(2)
V/Å ³	3480,69(16)	3708,25(19)	989,08(4)
Z	4	8	1
ρ /g·cm ⁻³	1,503	1,156	1,221
μ /cm ⁻¹	19,88	1,03	2,05
Gemessene Reflexe	20116	6645	6692
Reflexe mit I > 2 σ (I)	4902	1992	4245
Unabhängige Reflexe (R _{int})	7892/0,0984	2112/0,0274	4404/0,0174
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,1557	0,1618	0,1718
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,0843	0,0557	0,0654
S ^{b)}	1,158	1,050	1,154
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	1,221/-0,813	0,766/-0,301	1,011/-0,474
Flackparameter	-	-0,1(4)	-
CCDC No.	-	-	969132

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	15	16	17
Formel	C ₂₅ H ₄₁ CaN ₃ O	C ₂₄ H ₃₄ CaO ₆	C ₈₀ H ₁₀₄ B ₂ CaO ₈
M/g·mol ⁻¹	439,69	458,59	1255,33
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a/Å	8,4679(4)	10,5127(17)	12,5592(2)
b/Å	11,6465(6)	13,4531(19)	12,7083(2)
c/Å	26,0532(11)	19,028(3)	13,2446(3)
α /°	90,00	101,962(7)	107,204(1)
β /°	98,79(3)	93,977(7)	116,241(1)
γ /°	90,00	111,347(6)	95,929(1)
V/Å ³	2539,2(2)	2420,9(7)	1742,33(6)
Z	4	4	1
ρ /g·cm ⁻³	1,15	1,258	1,196
μ /cm ⁻¹	2,67	2,94	1,46
Gemessene Reflexe	12611	8236	11124
Reflexe mit I > 2 σ (I)	4566	6071	5590
Unabhängige Reflexe (R _{int})	5411/0,0337	8236/0,0000	6563/0,0274
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,2174	0,2107	0,1275
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,0763	0,0590	0,0593
S ^{b)}	1,123	1,107	1,080
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,776/-0,626	0,513/-0,597	0,967/-0,473
Flackparameter	-	-	-
CCDC No.	969134	969136	-

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - F_c|) / \sum F_o$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	18	19	20
Formel	C ₆₄ H ₈₆ Ca ₂ MgO ₇	C ₂₄ H ₄₂ Li ₂ N ₄	C ₃₇ H ₅₅ CaLiN ₄
M/g·mol ⁻¹	1071,80	400,50	602,87
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁	C2/c	Pbca
a/Å	30,802(2)	21,6896(4)	18,8065(2)
b/Å	10,7836(7)	8,2705(1)	18,9796(2)
c/Å	35,945(2)	17,4459(3)	20,3777(2)
α/°	90,00	90,00	90,00
β/°	91,159(5)	124,947(1)	90,00
γ/°	90,00	90,00	90,00
V/Å ³	11937,1(13)	2565,20(7)	7273,61(13)
Z	8	4	8
ρ/g·cm ⁻³	1,193	1,037	1,101
μ/cm ⁻¹	2,52	0,6	2,01
Gemessene Reflexe	52036	8810	56171
Reflexe mit I > 2σ(I)	42930	2466	7355
Unabhängige Reflexe (R _{int})	52036/0,0000	2937/0,0300	8308/0,0338
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,4004	0,1101	0,0929
R ₁ (I > 2σ(I)) ^{a)}	0,1625	0,0436	0,0347
S ^{b)}	1,076	1,037	1,067
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	1,122/-1,378	0,249/-0,165	0,223/-0,257
Flackparameter	0,75(6)	-	-
CCDC No.	Motiv	-	-

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - F_c|) / \sum F_o$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	21	22	23
Formel	C ₅₃ H ₇₆ Li ₂ N ₆	C ₅₉ H ₇₀ Ca ₂ N ₄	C ₅ H ₁₄ IN ₃
M/g·mol ⁻¹	811,08	915,35	243,09
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	11,2259(2)	16,1479(5)	7,6588(2)
b/Å	12,8844(2)	17,2994(4)	12,8987(2)
c/Å	17,4570(3)	18,3926(6)	9,5208(2)
α /°	85,322(1)	90,00	90,00
β /°	88,145(1)	90,548(2)	109,844(1)
γ /°	88,523(1)	90,00	90,00
V/Å ³	2514,55(7)	5137,7(3)	884,70(3)
Z	2	4	4
ρ /g·cm ⁻³	1,071	1,183	1,825
μ /cm ⁻¹	0,62	2,63	35,52
Gemessene Reflexe	15560	41525	5347
Reflexe mit I > 2 σ (I)	7655	6074	1950
Unabhängige Reflexe (R _{int})	9426/0,0218	8730/0,0882	2007/0,0165
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,2610	0,2122	0,0323
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,0988	0,0882	0,0136
S ^{b)}	1,037	1,044	1,110
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	1,119/-0,482	0,495/-0,508	0,392/-0,256
Flackparameter	-	-	-
CCDC No.	-	-	972162

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	24	25	26
Formel	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	C ₂₆ H ₄₁ CaIO ₄	C ₁₈ H ₂₉ IMgO ₂
M/g·mol ⁻¹	348,43	584,57	428,62
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pca2 ₁
a/Å	9,8905(2)	12,4140(4)	16,1386(13)
b/Å	12,7252(3)	14,2765(6)	7,1658(5)
c/Å	7,3430(2)	16,5292(5)	35,515(3)
α/°	90,00	90,00	90,00
β/°	106,442(1)	110,187(2)	90,00
γ/°	90,00	90,00	90,00
V/Å ³	886,39(4)	2749,49(17)	4107,2(6)
Z	2	4	8
ρ/g·cm ⁻³	1,305	1,412	1,386
μ/cm ⁻¹	0,84	13,78	15,94
Gemessene Reflexe	6952	15435	36525
Reflexe mit I > 2σ(I)	1850	5328	6218
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2026/0,0204	6181/0,0402	10117/0,0924
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,1203	0,1367	0,2149
R ₁ (I > 2σ(I)) ^{a)}	0,0396	0,0518	0,0746
S ^{b)}	1,061	1,107	1,048
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,314/-0,195	1,125/-1,543	6,540/-2,978
Flackparameter	-	-	0,70(5)
CCDC No.	-	972161	Motiv

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - F_c||) / \sum F_o$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	27	28	29
Formel	C ₂₆ H ₄₇ CaIO ₄	C ₃₀ H ₅₅ CaIO ₄	C ₁₆ H ₃₂ CaI ₂ O ₄
M/g·mol ⁻¹	590,62	646,72	582,30
T/°C	-36(2)	-140(2)	-130(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pnnm
a/Å	18,4590(3)	19,0875(8)	8,4983(2)
b/Å	10,8467(2)	17,5566(7)	12,2510(3)
c/Å	16,9409(3)	10,4512(4)	14,4623(3)
α/°	90,00	90,00	90,00
β/°	116,790(1)	105,328(2)	90,00
γ/°	90,00	90,00	90,00
V/Å ³	3027,82(9)	3377,7(2)	1505,71(6)
Z	4	4	2
ρ/g·cm ⁻³	1,296	1,272	1,284
μ/cm ⁻¹	12,52	11,28	22,69
Gemessene Reflexe	22783	19806	1931
Reflexe mit I > 2σ(I)	5463	6836	1526
Unabhängige Reflexe (R _{int})	6879/0,0230	7613/0,0568	1931/0,0000
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,2206	0,2098	0,3821
R ₁ (I > 2σ(I)) ^{a)}	0,0694	0,0690	0,1160
S ^{b)}	1,029	1,049	1,587
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,952/-0,634	0,964/-1,040	3,634/-3,978
Flackparameter	-	-	-
CCDC No.	Motiv	-	-

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - F_c|) / \sum F_o$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	30	31	32
Formel	C ₂₀ H ₄₀ CaI ₂ O ₄	C ₁₂ H ₂₄ CaI ₂ O ₆	C ₁₂ H ₂₈ CaI ₂ O ₆
M/g·mol ⁻¹	638,40	558,19	562,22
T/°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Iba2	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a/Å	33,4842(6)	7,9868(2)	9,0270(2)
b/Å	12,4777(2)	10,7702(3)	16,4825(3)
c/Å	12,7590(2)	11,1001(4)	13,7722(2)
α/°	90,00	90,00	90,00
β/°	90,00	98,131(2)	90,089(1)
γ/°	90,00	90,00	90,00
V/Å ³	5330,78(15)	945,23(5)	2049,13(7)
Z	8	2	4
ρ/g·cm ⁻³	1,591	1,961	1,822
μ/cm ⁻¹	25,71	36,18	33,38
Gemessene Reflexe	13499	5491	12505
Reflexe mit I > 2σ(I)	4604	1814	4444
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4782/0,0211	2165/0,0248	4677/0,0182
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,1433	0,0480	0,0350
R ₁ (I > 2σ(I)) ^{a)}	0,0519	0,0205	0,0160
S ^{b)}	1,047	1,102	1,081
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	1,911/-1,156	0,410/-0,491	0,343/-0,437
Flackparameter	0,10(5)	-	-
CCDC No.	-	-	912073

^{a)} Definition der R-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ with $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Verbindung	7
T/°C	-140(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
$a/\text{Å}$	17,6889(4)
$b/\text{Å}$	13,7527(2)
$c/\text{Å}$	12,6503(3)
$\alpha/^\circ$	90,00
$\beta/^\circ$	90,00
$\gamma/^\circ$	90,00
$V/\text{Å}^3$	3077,44(11)
Z	4
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,257
μ/cm^{-1}	12,31
Gemessene Reflexe	16095
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3177
Unabhängige Reflexe	3655
Restelektronendichte/ $e\cdot\text{Å}^{-3}$	1,585/-1,107
CCDC No.	Motiv

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textauschnitte, persönliche Mitteilungen, Quellen, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Jena, 15.04.2015

Mathias Köhler

Tabellarischer Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Mathias Köhler
Geburtsdatum: 20. Mai 1986
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz
Familienstand: ledig
Anschrift: Johann-Richter-Straße 5, 09122 Chemnitz
E-Mail: koehlermathias@gmx.de
Telefon: 0175 5973873

HOCHSCHULAUSSBILDUNG

08/2012 – 04/2015 Promotion an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Arbeitsgruppe Prof. Westerhausen
10/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Arbeitsgruppe Prof. Westerhausen
10/2007 – 07/2012 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Abschluss: Diplom mit Auszeichnung (1,0))

STIPENDIEN

11/2014 – 04/2015 Promotionsabschlussstipendium der Graduierten-Akademie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
11/2012 – 10/2014 Chemiefonds-Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der chemischen Industrie e.V.
10/2009 – 07/2012 Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes e.V.
04/2008 – 03/2010 Stipendium der Dehmel-Stiftung in Kooperation mit der BASF Schwarzheide GmbH

ZIVILDIENTST

02/2007 – 10/2007 Diakonie/ Stadtmission Chemnitz e.V.
Fahrer beim Behindertenfahrdienst

BERUFSAUSBILDUNG

09/2006 – 11/2006 Auslandspraktikum in Italien im Rahmen der
Berufsausbildung

09/2004 – 01/2007 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der BASF
Schwarzheide GmbH (Abschlussnote: sehr gut)

SCHULBILDUNG

09/1998 – 07/2004 Johann-Wolfgang-von-Goethe-Gymnasium Chemnitz
(Abitur: 1,3)

08/1996 – 07/1998 Immanuel Kant Gymnasium Chemnitz

08/1992 – 06/1996 Albert-Einstein Grundschule Chemnitz

SPRACHKENNTNISSE/ AUSLANDSAUFENTHALT

09/2006 – 11/2006 Erwerb von grundlegenden Sprachkenntnissen in
Italienisch während des Auslandspraktikums in
Italien

07/2002 – 07/2004 Cambridge Course am Gymnasium (Abschluss: Level 1
Certificate in English)

Jena, 15.04.2015

Mathias Köhler

Publikationsliste

1. J. Langer, M. Köhler, R. Fischer, F. Dünder, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 6172-6182: Arylcalcium Iodides in Tetrahydropyran: Solution Stability in Comparison to Aryllithium Reagents.
2. M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 8647-8653: Synthesis and Molecular Structures of Meta-Substituted Arylcalcium Iodides.
3. J. Langer, M. Köhler, R. Fischer, J. Hildebrand, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3507-3510; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3592-3595: Stabilization and Reactivity of the Lewis Acidic Solvated Phenylcalcium Cation.
4. M. Westerhausen, J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, M. Köhler in S. Harder (Ed.): Alkaline Earth Metals: Oddities and Applications (*Top. Organomet. Chem.* **2013**, *45*, 29-72), chap. 2: Heavier Group 2 Grignard Reagents of the Type Aryl-Ae(L)_n-X.
5. M. Köhler, J. Langer, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10497-10500: 4-Biphenylcalcium Iodide and 9-Phenanthrylcalcium Bromide: Grignard-Type Reagents of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
6. J. Langer, M. Köhler, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 563-567: Arylcalcium halides as substrates in Kumada-type cross-coupling reactions.
7. J. Langer, M. Köhler, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3154-3161: Halide-Free Diarylcalcium Complexes: Syntheses, Structures, and Stability.
8. M. Köhler, H. Görls, J. Langer, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5237-5239: 1-Alkenylcalcium Iodide: Synthesis and Stability.

9. M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2014**, *33*, 6381-6388: Solution Stability of Organocalcium Compounds in Ethereal Media.

10. R. Fischer, S. Bode, M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. D. Hager, U. S. Schubert, M. Westerhausen, *Organometallics* **2015**, *34*, 23-31: Homoleptic Tris(α,ω -alkanediyl)yttriates of the Type [$\{\text{Li}(\text{dme})\}_3\{\text{Y}(\text{CH}_2\text{-X-CH}_2)_3\}$] (X = C₂H₄, C₃H₆, Si(CH₃)₂).

Jena, 15.04.2015

Mathias Köhler