

Doppelylide, III¹⁾

Synthese von Dimethyl(methylen)l(trimethylphosphoranyliden)-amino]phosphoran und einiger Komplexverbindungen mit Hauptgruppenmetallen (Li, Mg, Ga, Tl)

Hubert Schmidbaur* und Hans-Joachim Füller

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 30. Dezember 1976

Aus Tetramethylphosphoniumhalogeniden und Natriumamid entsteht bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen die Titelverbindung 1. Dieses konjugierte Doppelylid unterliegt in Lösung und als reine Flüssigkeit einem raschen Protonenaustausch, wird mit Säuren in Bis(trimethylphosphoranyliden)ammonium-Salze und mit Wasser in Trimethylphosphinoxid und Ammoniak umgewandelt. – Aus 1 und Trimethylgallium entsteht unter schonenden Bedingungen ein isolierbarer 1:1-Komplex 2, der erst beim Erhitzen Methan abspaltet und dabei in den Chelatkomplex 3 übergeht. Ein analoger Sechsring-Heterocyclus 4 entsteht auch aus 1 und Trimethylthallium, wobei eine Vorstufe nicht mehr faßbar ist. Diethylmagnesium reagiert mit 1 unter doppelter Ethanabspaltung zum Spiroheterocyclus 5. In 3–5 bilden die Metalle jeweils vier überraschend starke Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen aus.

Double Ylides, III¹⁾

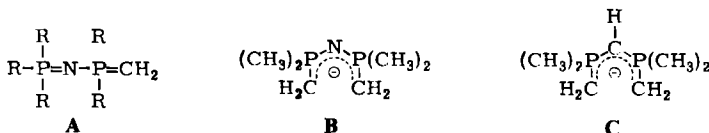
Synthesis of Dimethyl(methylene)l(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphorane and Some Coordination Compounds with Main Group Metals (Li, Mg, Ga, Tl)

Using certain reaction conditions, tetramethylphosphonium salts react with sodium amide to form the title compound 1. This conjugated double ylide is subject to a rapid proton scrambling in solution and in the neat liquid. With acids, 1 is converted into bis(trimethylphosphoranyliden)ammonium salts, with water trimethylphosphine oxide and ammonia are obtained. – 1 reacts with trimethylgallium to yield an isolable 1:1 complex 2, which upon heating evolves methane with formation of the chelate complex 3. An analogous six-membered heterocycle 4 is obtained from 1 and trimethylthallium, a primary product not being observed in this case. Diethylmagnesium reacts with 1 with elimination of two moles of ethane to yield the spiro heterocycle 5. In 3–5 the metals are engaged in four surprisingly strong metal-carbon σ -bonds.

Im Zuge von Arbeiten über potentiell doppelylidische Moleküle¹⁾ haben wir uns auch dem System A zugewendet, in dem die Methylen- und die Iminophosphoranstrukturelemente in Konjugation angeordnet sind. Das permethylierte Homologe besitzt hier schwach acide α -ständige H-Atome, die bei ihrer Abdissoziation ein ylidisches Carb-

¹⁾ II. Mitteil.: H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. 110, 3517 (1977), vorstehend, und dort zitierte eigene Publikationen.

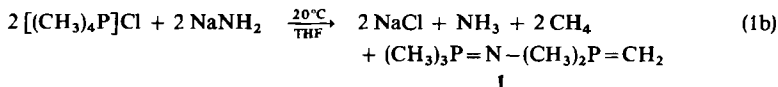
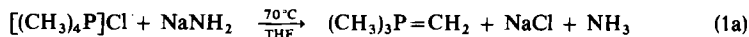
anion **B** hinterlassen, das isoelektronisch mit dem Anion **C** des Hexamethylcarbodi-phosphorans ist.



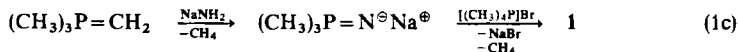
Überraschend wurde für die gesuchte Ausgangsverbindung ein sehr einfaches Darstellungsverfahren gefunden²⁾.

I. Synthese

Bei der wiederholten Darstellung von salzfreiem Trimethyl(methylen)phosphoran³⁾ wurde beobachtet, daß die Methode nicht frei von Nebenreaktionen ist. Bei geeigneter Variation der Bedingungen (niedrigere Temperatur, längere Reaktionszeit, NaNH₂-Überschuß) erhielt man nur noch wenig dieses einfachsten Ylids, (CH₃)₃P=CH₂, und als Hauptprodukt Dimethyl(methylen)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphoran (**1**). Nebenprodukt ist dann Methan, das gaschromatographisch leicht identifizierbar war. Die Umsetzung ist somit nach Gl. (1b) zu formulieren, während Gl. (1a) den konventionellen Verlauf³⁾ wiedergibt.



Es kann angenommen werden, daß als Vorstufe Natrium-trimethylphosphinimid⁴⁾ entsteht, da zumindest in zwei weiteren Fällen eine Abspaltung von Kohlenwasserstoffen aus Phosphoniumsalzen mit Alkaliimid beobachtet wurde^{5,6)}. Auch Arsoniumsalze zeigen diese Reaktion⁷⁾. Kontrollexperimente haben ergeben, daß auch (CH₃)₃P=CH₂ mit NaNH₂ unter Methanentwicklung reagiert. Das Alkali-phosphinimid kann dann weiteres Phosphoniumsalz unter erneuter Methanabspaltung angreifen, wobei **1** entsteht (Gl. (1c)).



Die weitgehend heterogene Umsetzung läßt weitere Aussagen vorerst nicht zu.

II. Eigenschaften, Spektren und dynamisches Verhalten

1 ist eine hochreaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen gut kristallisiert. Es ist mit aprotischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar und liegt in benzolischer

²⁾ Vorläufige Mitteilung: *H. Schmidbaur und H. J. Füller*, *Angew. Chem.* **88**, 541 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 501 (1976).

³⁾ *R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger*, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).

⁴⁾ *H. Schmidbaur und G. Jonas*, *Chem. Ber.* **101**, 1271 (1968), und **100**, 1120 (1967).

⁵⁾ *S. C. Avancino, W. L. Jolly, M. S. Lazarus, W. B. Perry, R. R. Rietz und T. F. Schaaf*, *Inorg. Chem.* **14**, 1595 (1976).

⁶⁾ *R. Nast und K. Käß*, *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 75 (1967).

⁷⁾ *W. Richter, Y. Yamamoto und H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **110**, 1312 (1977).

Lösung monomer vor. Das *Infrarotspektrum* zeigt charakteristische Banden für P=C- und P=N-Strukturelemente.

Mit Wasser wird die Verbindung rasch zu NH₃ und Trimethylphosphinoxid hydrolysiert, mit Säuren entstehen Bis(trimethylphosphoranyliden)ammonium-Salze, die bisher nur schwer zugänglich waren⁴⁾.



Aus diesen Salzen wird mit NaNH₂ wieder **1** zurückgebildet. (Über Komplexverbindungen von **1** siehe in Lit.⁸⁾) Die NMR-spektroskopische Analyse von **1** zeigt, daß die vorgeschlagene Struktur zwar prinzipiell zutrifft, jedoch wird hierbei zusätzlich ein dynamisches Phänomen erkennbar, das eine detailliertere Betrachtung rechtfertigt.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur und darüber für Lösungen in Toluol scheinbar nur eine einzige Sorte von Wasserstoffatomen, obwohl eine Aufgliederung in zwei nichtäquivalente Sätze von Methylgruppen und eine Methylengruppe zu erwarten wäre. In gleicher Weise deutet das Hochtemperatur-¹³C-NMR-Spektrum sechs scheinbar äquivalente Kohlenstoffatome und das ³¹P-NMR-Spektrum zwei scheinbar gleichwertige Phosphoratome an. Erst beim Abkühlen auf ca. -80°C tritt die geforderte Aufspaltung zutage, die entsprechend dem Formelschema (4) nach erster Ordnung interpretierbar ist (Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von (CH₃)₃PNP(CH₃)₂CH₂ (**1**) in [D₈]Toluol bei variabler Temperatur (δ gegen TMS bzw. H₃PO₄ ext., *J* in Hz)

Kern Temperatur	¹ H		¹³ C-{ ¹ H} ^{a)}		³¹ P-{ ¹ H}	
	-60°C	+30°C	-60°C	+90°C	-60°C	+90°C
δ(CH ₃) ₃ P	1.19, d, 9H	} breites s bei	18.0, dd, 3C	} breites d bei	15.5, d	} breites s bei 18.0
δ(CH ₃) ₂ P	1.37, d, 6H		24.2, dd, 2C		21.1, d	
δCH ₂	0.10, d, 2H		10.8, dd, 1C		19.0	
² J(H ₉ P)/J(C ₃ P)	13.4	-	69.1	} ca. 75	-	-
² J(H ₆ P)/ ¹ J(C ₂ P)	13.0	-	72.8		-	-
² J(H ₂ P)/ ¹ J(CP)	6.5	-	89.7		-	-
³ J(C ₃ PNP)	-	-	2.9	} Nur Verbrei- terung	-	-
³ J(C ₂ PNP)	-	-	5.1		-	-
³ J(CPNP)	-	-	2.9		-	-
² J(PNP)	-	-	-		-	8.0

^{a)} Kanalbreite ± 2.9 Hz.

Die starke Temperaturabhängigkeit von NMR-Spektren ist bei Phosphor-Yliden eine bekannte Erscheinung. Sie beruht auf Protonenplatzwechselvorgängen, die vor allem bei protischer Katalyse außerordentlich rasch verlaufen können⁹⁻¹²⁾. Auch im

⁸⁾ H. Schmidbaur, H.-J. Füller, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3536 (1977).

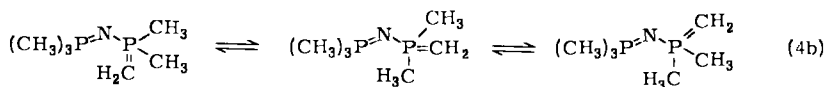
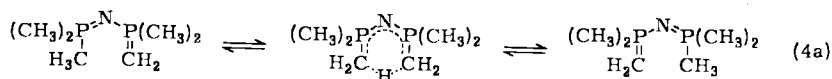
⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).

¹⁰⁾ H. J. Bestmann, H. G. Liberda und J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2963 (1968).

¹¹⁾ P. Crews, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2961 (1968).

¹²⁾ R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3929 (1970).

vorliegenden Fall muß daher ein derartiger Vorgang formuliert werden, für den vor allem die Prozesse (4a) und (4b) in Erwägung zu ziehen sind.



Es ist sofort offensichtlich, daß der zweite Vorgang (4b) zwar CH_3 - und CH_2 -Gruppen an ein und demselben P-Atom zu äquilibrieren vermag, daß aber nur der erste Vorgang (4a) zusätzlich dieses auch zwischen beiden PC_3 -Molekülteilen bewirken kann.

Der Protonenaustausch kann überdies prinzipiell auch noch intermolekular verlaufen und durch Spuren protischer Verunreinigungen (Feuchtigkeit!) katalysiert werden. Letzteres kann durch Zugabe von Spuren eines „Protonenfängers“ wie CaH_2 oder LiAlH_4 weitgehend zurückgedrängt werden. Die intermolekulare Alternative ist trotz vielfältiger experimenteller und theoretischer Untersuchungen jedoch nicht sicher auszuschließen⁹⁻¹⁴.

Bei **1** ist aber auffallend, daß es bei den NMR-Experimenten auch bei Gegenwart von Metallhydriden noch sehr tiefer Temperaturen bedurfte, um eine Signalaufspaltung herbeizuführen. Dies deutet eine besonders kleine Aktivierungsenergie des Platzwechsels an, der in der sehr günstigen räumlichen Anordnung von Protonendonor CH_3 und -acceptor CH_2 nach Gl. (4a) seine Ursache haben dürfte. Der Vorgang nach Gl. (4b) entspricht demgegenüber jenem im $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ -Prototyp⁹⁻¹².

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden **1** und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zusammen in Benzol gelöst und ein ^1H -NMR-Spektrum dieser Probe bei 25°C aufgenommen. $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zeigte unter diesen Bedingungen bereits zwei scharfe Dubletts, während für **1** noch ein einziges stark verbreitetes Signal zu registrieren war. Daraus können mehrere Schlüsse gezogen werden: 1. ein intermolekularer Protonenaustausch zwischen **1** und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ist vernachlässigbar langsam. 2. Weder die protischen Verunreinigungen noch inter- oder intramolekulare Austauschprozesse führen hier bei $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zu raschem Protonenplatzwechsel, so daß auch ein Vorgang nach Gl. (4b) nicht plausibel erscheint, zumal letzterer zur Äquilibrierung der beiden PC_3 -Gruppen in **1** nicht ausreicht (s. o.). 3. Der Prozeß nach Gl. (4a) ist schneller als der Protonenaustausch in einkernigen Phosphor-Yliden.

Der Übergangszustand in Gl. (4a) entspricht formal den Metallkomplexen des Doppelylids **1** und läßt zugleich dessen Ligandeneigenschaften erkennen, die hier und in der nachstehenden Arbeit beschrieben sind⁸). Er entspricht aber z. B. auch den Vorstellungen über so klassische Liganden wie Acetylaceton, über die viel umfangreiches Material vorliegt¹⁵).

¹³) H. Dreskamp und R. Bausch, persönl. Mitteil., Dissertation R. Bausch, Univ. Bochum 1975.

¹⁴) H. Schmidbaur in Adv. Organomet. Chem. (F. G. A. Stone und R. West, Herausg.), Vol. XIV, S. 205, Acad. Press, New York 1976.

¹⁵) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **83**, 239 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 225 (1971).

verschoben ist. Banden bei 530, 515 und 504 cm^{-1} sind den $\nu(\text{GaC}_4)$ -Schwingungen zuzuordnen.

Zwingende Information über die Strukturelemente liefern die *NMR-Spektren* (Tab. 2) und die Analogien zu der röntgenographisch gesicherten isosteren Verbindung, in der das Stickstoffatom durch die CH-Gruppierung ersetzt ist¹⁾.

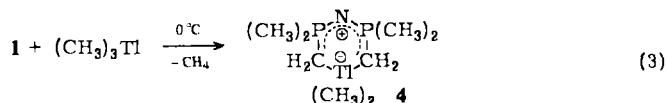
Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der Metall-[nitridobis(dimethylphosphonium-methylide)] **3–5** in Benzol bei 30°C gegen TMS bzw. H₃PO₄ ext. (*J* in Hz)

	3	4	5
$\delta\text{CH}_3\text{P}$, 12 H	0,98, „d“	0,92, „dd“	1,07, „d“
$\delta\text{CH}_2\text{P}$, 4 H	0,22, „d“	0,23, „dd“	-0,17, „d“
$\delta\text{CH}_3\text{M}$, 6 H	-0,19, s	0,47, d	—
² <i>J</i> (H ₃ CP), A ₆ XX'A ₆	12,0	11,4	11,5
² <i>J</i> (H ₂ CP), A ₄ XX'A ₄	12,4	9,0	11,3
² <i>J</i> (H ₃ CTI) ^{a)}	—	328,5	—
² <i>J</i> (H ₂ CTI)	—	127,5	—
⁴ <i>J</i> (H ₃ CPCTI)	—	3,0	—
$\delta\text{P}\{-^1\text{H}\}$	33,6, s	34,3, d	33,2, s
² <i>J</i> (PCTI) ^{a)}	—	233,6	—

^{a)} Die Auflösung in ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl war in keinem Falle möglich.

2. Reaktion mit Trimethylthallium

Im Gegensatz zu Trimethylgallium reagiert das Thalliumanaloge mit **1** schon bei 0°C unter Methanabspaltung, so daß ein **2** entsprechendes Primärprodukt hier nicht faßbar ist. Es sind nur hohe Ausbeuten des Thallium-Heterocyclus **4** zu isolieren.



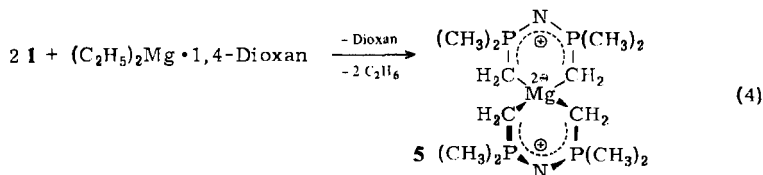
Die Eigenschaften des Produkts **4** gleichen weitgehend denen von **3**. Es ist jedoch bemerkenswert, daß auch die Thalliumverbindung beträchtliche Stabilität aufweist (Zers.-P. 116°C), obwohl der Heterocyclus eine ansonsten sehr labile Tetraalkylthallat-Gruppierung TlR_4^\ominus enthält¹⁾. Offenbar übt der PNP-Molekülteil einen erheblichen Einfluß auf die benachbarten Tl—C-Bindungen aus.

Die *NMR-Spektren* liefern einen reichhaltigen Datensatz, da auch die Wechselwirkungen mit den Tl-Kernen beobachtbar sind; die Tab. 2 enthält die zugehörigen Parameter (vgl. auch in Lit.^{1, 22)}.

3. Reaktion mit Diethylmagnesium

Während bei den Umsetzungen der Trialkyle von Ga und Tl mit dem Doppelylid **1** nur je eine Alkylgruppe als Alkan abgespalten wird, findet beim Magnesiumdialkyl der analoge Vorgang doppelt statt. So werden aus Diethylmagnesium mit zwei Äquivalenten **1** zwei mol Ethan unter Bildung des Doppelchelatkomplexes **5** abgespalten.

²²⁾ J. P. Mahler und D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1965, 637.



5 ist der erste niedermolekulare Ylidkomplex des Magnesiums²¹⁾. Es bildet bei Raumtemperatur extrem reaktive Kristalle, die i. Vak. destillierbar sind. Das *Massenspektrum* zeigt das Molekül-Ion als Ion größter Masse. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und Ether gut löslich. ¹H- und ³¹P-{¹H}-NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagene Molekülformel.

Die neuen mono- oder spirocyclischen Metallkomplexe sind als innere at-Komplexe zu klassifizieren, da den formal negativ geladenen Metallzentren eine positive Ladung im Liganden gegenübersteht.

Neben den hier beschriebenen Experimenten wurde qualitativ festgestellt, daß **1** auch mit Lithiumalkylen unter Alkanbildung reagiert, wobei Lithiumderivate **6** entstehen, die jedoch nicht in solvatfreier Form isoliert wurden.



Diese Produkte stehen damit für doppelte Umsetzungen, z. B. mit Metallhalogeniden, zur Verfügung.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* und – durch Chemikalien-spenden – von den Firmen *Hoechst AG* und *Bayer AG*. Herrn Univ. Doz. Dr. *F. H. Köhler* danken wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Dimethyl(methylen)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphoran (1): 69,0 g Tetramethylphosphoniumbromid (0,403 mol) werden zusammen mit 22,0 g Natriumamid (0,562 mol) in 750 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Man läßt unter Rühren 35 h bei 25°C reagieren. (Die Reaktion läuft mit dem Chlorid ohne erkennbare Unterschiede analog ab.) In dem entwickelten Gas kann gaschromatographisch neben NH₃ auch CH₄ nachgewiesen werden. Anschließend wird filtriert, der Niederschlag mit etwas THF gewaschen und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand ergibt bei der Vakuumdestillation 5,2 g Trimethyl(methylen)phosphoran (14%), Sdp. 51–53°C/30 Torr, und 22,4 g **1** (67%), Sdp. 148–150°C/30 Torr. Redestillation von **1** bei Sdp. 55–57°C/0,1 Torr ergibt ein reines Produkt, Schmp. 16°C. Schwach gelbe, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit. – IR (flüssig): 2975 m, 2910 m, 1420 m, 1362 sw, 1311 s, 1290 s, 1184 ss (νP=N), 994 s (νP=C), 958 s, 943 s, 922 s, 867 m, 748 s, 674 m, 617 sw, 395 cm⁻¹.

C₆H₁₇NP₂ (165,2) Ber. C 43,63 H 10,37 N 8,48

Gef. C 43,61 H 10,55 N 8,14 Molmasse 170 (kryoskop. in Benzol)

Bemerkung: Bei einigen Ansätzen wurde auf Kosten der Ausbeute von **1** mehr (CH₃)₃P=CH₂ erhalten. Es ist denkbar, daß verschiedene Qualitäten des eingesetzten NaNH₂ und des Lösungsmittels den Reaktionsverlauf erheblich beeinflussen können. Sollten unbefriedigende Ausbeuten

auftreten, so empfiehlt sich ein Wechsel der Ausgangsmaterialien. Extreme Reinheit der Ausgangsstoffe, des Solvens und des Schutzgases sind nach unseren Beobachtungen nicht entscheidend.

Bei der kontrollierten Hydrolyse von **1** in Benzol entstehen NH_3 und Trimethylphosphinoxid (IR- und NMR-Vergleich, Geruch, alkalische Reaktion).

Bis(trimethylphosphoranyliden)ammonium-bromid: Bei der vorsichtigen Vereinigung von ätherischen Lösungen von **1** und HBr bei -20°C entsteht sofort ein farbloser Niederschlag, der mit Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wird. Farblose Kristalle, kaum noch luftempfindlich, Schmp. $268-270^\circ\text{C}$. Das IR-Spektrum (Nujol) stimmt mit dem des bekannten Iodids⁴⁾ praktisch überein. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS ext.): CH_3 $\delta = 1.75$ (virtuelles Dublett, $N = 14$ Hz, $A_9XX'A_9$).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BrNP}_2$ (246.1) Ber. C 29.29 H 7.37 Gef. C 29.12 H 7.32

[[Dimethyl(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphonium-methylid]trimethylgallium (2): Zu 2.26 g Trimethylgallium-etherat (12.0 mmol) in 20 ml Ether wird bei 0°C eine ebenfalls auf 0°C gekühlten Lösung von 1.98 g **1** (12.0 mmol) in 10 ml Ether gegeben. Dabei tritt keine Gasentwicklung ein. Unter Rühren wird im Laufe von 2 h auf Raumtemp. gebracht, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol/Pentan (50:50) durch Abkühlen auf -78°C kristallisiert. Ausb. 3.05 g (91%). Farblose, wachsig Kristalle, stark luftempfindlich, Schmp. 27°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 25°C , TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ $\delta = 0.98$ [d, 9H, $J(\text{HCP}) = 13.1$ Hz]; $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ 1.34 [d, 6H, $J(\text{HCP}) = 13.9$ Hz]; CH_2 0.53 [d, 2H, $J(\text{HCP}) = 17.2$ Hz]; CH_3Ga -0.03 (s, 9H).

$\text{C}_9\text{H}_{26}\text{GaNP}_2$ (270.0) Ber. C 38.61 H 9.36 Gef. C 37.90 H 9.12

Beim Erhitzen von **2** über den Schmp. wird Methan abgespalten, ebenso beim Erhitzen benzoischer Lösungen (GLC).

Dimethylgallium-[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (3): 2.5 g **2** (8.93 mmol) werden in 10 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der gelbliche Rückstand wird bei $65^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert, wobei farblose Kristalle entstehen, Schmp. 70°C , Ausb. 2.28 g (97%).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{GaNP}_2$ (263.9) Ber. C 36.40 H 8.40 N 5.31 Gef. C 35.8 H 8.58 N 4.91
Molmasse $M^+ - 15 m/e = 248$ (^{69}Ga , MS)

Dimethylthallium-[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (4): 1.92 g Trimethylthallium (7.70 mmol) werden in 30 ml Ether bei 20°C mit 1.27 g **1** (7.70 mmol) umgesetzt. Es wird sofort Methangas entwickelt (GLC). Nach 24 h ist die Gasabspaltung beendet, und das Produkt kann nach Abziehen des Lösungsmittels aus Toluol/Pentan (50:50) kristallisiert werden. Ausb. 2.48 g (81%), farblose Kristalle, Schmp. 116°C (Zers.), kaum luftempfindlich.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{NP}_2\text{Tl}$ (398.6) Ber. C 24.11 H 5.56 Gef. C 23.8 H 5.18
Molmasse $M^+ - 15 m/e = 384$ (^{205}Tl , MS)

Magnesium-bis[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (5): Zur Lösung von 1.4 g **1** (8.50 mmol) in 10 ml Benzol wird bei 20°C eine 1,4-Dioxanlösung von 0.35 g Diethylmagnesium gegeben (4.25 mmol). Schon bei 20°C , schneller beim Erhitzen unter Rückfluß, tritt Ethanabspaltung ein, die nach 25 h beendet ist. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand destilliert, Sdp. $128-130^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. Ausb. 1.36 g (91%), Schmp. 71°C . Außerordentlich reaktive, zerfließliche Substanz, die zur C,H-Analyse nicht einwiegar war. Farblos, raucht stark an der Luft.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{MgN}_2\text{P}_4$ (352.6) Ber. Mg 6.89 Gef. Mg 7.01 und 6.92 Molmasse 352 (MS)