

## ÜBER ORGANOMETALLVERBINDUNGEN DER II. HAUPTGRUPPE VI\*. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIPHENYLMETHYL-CALCIUM-CHLORID-DONATOR-AKZEPTOR-KOMPLEXEN

ROLF MASTHOFF, HARTMUT SCHÜLER UND GÜNTER KRIEG

*Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale (DDR)*

(Eingegangen den 18. Januar 1968)

### SUMMARY

By reacting triphenylchloromethane with amalgamated calcium in ether solutions donor-acceptor complexes of triphenylmethylcalcium chloride of the type  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot 2$  or  $1$  Lig. can be obtained (Lig. = tetrahydrofuran, diethyl ether, 1,4-dioxane, dimethoxymethane, dimethoxyethane and diethylene glycol diethyl ether). Thermal treatment of the tetrahydrofuranates of  $(C_6H_5)_3CCaCl$  in high vacuum results in the decomposition into  $C_4H_8O$  and  $(C_6H_5)_3CCaCl$ . The properties of the synthesized compounds are described and the mechanism of their formation is discussed.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Calciumamalgam in ätherischen Lösungsmitteln konnten Donator-Akzeptor-Komplexe von Triphenylmethylcalcium-chlorid des Typs  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot 2$  bzw.  $1$  Lig—Lig: Tetrahydrofuran, Diaethyläther, 1,4-Dioxan, Dimethoxymethan, Dimethoxyäthan und Diaethylenglykol-diaethyläther—erhalten werden. Im Falle der Tetrahydrofuranate von  $(C_6H_5)_3CCaCl$  gelang durch thermische Behandlung im Hochvakuum die Abspaltung von  $C_4H_8O$  zu  $(C_6H_5)_3CCaCl$ . Die Eigenschaften der dargestellten Verbindungen werden beschrieben, ihr Bildungsmechanismus wird diskutiert.

### EINLEITUNG

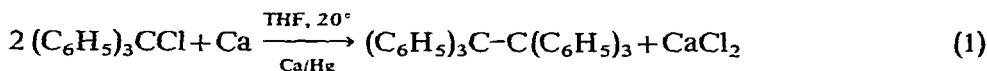
Organocalcium-halogenide sind bekanntlich in "Grignard"-analoger Reaktion aus metallischem Calcium und Alkyl- bzw. Aryljodiden in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran<sup>2-4</sup> und Diaethyläther<sup>2,3,5-7</sup> herstellbar. Allerdings sind die Reaktionen gemäß  $RX + Ca \rightarrow RCaX$  in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen im Gegensatz zu analogen Umsetzungen des Magnesiums von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet, vor allem von der Wurtz-Kupplung, die zu Calciumjodid und den entsprechenden dimeren Kohlenwasserstoffen führt. Da eingehende Studien über die Struktur von Organocalciumhalogeniden in Lösung und die Isolierung solcher Verbindungen nicht vorliegen, wohl aber definierte Verbindungen

\* Für V. Mitteilung siehe Ref. 1.

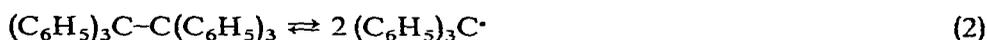
unter Verwendung von Triphenylchlormethan und Calciumamalgam erhältlich sind<sup>6</sup>, soll im folgenden als Fortsetzung der Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften von Triphenylmethylcalcium-chlorid-Donator-Akzeptor-Komplexen berichtet werden.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

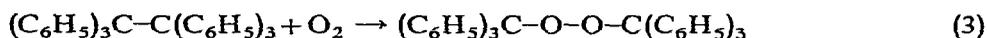
Triphenylchlormethan und Calciumamalgam reagieren in THF bei Raumtemperatur nach Gl. (1) zu Hexaphenyläthan und Calciumchlorid



Bekanntlich steht Hexaphenyläthan mit Triphenylmethyl-Radikalen gemäß im



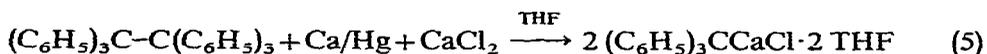
Gleichgewicht, was eine Gelbfärbung der Lösung verursacht. Der Reaktionsverlauf nach Gl. (1) liefert Calciumchlorid als Tetrahydrofuranat und ist charakteristisch für Umsetzungen im Molverhältnis  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}/\text{Ca} = 1:0.5$ . Die gelben Lösungen bilden nach Filtration und Durchleiten von Sauerstoff Bis(triphenylmethyl)peroxid



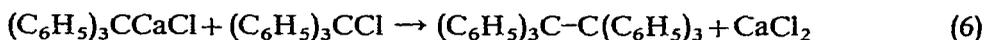
Die Bildung einer Organocalciumverbindung ist nicht nachweisbar. Verändert man das Molverhältnis  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}/\text{Ca}$  auf 1:0.8, so zeigt sich an der Oberfläche des Calciumamalgams eine vorübergehende Rotfärbung, die auf einen synchronen Einschub des Metalls in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung gemäß



oder einen Reaktionsverlauf nach



hindeutet. Das gebildete  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot 2 \text{ THF}$  reagiert in Gegenwart von nicht umgesetztem Triphenylchlormethan momentan unter Entfärbung gemäß



Umsetzungen im Molverhältnis  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}/\text{Ca} = 1:1$  bzw.  $1:2$  führen nahezu quantitativ zu Triphenylmethylcalcium-chlorid-bis(tetrahydrofuranat) (I). Die erste Stufe der Reaktion verläuft nach Gl. (1), nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung dunkelrot und die Reaktion führt gemäß Gl. (5) zu (I).

Für einen solchen Reaktionsverlauf spricht folgende Beobachtung: Setzt man zunächst  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$  mit Ca/Amalgam im Molverhältnis  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}/\text{Ca} = 1:0.5$  um, so erhält man nach Gl. (1) eine Hexaphenyläthanlösung, in der Calciumchlorid suspendiert ist. Dekantiert man die Lösung und den Niederschlag auf Ca/Amalgam (0.5 Mol Ca), dann verläuft die Reaktion eindeutig nach Gl. (5) zu (I).

(I) ist bei  $20^\circ$  gegenüber THF beständig. Es ist auch aus Hexaphenyläthan, wasserfreiem Calciumchlorid und Ca/Amalgam in THF herstellbar. Hexaphenyläthan und Ca/Amalgam allein setzen sich in THF nicht zu z.B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

um. Calciumspäne und Triphenylchlormethan (Molverhältnis 1 : 1 oder 2 : 1) reagieren bei Abwesenheit von Quecksilber selbst nach 24 Stdn. Reaktionszeit bei 65.4° nicht zu (I). Offensichtlich ist die Amalgamierung des Calciums notwendige Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion. Sie führt zur Aktivierung des Metalls durch atomare Verteilung im Quecksilber. Diese Aktivierung kann auch durch Zusatz von Spuren Quecksilber oder HgCl<sub>2</sub> erreicht werden, wobei sich aber die Reaktionszeiten im Vergleich zu Umsetzungen mit Calciumamalgam verlängern.

(I) ist auch aus hochreaktivem Ca-Pulver und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CCl (Molverhältnis atomare Verteilung im Quecksilber. Diese Aktivierung kann auch durch Zusatz von Calcium in flüssigem Ammoniak und thermischen Abbau des entstandenen Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> im Vakuum.

Versuche, (I) direkt in flüssigem Ammoniak aus Calcium und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CCl (Molverhältnis 2 : 1) herzustellen, waren erfolglos<sup>9</sup>. Nach Abdestillieren des NH<sub>3</sub> liegen Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> und Triphenylchlormethan unumgesetzt nebeneinander vor. Baut man das Hexaammoniakat des Calciums bei diesen Ansätzen thermisch im Vakuum ab und destilliert anschließend THF auf, so verläuft die Reaktion in üblicher Weise unter Bildung von (I).

Triphenylmethylcalciumchlorid-Donator-Akzeptor-Komplexe bilden sich auch in anderen ätherischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Dimethoxymethan, Dimethoxyäthan, Diäthylenglykol-diäthyläther und 1,4-Dioxan, allerdings mit deutlicher Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Donatorstärke des jeweiligen Äthers. So ist beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit in Diäthyläther erheblich geringer als in THF, in Dimethoxyäthan ist sie mit der in THF vergleichbar. In allen Fällen resultieren die in Tab. 1 aufgeführten Donator-Akzeptor-Komplexe des Triphenylmethylcalcium-chlorids. Die Umsetzungen müssen auch hier im Molverhältnis (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CCl/Ca = 1 : 2 bzw. 1 : 1 vorgenommen werden, im Molverhältnis

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER TRIPHENYLMETHYLCALCIUM-CHLORID-DONATOR-AKZEPTOR-KOMPLEXE

		Mol.-Gew.	Ausb (%)	Schmp. (°C)	Farbe	Analysen gef. (ber.) (%)		
						Ca	Cl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	(I)	462.5	95	119	dunkelrot	8.60 (8.65)	7.67 (7.67)	51.50 (52.54)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 1 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	(II)	390.6	100	115	braunviolett	10.04 (10.24)	8.89 (9.09)	60.8 (62.2)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl	(III)	318.5	100	110 (Zers.)	dunkelrotbraun	12.55 (12.56)	11.00 (11.15)	71.80 (76.29)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 2 O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(IV)	467.1	80	115	rot	8.43 (8.58)	7.21 (7.59)	51.10 (52.08)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	(V)	494.7	88	117	dunkelrot	7.85 (8.09)	7.20 (7.18)	47.48 (49.14)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 1 CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(VI)	394.5	70	143	braunrot	9.62 (10.13)	8.46 (8.99)	57.89 (61.58)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 2 CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(VII)	498.5	90	132	hellrot	7.76 (8.02)	6.93 (7.12)	46.86 (48.70)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCaCl · 2 O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(VIII)	640.5	92	112	hellrot	6.21 (6.24)	5.54 (5.54)	36.00 (37.90)

1 : 0.5 hingegen kommt es auch in anderen Lösungsmitteln als THF nicht zur Bildung von Triphenylmethylcalcium-chlorid, sondern die Reaktionen verlaufen nach Gl. (1).

In Anisol als Lösungsmittel konnten wir die Bildung von Triphenylmethylcalcium-chlorid nicht beobachten.

Versuche,  $(C_6H_5)_3CCl$  mit Calciumamalgam in Hexan bei Gegenwart von N-Donatoren wie  $\alpha, \alpha'$ -Bipyridyl oder *o, o'*-Phenanthrolin umzusetzen, waren erfolglos, was ebenso für analoge Umsetzungen in Hexan bei Gegenwart von  $(C_6H_5)_3P$ ,  $(C_6H_5)_3As$  oder  $(C_6H_5)_3Bi$  (Reaktionszeit 20 Stdn.) zutrifft.

Weder in THF noch in flüssigem Ammoniak reagiert  $(C_6H_5)_3CCl$  mit  $CaH_2$  oder  $Ca(NH_2)_2$ . Desgleichen erfolgt keine Reaktion zwischen Triphenylmethan und Ca/Amalgam in THF bzw. mit Ca-Lösungen in flüssigem Ammoniak.

In Pyridin als Lösungsmittel dagegen reagiert  $(C_6H_5)_3CCl$  mit Ca/Amalgam zu  $(C_6H_5)_3CCaCl$ , das allerdings im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Umsetzungen nicht als Pyridin-Komplex ausfällt, sondern in Lösung bleibt. In diesen Lösungen liegt  $Ca/Cl/(C_6H_5)_3C$  im Verhältnis 1 : 0.99 : 0.96 vor. Bei der Hydrolyse entsteht Triphenylmethan. Triphenylmethylcalcium-chlorid zersetzt sich in Pyridin bereits bei Raumtemperatur.

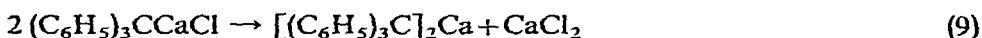
Die beschriebenen Donator-Akzeptor-Komplexe besitzen scharfe Schmelzpunkte, zeigen positiven Gilman-Test und sind in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln wie Äther, Tetrahydrofuran, Dimethoxymethan, Dimethoxyäthan, Diäthylenglykol-diaethyläther, 1,4-Dioxan, Anisol, Benzol, Toluol und Xylol mit dunkelroter Farbe mäßig löslich, jedoch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan und Cyclohexan unlöslich. Erhitzt man die Donator-Akzeptor-Komplexe im Hochvakuum ( $2 \cdot 10^{-5}$  mm) langsam von  $20^\circ$  auf  $40^\circ$ , so wird z.B. in (I) zunächst 1 Mol des Liganden abgespalten



Es entsteht das braunviolette Triphenylmethylcalcium-chlorid-mono(tetrahydrofuranat). Erwärmt man auf  $80^\circ$  ebenfalls im Hochvakuum, so wird auch das zweite Donator-Molekül abgespalten



Das solvatfreie Triphenylmethylcalcium-chlorid ist dunkelrotbraun. Während  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot THF$  bei  $115^\circ$  schmilzt, zersetzt sich  $(C_6H_5)_3CCaCl$  schon ab  $110^\circ$ . Beobachtet man den Schmelzvorgang unter dem Mikroskop, erkennt man weiße, gegenüber Temperaturerhöhung beständige Kristalle und eine violette Schmelze, die sich bei weiterer Temperatursteigerung zersetzt. Diese Beobachtung macht wahrscheinlich, daß das solvatfreie Triphenylmethylcalcium-chlorid nach Gl. (9) disproportioniert.



Sowohl  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot THF$  als auch  $(C_6H_5)_3CCaCl$  zeigen positiven Gilman-Test. Das Mono-Addukt löst sich in THF und bildet das Di-Addukt zurück. Die THF-freie Verbindung dagegen setzt sich mit THF nicht reversibel zu den Donator-Akzeptor-Komplexen um, was für eine polymere Struktur dieser Substanz spricht.

Versuche, nach dem thermischen Abbau des THF aus (I) im Hochvakuum durch Sublimation  $[(C_6H_5)_3C]_2Ca$  zu erhalten, führten bisher zur Zersetzung unter

Bildung von Calcium, Hexaphenyläthan, elementarem Kohlenstoff, Benzol und weiteren Zersetzungsprodukten.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Umsetzungen wurden unter Argon als Schutzgas vorgenommen, die Isolierung der Verbindungen erfolgte ebenfalls unter anaeroben Bedingungen. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und im Argonstrom fraktioniert.

#### *Triphenylmethylcalcium-chlorid-bis(tetrahydrofuranat) (I)*

(a) *Aus Calciumamalgam und Triphenylchlormethan.* 13 g Quecksilber und 0.4 g (0.01 Mol) Calcium werden durch Erhitzen im Schlenkgefäß in Calciumamalgam überführt und mit 75 ml Tetrahydrofuran und 1.39 g (0.005 Mol) Triphenylchlormethan (umkristallisiert aus einem Gemisch von 10 Teilen Ligroin, Sdp. 90–100°, und einem Teil Acetylchlorid) versetzt. Das Schlenkgefäß wird kräftig geschüttelt. Die Reaktion beginnt zunächst unter Gelbfärbung der Lösung, bereits nach wenigen Minuten entstehen dunkelrote Schlieren, die beim Umschütteln zunächst wieder entfärbt werden. Gleichzeitig entsteht ein vom anhaftenden Quecksilber grau gefärbter Calciumchloridniederschlag. Kurz darauf färbt sich die gesamte Lösung plötzlich tiefrot. Zur Vervollständigung der Reaktion schüttelt man noch ca. 6–8 Stdn. auf der Horizontalschüttelmaschine, wobei sich  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot 2 THF$  aus der dunkelrot gefärbten THF-Lösung abscheidet. Zur Isolierung von (I) wird die Suspension zunächst über einen Krümmer von nicht umgesetztem Calciumamalgam abdekantiert, dann über eine G3-Fritte filtriert, (I) auf der Fritte im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur ca. 2 Stdn. getrocknet und im Argonstrom gepulvert. Ausbeute 2.20 g (95% d.Th.).

(b) *Aus Calciumpulver und Triphenylchlormethan.* 0.4 g (0.01 Mol) Calcium werden in 50 ml flüssigem Ammoniak aufgelöst, das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand, der aus  $Ca \cdot 6 NH_3$  besteht, 4 Stdn. im Ölpumpenvakuum erhitzt, um  $NH_3$  vollständig abzuspalten. Das gebildete pulverförmige Calcium (evtl. im Argonstrom pulvern) wird wie unter (a) beschrieben mit 75 ml THF und 1.38 g (0.005 Mol) Triphenylchlormethan versetzt. Man schüttelt den Ansatz ca. 12 Stdn. auf der Horizontalschüttelmaschine, wobei sich (I) bildet. Isolierung wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 2.15 g (93% d.Th.).

(c) *Aus Hexaphenyläthan, Calcium und Calciumchlorid.* 13 g Quecksilber und 0.2 g (0.005 Mol) Calcium werden wie unter (a) beschrieben in Calciumamalgam überführt, mit 75 ml THF und 2.78 g (0.01 Mol) Triphenylchlormethan versetzt und kräftig geschüttelt. Es entsteht nur Calciumchlorid (als Niederschlag) und Hexaphenyläthan (im Gleichgewicht mit Triphenylmethyl-Radikalen). Reaktionszeit 5 Stdn. Jetzt werden die Hexaphenyläthan-Lösung und der suspendierte Calciumchloridniederschlag über einen Krümmer auf Calciumamalgam [13 g Quecksilber und 0.2 g (0.005 Mol) Calcium] dekantiert. Die Umsetzung zu (I) erfordert ca. 6–8 Stdn. Reaktionszeit (Schütteln auf der Horizontalschüttelmaschine), Isolierung wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 2.08 g (90% d.Th.).

(d) *Aus Calciumspänen, Triphenylchlormethan und Quecksilber(II)chlorid.* 0.4 g (0.01 Mol) Calciumspäne, 1.39 g (0.005 Mol) Triphenylchlormethan und 75 ml THF

werden 20 Std. auf der Maschine geschüttelt, eine Bildung von (I) ist nicht zu beobachten. Nach Zugabe von ca. 0.2 g  $\text{HgCl}_2$  setzt die Reaktion langsam ein und ist nach ca. 48 Stdn. beendet. Auch hier entsteht (I) als Suspension in einer tiefroten Lösung. Isolierung wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 1.99 g (86% d. Th.).

(e) Aus Calciumspänen, Triphenylchlormethan und Quecksilberspuren. 0.4 g (0.01 Mol) Calciumspäne, 1.39 g (0.005 Mol) Triphenylchlormethan und 75 ml THF werden mit geringen Mengen Quecksilber (ca. 1 g) zur Aktivierung des Calciums versetzt. Die Reaktion zu (I) verläuft wie unter (a) beschrieben, allerdings erheblich langsamer. Nach 48 Stdn. haben sich 1.71 g (74% d. Th.) (I) gebildet. Isolierung wie unter (a) beschrieben.

#### *Triphenylmethylcalcium-chlorid-mono(tetrahydrofuranat) (II)*

4.625 g (0.01 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot 2 \text{ THF}$  werden im Hochvakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe ( $2 \cdot 10^{-5}$  mm) vorsichtig im Wasserbad auf  $40^\circ$  erwärmt. Im Verlauf von ca. 20 Stdn. ist 1 Mol THF quantitativ abgespalten (Gewichtskontrolle durch Wägungen nach jeweils 2 Stdn.). Es resultieren 3.90 g (100% d. Th.)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-CCaCl} \cdot \text{THF}$ . Die Substanz enthält  $\text{Ca/Cl/C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  im Verhältnis 0.99 : 0.98 : 1. Bei Zugabe von THF verwandelt sie sich reversibel in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot 2 \text{ THF}$ .

#### *Triphenylmethylcalcium-chlorid (III)*

4.625 g (0.01 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot 2 \text{ THF}$  werden nach der obigen Vorschrift zunächst in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot \text{THF}$  überführt. Dann erhöht man die Temperatur des Wasserbades auf  $80^\circ$ , wobei im Verlauf von 30 Stdn. auch das zweite Mol THF abgespalten wird. (Gewichtskontrolle durch Wägungen nach jeweils 2 Stdn.). Es resultieren 3.18 g (100% d. Th.)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl}$ . Die Substanz enthält  $\text{Ca/Cl/C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  im Verhältnis 1 : 0.98 : 1 und zeigt positiven Gilman-Test.

#### *Triphenylmethylcalcium-chlorid-bis(diaethylätherat) (IV)*

0.4 g (0.01 Mol) Calcium und 13 g Quecksilber werden zu Calciumamalgam umgesetzt und 1.39 g (0.005 Mol) Triphenylchlormethan—gelöst in 100 ml Diaethyläther—zugefügt. Nach kurzem Schütteln verläuft die Reaktion analog (a) zunächst unter Gelb- und schließlich Rotfärbung der Lösung, allerdings deutlich langsamer als in THF. Zur Vervollständigung der Reaktion schüttelt man ca. 18 Stdn. auf der Horizontalschüttelmaschine und isoliert das ausgefallene  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{-OC}_2\text{H}_5$  wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 1.87 g (80% d. Th.).

#### *Triphenylmethylcalcium-chlorid-bis(dioxanat) (V)*

Nimmt man die Umsetzung zwischen Calciumamalgam und Triphenylchlormethan wie zur Herstellung von (IV) beschrieben in 100 ml Dioxan vor, dann resultieren nach 12-stündiger Reaktionszeit 2.18 g (88% d. Th.)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCaCl} \cdot 2 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

#### *Triphenylmethylcalcium-chlorid-mono(dimethoxymethanat) (VI)*

0.4 g (0.01 Mol) Calcium und 13 g Quecksilber werden zu Calciumamalgam umgesetzt, mit 1.39 g (0.005 Mol) Triphenylchlormethan und 100 ml Dimethoxymethan versetzt und der Ansatz geschüttelt. Man beobachtet einen analogen Reaktionsverlauf wie zur Herstellung von (IV) beschrieben, allerdings ist die Lösung von (VI) in Dimethoxymethan hellrot, aus ihr scheidet sich ein braunroter Niederschlag

von (VI) ab. Die Substanz muß sofort isoliert werden, da sie sich bei längerer Reaktionszeit zersetzt. Ausbeute 1.38 g (70% d. Th.) an  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot CH_3OCH_2OCH_3$ .

*Triphenylmethylcalcium-chlorid-bis(dimethoxyäthanat) (VII)*

Calciumamalgam wird mit Triphenylchlormethan wie zur Herstellung von (IV) beschrieben in 100 ml Dimethoxyäthan zur Reaktion gebracht. Es resultieren nach 12-stündiger Reaktionszeit 2.24 g (90% d. Th.)  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot 2 CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ .

*Triphenylmethylcalcium-chlorid-bis(diaethylenglykol-diaethylätherat) (VIII)*

Wie zur Herstellung von (IV) beschrieben, wird Calciumamalgam mit Triphenylchlormethan in 80 ml Diaethylenglykol-diaethyläther umgesetzt. Nach 12-stündiger Reaktionszeit erhält man 2.95 g (92% d. Th.)  $(C_6H_5)_3CCaCl \cdot 2 O(CH_2CH_2OC_2H_5)_2$ .

DANK

Herrn Prof. Dr. H. FUNK und Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 R. MASTHOFF UND CH. VIEROTH, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
- 2 D. BRYCE-SMITH UND A. C. SKINNER, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 1106.
- 3 D. BRYCE-SMITH UND A. C. SKINNER, *J. Chem. Soc.*, (1963) 577.
- 4 R. MASTHOFF, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR*, 11 (1964) 182.
- 5 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2463.
- 6 Z. C. GLACET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1938) 895.
- 7 R. N. MEALS, *J. Org. Chem.*, 9 (1944) 211.
- 8 R. MASTHOFF UND G. KRIEG, *Z. Chem.*, 6 (1966) 433.
- 9 CH. A. KRAUS UND T. KAWAMURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45 (1923) 2756.

*J. Organometal Chem.*, 13 (1968) 37-43