

Doppelylide, IV¹⁾**Synthese, Eigenschaften und eine Röntgenstrukturanalyse von Nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)-Komplexen einiger d⁸- und d¹⁰-Übergangsmetalle (Ni, Pt, Au, Zn, Cd)**

Hubert Schmidbaur*, Hans-Joachim Füller, Vera Bejenke, Albin Franck und Gottfried Huttner*

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

Eingegangen am 30. Dezember 1976

Das Ylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ reagiert mit den Trimethylphosphin-Komplexen von NiCl_2 und PtCl_2 unter Umylidierung zu $[(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ und den quadratisch-planar konfigurierten Chelat-Komplexen **1**, **2** dieser Metalle. In diesen neuartigen metallorganischen Verbindungen ist der Nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)-Ligand über zwei $\text{M}-\text{CH}_2-\sigma$ -Bindungen symmetrisch an das Metall gebunden. Analog entsteht aus dem gleichen Ylid und Dimethylgoldchlorid das Dimethylgold(III)-Chelat **3**. Die vermutlich tetraedrisch gebauten Komplexe von Zink und Cadmium bilden sich aus den Metallalkylen und dem Ylid unter Alkanentwicklung (**4**, **5**). Die Nickelverbindung **1** bildet aufgrund der Röntgenstrukturanalyse centrosymmetrische Moleküle, deren sechsgliedrige Ringsysteme über das Ni-Atom verknüpft sind. Nach den Bindungslängen und dem großen PNP-Valenzwinkel liegt ein delokalisiertes Elektronensystem analog dem des Acetylacetonats vor.

Double Ylides, IV¹⁾**Synthesis, Properties, and an X-Ray Structure Analysis of Nitridobis(dimethylphosphonium-methylide) Complexes of Some d⁸- and d¹⁰-Transition Metals (Ni, Pt, Au, Zn, Cd)**

The ylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ reacts with the trimethylphosphine complexes of NiCl_2 and PtCl_2 by transylidation to yield $[(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ and square planar chelate complexes of these metals (**1**, **2**). In these novel organometallic compounds the nitridobis(dimethyl phosphonium methylide) ligand is symmetrically attached to the metal through two $\text{M}-\text{CH}_2-\sigma$ -bonds. The dimethylgold(III) chelate **3** is formed from the same ylide and dimethylgold chloride. Zinc and cadmium complexes with a supposed tetrahedral configuration are obtained from the ylide and the metal alkyls (**4**, **5**). According to an X-ray diffraction analysis the nickel complex forms centrosymmetrical molecules, the two six-membered rings being tied together through the Ni atom. The bond lengths and the large bond angle PNP indicate a delocalized electronic system similar to that of acetylacetonate.

Hexamethylcarbodiphosphoran, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$, bildet nur in Sonderfällen Komplexe, in denen das zentrale Doppelylid-C-Atom als Donorzentrum fungiert²⁾.

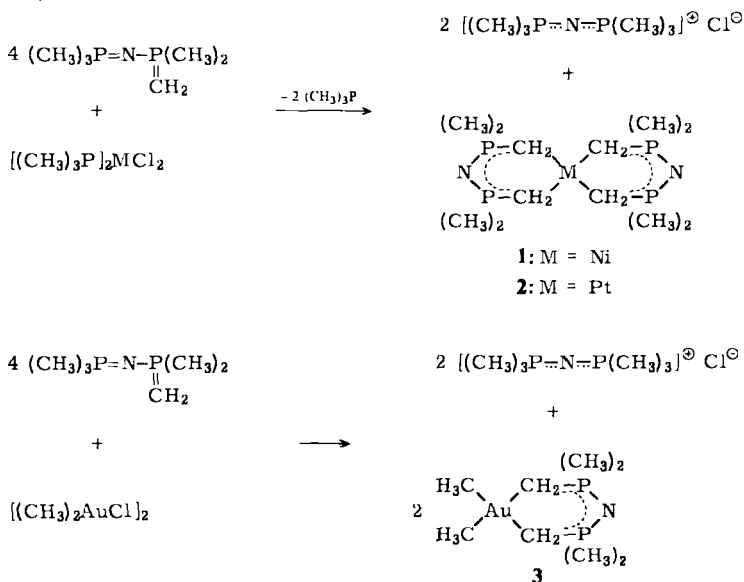
¹⁾ III. Mittel.: H. Schmidbaur und H.-J. Füller, Chem. Ber. 110, 3528 (1977), vorstehend.²⁾ H. Schmidbaur und O. Gasser, Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 502 (1976).

Viel häufiger wurden unter Verschiebung der Ylidfunktion in die peripheren Methyl-C-Atome Chelatkomplexe erhalten³⁾. Aus dem eng verwandten Dimethyl(methylen)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphoran^{1, 4)}, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$, sollten sogar ausschließlich analoge Chelatverbindungen entstehen, da die in diesem Ylid vorgegebene Iminogruppe ein vergleichsweise nur schwaches Donorzentrum darstellt⁵⁾. Nach einer Reihe von Komplexen mit Metallen aus den Hauptgruppen¹⁾ werden hier einige Übergangsmetallverbindungen mit diesem neuartigen Liganden vorgestellt. Das besonders gut kristallisierende Nickelderivat bot die Möglichkeit zur Röntgenbeugungsanalyse.

I. Komplexe der d⁸-Metalle Nickel, Platin und Gold

1. Synthese, Eigenschaften und Spektren

Zur Darstellung kann wie bei den analogen Methanidoverbindungen am besten von den löslichen Phosphinkomplexen der Metallhalogenide bzw. dem Methylmetallhalogenid (Au) ausgegangen werden. Im Sinne einer Umylidierungsreaktion werden hier unter Freisetzung des Phosphins und Abscheidung von Bis(trimethylphosphoranyliden)ammoniumchlorid direkt die gesuchten Chelatkomplexe **1–3** gebildet (Ausbeuten nahezu quantitativ).



1–3 bilden sublimierbare Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

In den *Massenspektren* werden die Molekül-Ionen mit hoher Intensität beobachtet. Größere Massen treten nicht auf, so daß eine weitere Aggregation der Komplexe unwahrscheinlich ist.

³⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977).

⁴⁾ H. Schmidbaur und H. J. Füller, *Angew. Chem.* **88**, 541 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 501 (1976), und Lit.¹⁾

⁵⁾ H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Acad. Press, New York 1972.

Übereinstimmend wird durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bewiesen, daß bei **1** und **2** bzw. **3** in Lösung nur hochsymmetrische Moleküle vorliegen, in denen die vier bzw. zwei $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2$ -Gruppen jeweils strukturäquivalent sind. Die Platinverbindung **2** zeigt in den ^1H -Spektren die Wechselwirkung dieser Kerne mit ^{195}Pt , wodurch die starke kovalente Bindung des Liganden an das Zentralatom besonders deutlich wird.

2. Strukturbestimmung von **1**

Die Messungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P 2_1) durchgeführt (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Aus den gesammelten Daten (ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$, $2\theta \leq 40^\circ$) wurden 723 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma$ zur Strukturlösung herangezogen (Strukturlösungsgerät Syntex-XTL, Schweratommethode). Die Verfeinerung (volle Matrix) führte zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.045$.

Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NiP}_4$, Molmasse = 386.9, monoklin, $a = 982(1)$ pm, $b = 1119(1)$ pm, $c = 902(1)$ pm, $\beta = 95.08(8)^\circ$, $V = 987(4) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $d_{\text{rönt}}$ = 1.301(6) gcm $^{-3}$, Raumgruppe P $2_1/c$.

Die Abb. zeigt eine Ansicht des Moleküls. Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die wichtigsten Abstände und Winkel, Tab. 3 einige der besten Molekülebenen, Winkel zwischen deren Normalen und die Abweichungen der Atome von der durch sie gelegten besten Ebene.

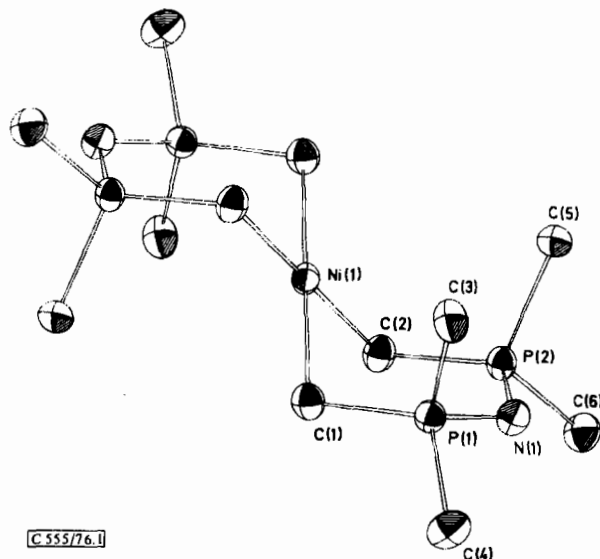


Abb. 1. Die Geometrie des Moleküls von **1**

Strukturbeschreibung

In dem diamagnetischen rotbraunen kristallinen Ni-Komplex **1** ist das Ni-Atom quadratisch planar koordiniert. Der planaren Anordnung von zwei symmetrischen zwei-zähligen Liganden um das Zentralmetall entspricht die kristallographische Inversions-Symmetrie des Moleküls mit dem Inversionszentrum im Schwermetall. Zusätzlich liegt eine idealisierte nicht kristallographisch bedingte Symmetrieebene vor, die durch die Atome

Tab. 1. Atomparameter^{a)} des Moleküls von I

a) Lageparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Ni(1)	0.0 (0)	0.0 (0)	0.0 (0)	C(2)	0.1149(8)	0.1489(7)	0.0274(8)
P(1)	0.1931(2)	-0.0387(2)	-0.2364(2)	C(3)	0.2035(9)	-0.1952(7)	-0.1971(10)
P(2)	0.2833(2)	0.1011(2)	0.0137(2)	C(4)	0.2384(9)	-0.0275(8)	-0.4289(9)
N(1)	0.3075(6)	0.0353(5)	-0.1392(6)	C(5)	0.3340(9)	0.0093(7)	0.1728(9)
C(1)	0.0248(8)	0.0043(7)	-0.2177(8)	C(6)	0.4005(8)	0.2219(7)	0.0306(9)

b) Anisotrope Temperaturparameter^{b)}

Atom	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Ni(1)	0.0058(2)	0.0081(2)	0.0108(2)	0.0 (0)	0.0006(0)	0.0 (0)
P(1)	0.0088(3)	0.0082(2)	0.0091(3)	-0.0002(2)	0.0003(2)	-0.0009(2)
P(2)	0.0079(3)	0.0079(2)	0.0102(3)	-0.0003(2)	0.0003(2)	-0.0015(2)
N(1)	0.0096(8)	0.0092(7)	0.0106(9)	-0.0009(5)	0.0013(7)	-0.0022(6)
C(1)	0.0101(10)	0.0087(8)	0.0119(11)	0.0 (0)	-0.0001(9)	-0.0015(8)
C(2)	0.0095(10)	0.0092(8)	0.0132(11)	0.0002(8)	0.0016(9)	-0.0018(8)
C(3)	0.0113(11)	0.0093(9)	0.0206(15)	0.0007(8)	-0.0006(10)	-0.0011(9)
C(4)	0.0164(15)	0.0127(10)	0.0112(12)	-0.0035(9)	0.0030(10)	-0.0033(8)
C(5)	0.0114(11)	0.0112(9)	0.0124(11)	0.0008(8)	0.0015(9)	0.0027(8)
C(6)	0.0122(11)	0.0093(8)	0.0154(13)	-0.0035(8)	-0.0006(10)	-0.0012(8)

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

b) Die Temperaturfaktoren sind durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$r = \exp[-h^2 u_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hkb_{12} + 2hb_{13} + 2klb_{23}]$$

C55767a1

Tab. 2. Die wichtigsten Abstände und Winkel^{a)} für I

a) Bindungsabstände in pm

Ni(1)–C(1)	200.1(7)	Ni(1)–C(2)	201.5(8)
C(1)–P(1)	174.4(8)	C(2)–P(2)	175.2(8)
P(1)–N(1)	159.4(6)	P(2)–N(1)	160.0(6)
P(1)–C(3)	178.8(8)	P(2)–C(5)	179.9(8)
P(1)–C(4)	179.9(8)	P(2)–C(6)	181.2(8)

b) Bindungswinkel in Grad

C(1)–Ni(1)–C(2)	89.1(3)	P(1)–N(1)–P(2)	124.2(4)
Ni(1)–C(1)–P(1)	106.7(4)	Ni(1)–C(2)–P(2)	105.1(4)
C(1)–P(1)–N(1)	115.6(3)	C(2)–P(2)–N(1)	114.5(3)
C(1)–P(1)–C(3)	106.8(4)	C(2)–P(2)–C(5)	108.3(4)
C(1)–P(1)–C(4)	112.8(4)	C(2)–P(2)–C(6)	113.2(4)
N(1)–P(1)–C(3)	112.0(4)	N(1)–P(2)–C(5)	111.9(4)
N(1)–P(1)–C(4)	105.2(4)	N(1)–P(2)–C(6)	105.3(3)
C(3)–P(1)–C(4)	103.9(4)	C(5)–P(2)–C(6)	103.0(4)

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Tab. 3. Molekülebenen von **1**
a) Abweichungen der Atome in pm von der durch sie gelegten besten Ebene

1	Ni(1) (–)	C(1) (–)	C(2) (–)	
2	C(1) (–1.74)	C(2) (1.73)	P(1) (1.73)	P(2) (–1.72)
3	P(1) (–)	N(1) (–)	P(2) (–)	
4	P(1) (–)	C(3) (–)	C(4) (–)	
5	P(2) (–)	C(5) (–)	C(6) (–)	

b) Winkel zwischen den Normalen in Grad

	1	2	3	4
2	67.5			
3	42.5	25.0		
4		92.7	72.5	
5		87.2	108.1	112.0

Ni, N(1) und N(1)_i^{*1} senkrecht auf die Molekülebene 2 (vgl. Tab. 3) verläuft. Tab. 2 enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel entsprechend dieser näherungsweise zusätzlichen Spiegelsymmetrie geordnet. Die einander entsprechenden Abstände und Winkel stimmen jeweils gut überein. Der Komplex kann als ein Spiro-System angesehen werden, in dem das zentrale Schwermetall als Spiroatom auftritt, das zwei sechsgliedrige Ringe verknüpft. Die Sechsringe zeigen Sesselkonformation. Die Koordination des Nickels ist nahezu ideal quadratisch-planar [C(1)–Ni–C(2)-Bindungswinkel: 89.1°]. Die Ni–C-Bindungsängen (Mittelwert: 200.8 pm) stimmen gut mit dem hypothetischen Ni–C(sp³)-Bindungsabstand von 201 pm⁶⁾ und mit den an anderen Nickel-alkyl-Komplexen beobachteten Abständen überein^{7, 8)}.

Die vierfache Koordination des Phosphors in **1** legt einen Vergleich mit der Geometrie von Phosphonium-Ionen nahe, der auch durch die kurzen P–C-Abstände gestützt wird (P–C(CH₂) = 174.8 pm, P–C(CH₃) = 179.9 pm), die den P–C-Abständen in Phosphonium-Ionen (175 bis 181 pm⁹⁾) entsprechen. Die beobachteten P–C-Abstände sind jedenfalls wesentlich kürzer als die P–C(sp³)-Bindungen in Phosphinen [z. B. P(CH₃)₃ d_{P–C} = 187 pm¹⁰⁾].

Der P–N–P-Winkel von 124.2° liegt deutlich unterhalb des Bereichs, der bisher für die offenkettige P–N–P-Gruppierung in [Ph₃P=N=PPh₃][⊕] beobachtet wurde (137–180°^{11–15)}), er stimmt dagegen gut mit den P–N–P-Winkeln in cyclischen

*1) Das Suffix *i* bezeichnet das durch Inversion aus dem angegebenen Atom entstehende Atom.

6) M. Churchill in Perspectives in Structural Chemistry, Vol. III, Herausgeber J. D. Dunitz und J. A. Ibers, Wiley, New York 1970.

7) O. S. Mills und E. F. Paulus, Chem. Commun. 1966, 738.

8) R. Countryman und B. R. Penfold, J. Chem. Soc. D 1971, 1598.

9) J. J. Daly in Lit.⁶⁾

10) H. D. Springall und L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. 60, 996 (1938).

11) L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 92, 7327 (1970).

12) G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. 108, 1373 (1975).

13) R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 7601 (1974).

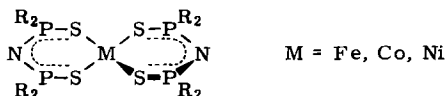
14) S. A. Goldfeld und K. N. Raymond, Inorg. Chem. 13, 770 (1974).

15) H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 5285 (1974).

Phosphazenen überein¹⁶⁾. In diesen dürfte ebenso wie in **1** der kleine Winkel am Stickstoff wesentlich zur Erniedrigung der Ringspannung beitragen.

Unabhängig vom Bindungswinkel am Stickstoff werden in allen vergleichbaren P–N–P-Gruppierungen P–N-Abstände in einem Bereich um 159 pm beobachtet^{11–18)}, dem sich auch der P–N-Abstand in **1** (Mittelwert: 159.7 pm) einfügt.

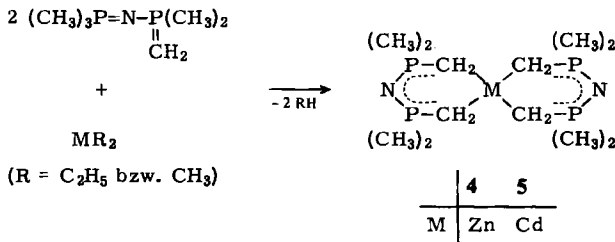
Entsprechend der Sesselkonformation des Chelatrings liegen die Atome C(1), C(2), P(1) und P(2) innerhalb von 2 pm in einer Ebene, mit der die Ebenen P(1), N(1), P(2) bzw. C(1), Ni(1), C(2) Winkel von 25 bzw. 67.5° bilden. Von ganz besonderem Interesse ist jedoch die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit jenen, die für analoge Nitridobis(thiophosphinate) erhalten worden sind. Dieses ursprünglich vor allem von *Schmidpeter* et al.¹⁹⁾ erschlossene Ligandensystem ergab mit zweiwertigen Metallen eine breite Palette von Komplexen, die von *Davison* et al.²⁰⁾ und *Churchill* et al.²¹⁾ eingehend untersucht worden sind. Die röntgenographische Überprüfung der Ni^{II}-, Co^{II}- und Fe^{II}-Verbindungen ergab dort überraschend, daß alle drei eine tetraedrische Umgebung des Metalls mit Schwefelatomen aufweisen:



Dieser Vergleich zeigt deshalb, daß der Doppelylid-Ligand bezüglich seiner Ligandenfeldstärke dem Nitridobis(thiophosphinat) überlegen ist, da er am Ni^{II}-Zentrum die erwartete planare Geometrie erzwingt²²⁾.

II. Komplexe der d¹⁰-Metalle Zink und Cadmium

Zink- und Cadmiumalkyle ergeben mit (CH₃)₃P=N–P(CH₃)₂=CH₂ unter Alkanentwicklung direkt die 1:2-Komplexe **4**, **5** mit dem CPNPC-Chelatliganden.



¹⁶⁾ P. L. Markila und J. Trotter, *Can. J. Chem.* **52**, 2197 (1974).

¹⁷⁾ M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 257 (1968).

¹⁸⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1974.

¹⁹⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 106 (1966); A. Schmidpeter und J. Ebeling, *Chem. Ber.* **101**, 815 (1968).

²⁰⁾ A. Davison und E. Switkes, *Inorg. Chem.* **10**, 837 (1971).

²¹⁾ M. R. Churchill, J. Cooke, J. P. Fennessey und J. Wormald, *Inorg. Chem.* **12**, 1031 (1973); M. R. Churchill und J. Wormald, ebenda **10**, 1778 (1971).

²²⁾ Inzwischen ist auch die Kristallstruktur der Goldverbindung **3** fertiggestellt worden. Ihre Ergebnisse werden zusammen mit denen der analogen Methanidverbindung an anderer Stelle mitgeteilt (C. Krüger, J. C. Sekutowski, O. Gasser, H. J. Füller und H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.*, im Druck).

Die Charakterisierung der Produkte **4** und **5** erfolgte wie bei **1**–**3** über ihre analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. Experimentaltteil und Tab. 4).

Tab. 4. NMR-Daten der Komplexe **1**–**5**

		1	2	3	4	5
¹ H ^{a)}	δ CH ₃ P	0.93	1.58	1.02	0.81	1.00
	<i>J</i> (HCP)	11.5	11.4	12.0	11.3	11.6
	<i>J</i> (HCPCM)	–	4.5	–	–	–
	δ CH ₂ P	–0.70	0.58	0.84	–0.19	–0.02
	<i>J</i> (HCP)	11.0	9.8	9.0	10.5	9.6
	<i>J</i> (HCM)	–	35.3	–	–	34.9
³¹ P ^{a)}	δ CH ₃ M	–	–	1.03	–	–
	δ P	35.0	27.9	34.2	33.86	32.5
	<i>J</i> (PCM)	–	65.6	–	–	54.4
¹³ C ^{b)}	δ CH ₃ P	22.0	–	–	–	23.2
	<i>J</i> (PC)	66.0	–	–	–	73.2
	δ CH ₂ P	12.6	–	–	–	7.1
	<i>J</i> (PC)	34.2	–	–	–	48.8
	<i>J</i> (CM)	–	–	–	–	271.0

^{a)} In Benzol, 35°C, ext. TMS bzw. H₃PO₄. *J*-Werte in Hz. – Als „*J*(HCP)-Wert“ ist vereinfachend $N = |J(\text{HCP}) + J(\text{HCPCP})|$ für die vorliegenden (A_nX)₂-Spinsysteme angegeben (n = 2, 3). M = ¹⁹⁵Pt, ¹¹³Cd.

^{b)} {¹H} in [D₆]Benzol bei 37°C. δ rel. C₆D₆, umgerechnet auf TMS. – Bei δ CH₃ und δ CH₂ liegen AXX'-Systeme vor. Für *J*(PC) ist der Abstand der intensivsten äußeren Linien angegeben.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*, von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und – durch Chemikalienspenden – von der Firma *Hoechst AG*, Werk Knapsack. Herrn Doz. Dr. F. H. Köhler danken wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Nickel-bis[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (**1**): 0.76 g Bis(trimethylphosphin)nickel-dichlorid (2.61 mmol) werden in 30 ml Benzol suspendiert und 1.73 g Dimethyl(methylen)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphoran (10 mmol) zugesetzt. Nach 5 h Rühren wird vom abgeschiedenen Bis(trimethylphosphoranyliden)ammoniumchlorid filtriert, mit wenig Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. vom freigesetzten Trimethylphosphin und vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende gelbe Rückstand kann aus Toluol/*n*-Pentan (50:50) kristallisiert oder bei 105°C/10^{–4} Torr sublimiert werden. Ausb. 0.95 g (94%). Gelbe Kristalle, Schmp. 230°C (unter teilweiser Zersetzung, DC).

C₁₂H₃₂N₂NiP₄ (387.0) Ber. C 37.24 H 8.33
Gef. C 36.80 H 8.31 Molmasse 386 (MS; ⁵⁸Ni)

Platin-bis[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (**2**): Auf gleiche Weise werden aus 1.20 g [(CH₃)₃P]₂PtCl₂ (2.88 mmol) und 1.90 g (CH₃)₃PNP(CH₃)₂CH₂ (11.5 mmol) 1.45 g **2** erhalten (91%). Farblose Kristalle, Subl.-Temp. 120°C/10^{–4} Torr, Schmp. 233°C (Zers., DC).

C₁₂H₃₂N₂P₄Pt (523.4) Ber. C 27.53 H 6.16
Gef. C 27.42 H 6.14 Molmasse 522 (MS, ¹⁹⁵Pt)

Dimethylgold(III)-[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (3): Wie für 1 und 2 beschrieben, werden aus 240 mg Dimethylgold(III)-chlorid (0.46 mmol) und 320 mg des Ylids in 10 ml Benzol 310 mg farblores, kristallines Produkt erhalten (87%). Subl.-Temp. $100^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr, Schmp. 155°C , Zers.-Temp. 268°C (Goldspiegel; DC).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{AuNP}_2$ (391.1) Ber. C 24.56 H 5.66 Au 50.35

Gef. C 24.65 H 5.65 Au 49.75 Molmasse 391 (MS)

Die Nebenprodukte aller drei Synthesen wurden IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Ausbeute an $[(\text{CH}_3)_3\text{PNP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ war jeweils praktisch quantitativ.

Zink-bis[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (4): 0.615 g Diethylzink (5.0 mmol) in 20 ml Benzol werden mit 1.65 g des Ylids (10.0 mmol) versetzt. Die klare Reaktionslösung wird bei 20°C bis zum Nachlassen der Gasentwicklung gerührt (ca. 12 h) und dann i. Vak. vom Solvens befreit. Das abgespaltene Gas erweist sich durch GLC-Vergleich als Ethan. Das Rohprodukt wird destilliert, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. $75-77^{\circ}\text{C}$. Ausb. 2.08 g (98%), farblose, weiche Kristalle, löslich in aprotischen organischen Lösungsmitteln, empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{P}_4\text{Zn}$ (393.7) Ber. C 36.61 H 8.19 Gef. C 36.33 H 8.27

Cadmium-bis[nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)] (5): Wie für 4 beschrieben, entstehen aus 1.0 g Dimethylcadmium (7.0 mmol) und 2.3 g des Ylids (14.0 mmol) in 20 ml Benzol 3.1 g 5 (88%). Nebenprodukt ist Methan (GLC). Sdp. $120^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. $86-88^{\circ}\text{C}$. Eigenschaften wie 4, leicht gelblich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{CdN}_2\text{P}_4$ (440.7) Ber. C 32.71 H 7.32 Gef. C 32.52 H 7.32

[555/76]