

Synthese und Kristallstruktur des Bis(allyl)-Calciumkomplexes $[\text{Ca}(\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3)_2(\text{thf})_2]^{**}$

Melanie J. Harvey, Timothy P. Hanusa* und Victor G. Young, Jr.

Der Cyclopentadienyl(Cp)-Ring und seine substituierten Derivate sind die am häufigsten anzutreffenden Liganden in der Chemie der Calcium-, Strontium- und Barium-organischen Verbindungen.^[1, 2] Komplexe von Erdalkalimetallen, die andere carbanionische Gruppen enthalten (z.B. Allyle,^[3, 4] Indenyl,^[5] Pentadienyl^[6] oder Fluorenyl^[7]) sind beschrieben, fanden jedoch insgesamt als Klasse viel weniger Aufmerksamkeit. Das Allylanion ist der einfachste Ligand mit delokalisierten π -Elektronen, und obwohl einige Allylbarium-Verbindungen bekannt sind,^[8, 9] wurde die Allyl-(Ca,Sr,-Ba)-Bindung noch nicht strukturell belegt. Wir haben die Methoden der sterischen Stabilisierung angewendet, die auch die Isolierung einer Bis(pentadienyl)calcium-Verbindung ermöglichen,^[6] und beschreiben nun die Synthese eines Bis(allyl)-Calciumkomplexes sowie die erste kristallographische Charakterisierung einer solchen Verbindung.

Um die Löslichkeit und die Kristallinität der Zielverbindung zu verbessern, wählten wir 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen als Vorstufe für den Liganden. Diese wurde in ihr Lithiumsalz überführt,^[10] das in Hexan bei Raumtemperatur mit $\text{KO}t\text{Bu}$ transmetalliert wurde, wobei man $\text{K}[\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3]$ in quantitativer Ausbeute erhielt. Bei der Reaktion von wenig mehr als zwei Äquivalenten $\text{K}[\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3]$ mit CaI_2 in thf bei -78°C entsteht in hoher Ausbeute der farblose Komplex $[\text{Ca}(\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3)_2(\text{thf})_2]$. Er ist in thf und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes in $[\text{D}_8]\text{thf}$ enthält ein Singulett für die Trimethylsilylprotonen, ein Dublett bei $\delta = 2.98$ ($^3J = 16$ Hz), das den Protonen an den Kohlenstoffatomen entspricht, die den SiMe_3 -Gruppen benachbart sind, sowie ein Triplet bei $\delta = 6.87$ von dem einzelnen Wasserstoffatom am mittleren Kohlenstoffatom. Das Spektrum bleibt von Raumtemperatur bis $172(2)$ K unverändert, was vermuten lässt, daß das Molekül entweder nicht fluktuiert oder daß die Umlagerungen mit extrem niedriger Energie erfolgen. Die Kohlenstoffatome C1 und C3 von [1,3-Bis(trimethylsilyl)allyl]lithium sind ebenfalls bis 170 K magnetisch äquivalent.^[10] Unterhalb dieser Temperatur macht sich in ihren chemischen Verschiebungen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Nichtäquivalenz bemerkbar, aber Isotopenmarkierungsexperimenten zufolge ist dies das Ergebnis einer unsymmetrischen Solvatisierung des Lithiumkations und nicht einer asymmetrischen $\text{Li}-\text{C}_3$ -Verbrückung.

Die Festkörperstruktur der Bis(allyl)calcium-Verbindung wurde an einem farblosen Kristall bestimmt, der langsam aus

einer gesättigten Lösung in thf/Toluol gewachsen war.^[11] Der Komplex kristallisiert als Disolvat $[\text{Ca}(\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3)_2(\text{thf})_2]$ mit einer kristallographischen C_2 -Achse, die durch das Calciumatom verläuft; nur die Hälfte des Moleküls ist kristallographisch unabhängig (Abbildung 1). Eines der thf-Moleküle ist fehlgeordnet, was erfolgreich mit einem Modell mit zwei Lagen behandelt werden konnte. Die beiden Allylliganden sind zueinander *anti*-konfiguriert, und der Winkel zwischen den C_3 -Ebenen beträgt 115.5° . Die C-C-Bindungen des Allylliganden sind mit $1.402(4)$ (C1-C2) und $1.387(4)$ Å (C1-C3) im wesentlichen gleich lang.

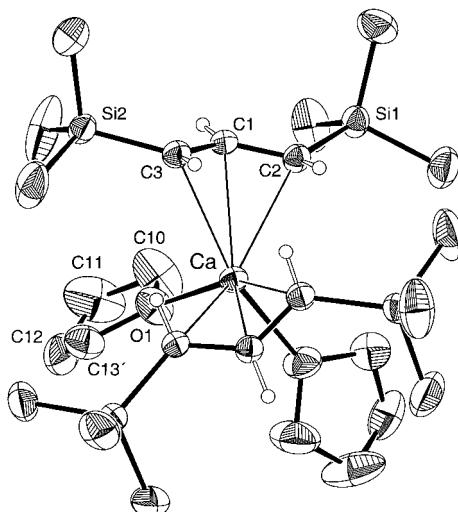


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Ca}(\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3)_2(\text{thf})_2]$. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, die nicht direkt an das C_3 -Allyl-Fragment gebunden sind, nicht gezeigt, und nur eine der Konformationen der thf-Liganden ist abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ca-C2 2.648(3), Ca-C1 2.652(3), Ca-C3 2.662(3), Ca-O1 2.353(2), C1-C3 1.387(4), C1-C2 1.402(4); O1-Ca-O1' 80.44(13), C3-C1-C2 129.8(3).

Die Allylliganden sind in einer symmetrischen η^3 -Anordnung mit einem mittleren Ca-C-Abstand von $2.654(5)$ Å und einer Variationsbreite von nur 0.014 Å an das Metall gebunden. Eine solche symmetrische Verbrückung tritt in Allylmagnesium-Verbindungen nicht auf;^[12] eine ähnliche Verbrückung findet man jedoch bei Allylkomplexen von Elementen der Gruppe 1.^[13] Der Allyl-Ca-Abstand ist von dem Abstand zwischen Cyclopentadienylringen und formal sechsfach koordinierten Ca^{II} -Zentren (z.B. $2.64(2)$ Å in $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ ^[14] und $2.67(2)$ Å in $[[\text{Ca}[\text{C}_5(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{H}]_{\text{I}}(\text{thf})_2]]$) nicht zu unterscheiden;^[15] es ist bemerkenswert, daß ein Ligand mit nur drei Kohlenstoffatomen denselben Ca-C-Abstand aufweist. In Übergangsmetallkomplexen vom Typ $[(\text{C}_3\text{R}_n\text{H}_{5-n})\text{MCp}]$ ist der Allylligand enger an das Metallatom gebunden als der Cp-Ring.^[16, 17]

Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen der Allylgruppe und dem Ca^{II} -Zentrum kann anhand von mehreren Strukturkriterien bewertet werden. Der C-C-C-Winkel von $129.8(3)^\circ$ ist äquivalent zum Winkel von 130.3° , den man aus Ab-initio-SCF-Berechnungen für freies $[\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{H}_3]^-$ erhält.^[18] Dagegen liegen die Wasserstoffatome, die erfolgreich verfeinert werden konnten, eindeutig außerhalb der Ebene

[*] Prof. T. P. Hanusa, M. J. Harvey
Department of Chemistry, Vanderbilt University
Nashville, TN 37235 (USA)
Fax: (+1)615-322-4936
E-mail: t.hanusa@vanderbilt.edu

Dr. V. G. Young, Jr.
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

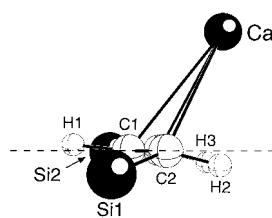


Abbildung 2. Positionen der Wasserstoffatome im Allylliganden von $[Ca\{C_3(SiMe_3)_2H_3\}_2(thf)_2]$. Zur Verdeutlichung wurden die Methylgruppen an den Siliciumatomen weggelassen, und in der Ebene des Allylliganden wurde eine gestrichelte Linie eingezeichnet.

$[Cs(C_3H_5)]$ z.B. sind die terminalen Wasserstoffatome um 24.1° aus der Allylebene herausgedreht, und das mittlere Wasserstoffatom ist um 8.0° zum Caesiumatom hin geneigt.^[13] Dasselbe Muster beobachtet man in dem Übergangsmetallkomplex Bis(η^3 -allyl)nickel.^[19] Diese Atomanordnung wurde auf die sterische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und den Allyl-Wasserstoffatomen sowie auf die Rehybridisierung der Allyl-Kohlenstoffatome zur Verbesserung der Metall-Ligand-Bindung zurückgeführt. Interessanterweise ist das Atom Si1 um 0.38 \AA aus der C_3 -Ebene heraus vom Calciumatom weggerückt, wobei der C3-C1-C2-Si1-Diederwinkel 166.4° beträgt. Dieses Strukturmerkmal ist schwierig zu interpretieren, da das Atom Si2 nur 0.07 \AA von der C_3 -Ebene entfernt ist (C2-C1-C3-Si2 178.1°).

Der Allylligand in $[Ca\{C_3(SiMe_3)_2H_3\}_2(thf)_2]$ weist also faszinierende Strukturmerkmale auf, wie einen Metall-C-Abstand, der genauso groß ist wie in Calcium-Cyclopentadienyl-Komplexen, aber auch Wasserstoffatom-Positionenveränderungen, die typisch für andere Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Allyl-Verbindungen sind. Die Trimethylsilylgruppen dienen zwar eindeutig der Stabilisierung der Verbindung, schränken aber die Reaktivität des Allylanions ein. Es wird erforderlich sein, andere, sterisch weniger gehinderte Derivate zu synthetisieren, um die Reaktionen von Allylkomplexen schwerer Elemente der Gruppe 2 eingehender zu untersuchen.

Experimentelles

$[Ca\{C_3(SiMe_3)_2H_3\}_2(thf)_2]$: CaI_2 (0.450 g, 1.53 mmol) wurde bei $-78^\circ C$ unter Stickstoff in thf (100 mL) suspendiert. In 30 min wurde unter Rühren eine Lösung von $K[C_3(SiMe_3)_2H_3]$ (0.772 g, 3.44 mmol) in thf (50 mL) hinzugeropft. Man ließ das Reaktionsgemisch in 14 h auf Raumtemperatur kommen und dampfte es dann zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert, zur Trockne eingedampft, und das Rohprodukt wurde aus Toluol/thf umkristallisiert. Man erhielt $[Ca\{C_3(SiMe_3)_2H_3\}_2(thf)_2]$ in Form von luftempfindlichen, farblosen Nadeln (0.78 g, 93 %). Schmp. 130 – $131^\circ C$; C,H-Analyse (%): ber. für $C_{26}H_{58}CaO_2Si_4$: C 56.25, H 10.53; gef.: C 54.59, H 10.26 (der Grund für den niedrigen Wert des Kohlenstoffgehalts ist wahrscheinlich die hohe Luftempfindlichkeit der Verbindung und/oder ein partieller Verlust von koordiniertem thf; zum Vergleich: $[Ca\{C_3(SiMe_3)_2H_3\}_2(thf)]$: C,H-Analyse (%): C 54.70, H 10.43); 1H -NMR (300 MHz, $[D_8]thf$, $20^\circ C$): $\delta = -0.05$ (s, 36H, $Si(CH_3)_3$), 2.98 (d, 4H, C2,C3-Allyl-H; $^3J = 16 \text{ Hz}$), 6.87 (t, 2H, C1-Allyl-H; $^3J = 16 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[D_8]thf$, $20^\circ C$): $\delta = 161$ (C2,C3-

Allyl), 76.8 (C1-Allyl), 1.87 ($Si(CH_3)_3$); IR (KBr): 2956 (s, sh), 1595 (w), 1452 (w, br.), 1249 (s, sh), 1009 (m, br.), 984 (m), 863 (s), 839 cm^{-1} .

Eingegangen am 4. August 1998 [Z 12248]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 220–222

Stichwörter: Allylkomplexe • Calcium • Hauptgruppenelemente

- [1] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345–1362.
- [2] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023–1036.
- [3] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724–726.
- [4] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961–1962.
- [5] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2205–2212.
- [6] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2300–2302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2191–2193.
- [7] G. Mösges, F. Hampel, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 1769–1770.
- [8] A. Yanagisawa, S. Habaue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8955–8956.
- [9] A. Yanagisawa, S. Habaue, K. Yasue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6130–6141.
- [10] G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1382–1386.
- [11] Kristallstrukturdaten von $[Ca\{C_3(SiMe_3)_2H_3\}_2(thf)_2]$: tetragonal, Raumgruppe $P4_2/n$, $a = 14.7796(1)$, $c = 16.5390(1) \text{ \AA}$, $V = 3612.72(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.021 \text{ g cm}^{-3}$, $M_r = 555.17$. Die Verfeinerung von 3212 Reflexen mit $I > 2.0\sigma(I)$, die an der University of Minnesota bei $173 \pm 2 \text{ K}$ vermessen wurden, führte zu $R(F^2) = 0.0605$ und $R_w(F^2) = 0.1204$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102493“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] M. Marsch, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 706–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 696–697.
- [13] N. van E. Hommes, M. Bühl, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 307–320.
- [14] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128–1134.
- [15] D. J. Burkey, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, *13*, 2773–2786.
- [16] A. E. Smith, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 165–170.
- [17] N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 109–130.
- [18] Eine vollständige Optimierung der Geometrie (HF/6-31G*) wurde unter Annahme von C_s -Symmetrie durchgeführt; dafür wurde die SCF-Version aus dem MacSpartan-Plus-Paket (Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA) verwendet. Weitere bemerkenswerte Strukturmerkmale: C-C 1.391 \AA , $C_{Allyl}-Si$ 1.811 \AA , C-C-Si 125.8°.
- [19] R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *Organometallics* **1985**, *4*, 285–290.