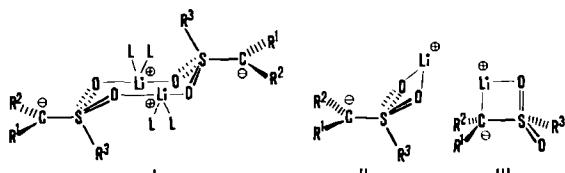


Ein monomeres Kaliumsalz von Bis(trimethylsilyl)methyl(phenyl)sulfon und die Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ Si-stabilisierter „Carbanionen“**

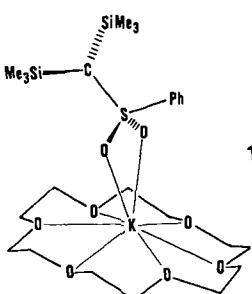
Von Hans-Joachim Gais*, Jürgen Vollhardt und Carl Krüger
Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Wichtige Einblicke in die Natur der Stabilisierung eines Carbanions durch eine Sulfonylgruppe lieferten Kristallstrukturanalysen dimerer Lithiumsalze des Typs I^[1]. Die Struktur ihrer asymmetrischen α -Sulfonylcarbanionen ($R^1 \neq R^2$) ist im wesentlichen so, wie man sie z. B. in Dimethylsulfoxidlösung postuliert^[2] und in Gasphase berechnet hat^[3a,b]. Coulomb-Wechselwirkungen und negative anionische Hyperkonjugation ($n_C - \sigma_{SR^1}^*$)^[3c] scheinen demnach die dominierenden Mechanismen der Ladungsstabilisierung zu sein.



Alkalimetallsalze von Sulfonen sind jedoch in verdünnter Tetrahydrofuranlösung (10^{-3} M) keine *dimeren*, sondern *monomere* Kontakt-Ionenpaare^[4]. Ab-initio-Berechnungen von (Lithiomethyl)methylsulfon ergaben zwei Monomere (Typ II und III), von denen II deutliche Parallelen zu I aufweist, III jedoch völlig verschieden ist^[3b]. Welche Struktur haben nun monomere Kontakt-Ionenpaare metallierter Sulfone, und wie aussagekräftig sind berechnete Strukturen^[5]? Hinweise dazu erhofften wir uns in erster Linie von der noch fehlenden Struktur einer derartigen monomeren Spezies im Kristall. Wir berichten hier über die Kristallstrukturanalyse von monomerem Kaliobis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon-[18]Krone-6 1 und erstmals über die Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ in „ α -Silylcarbanionen“.

Das Kaliumsalz 1 wurde durch Metallierung von (Bis(trimethylsilyl)methyl)phenylsulfon mit Kalium-bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon-[18]Krone-6 hergestellt.



[*] Prof. Dr. H.-J. Gais, Dipl.-Ing. J. Vollhardt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. H. Fritz, Dr. S. Braun, Dr. J. Buddrus und Dr. H. Hunkler danken wir für NMR-Spektren, Dipl.-Ing. I. Erdelmeier für das Lithiosulfoximin, Dr. R. Schwesinger und Dipl.-Chem. H. Schlemper für die Phosphazene-Base sowie Prof. Dr. G. Boche und Prof. Dr. F. G. Bordwell für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

methylsilyl)amid in Diethylether in Gegenwart äquimolarer Mengen [18]Krone-6 erhalten. Diesen Chelatliganden wählten wir zur Unterdrückung der Dimerisierung, und mit Kalium anstelle von Lithium sollte der mögliche strukturelle Einfluß des Gegenions ausgelotet werden.

Laut Kristallstrukturanalyse^[6] ist 1 ein Monomer des Typs II, d. h. das Kalium-Ion ist nur an die Sulfonyl-O-Atome des Anions gebunden (Abb. 1). Sechs weitere Koordinationsstellen des Kalium-Ions werden von den O-Atomen des Kronenethers besetzt. Das anionische Atom C1, das sich außerhalb der Koordinationssphäre des Kalium-Ions befindet, ist nahezu planar koordiniert.

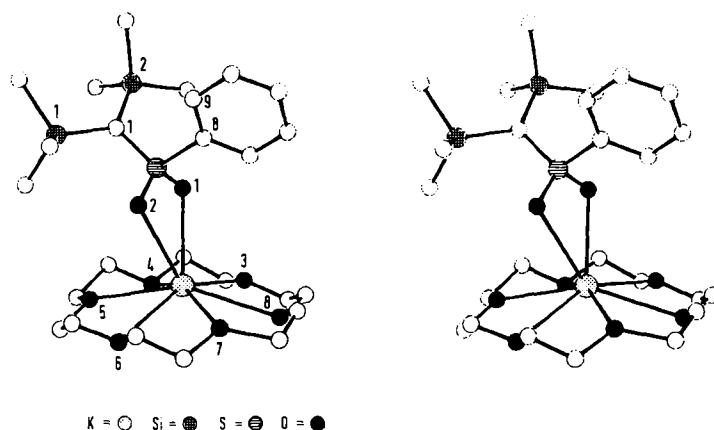


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 1 im Kristall (H-Atome nicht abgebildet). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: C1-S 1.648(4), S-O1 1.473(3), S-O2 1.458(3), S-C8 1.802(4), C1-Si1 1.826(4), C1-Si2 1.875(7), K-O1 2.787(3), K-O2 2.880(3), K-O3-K-08 2.774(4)-2.911(5); O1-K-O2 50.7(1), O1-S-O2 112.0(2), C8-S-C1 109.6(2), Si1-C1-Si2 124.0(2), Si1-C1-S 117.0(2), Si2-C1-S 118.7(2); C8-S-C1-Si1 -116.0, C8-S-C1-Si2 69.6, C1-S-C8-C9 34.3, O1-S-C1-Si2 -45.0, O2-S-C1-Si1 -1.0.

Das Anion hat eine Konformation, in der das freie Elektronenpaar von C1 *gauche* zu beiden Sulfonyl-O-Atomen steht; es ist jedoch ca. 23° aus der für eine $n_C - \sigma_{SR^1}^*$ -Wechselwirkung idealen Lage^[1d] herausgedreht. Ähnliches findet man auch beim dimeren 1,0-Dilithio(bis(trimethylsilyl)methyl)phenylsulfon 10^[7] (Tabelle 1), das noch das charakteristische Strukturelement von I aufweist^[7a]. Die Länge der C1-S-Bindung ging von 1.747 \AA in (Bis(trimethylsilyl)methyl)phenylsulfon^[7a] um 0.1 \AA auf 1.648 \AA in 1 zurück, während die S-O-Bindungen nur wenig länger wurden. *Grundsätzliche Unterschiede in den Strukturen der α -Sulfonylcarbanionen von 1, I, II und dimerem 10 bestehen nicht.*

Als wertvolle Sonde für die Struktur von „Carbanionen“ und Yliden in Lösung erwiesen sich die $^1J(^{13}C, ^{1}H)$ -Werte^[8]: sp²-Hybridisierung des anionischen C-Atoms korreliert mit einem positiven und sp³-Hybridisierung mit einem negativen $\Delta^1J(C,H)$ -Wert relativ zur protonierten Vorstufe^[9]. Für die Kopplungskonstante $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ ^[10] bei den synthetisch wichtigen und strukturell interessanten „ α -Silylcarbanionen“^[11], z. B. 1, und α -Silylyliden^[12] könnte ähnliches gelten. Darüber hinaus könnte sie Informationen zur C^a-Si-Bindung liefern.

Trimethylsilylmethylolithium 2, das im Kristall C-Li-Bindungen aufweist und am anionischen C-Atom sp³-hybridisiert ist^[13], zeichnet sich durch eine lösungsmittelabhängige Abnahme von $^1J(C, Si)$ und $^1J(C, H)$ aus. Hingegen nimmt $^1J(C, Si)$ für die untersuchten Si- und S-stabilisierte

Tabelle 1. $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ - und $^1J(^{13}C, ^1H)$ -Werte von „ α -Silylcarbanionen“ sowie deren Abweichung von den entsprechenden Werten der protonierten Verbindungen [a].

Verbindung	$\Delta^1J(C,Si)$	$^1J(C,Si)$	$\Delta^1J(C,H)$	$^1J(C,H)$	Experimentelle Bedingungen [b]
[Me ₃ SiCH ₂]Li 2	- 2.8	47.9	- 17.1	101.1	[D ₆]THF/27/3.00 [c] C ₆ D ₆ /37/1.60 [d]
2	- 14.0	36.3	- 23.8	94.6	[D ₆]THF/37/1.00 [c]
[Me ₃ SiCHSC ₂ H, SiMe ₃]Li 3	+ 21.4	70.0	- 5.6	122.7	[D ₆]THF/27/0.50 [e]
[Me ₃ SiCHSPh]Li 4	+ 25.5	71.4	- 4.7	126.4	[D ₆]THF/27/0.70 [d]
[Me ₃ SiCHSOPh]Li 5	+ 42.5	86.0	+ 15.5	143.4	[D ₆]THF/27/0.35 [e]
[Me ₃ SiCHSO ₂ Ph]Li 6a	+ 41.2	79.9	+ 17.9	144.8	[D ₆]THF/27/0.35 [e]
6a	+ 42.6	81.3	+ 18.7	144.0	[D ₆]DMSO/22/1.00 [d]
[Ph ₃ SiCHSO ₂ Ph]Li 6b	+ 47.3	90.1	+ 19.8	146.4	[D ₆]THF/22/0.20 [d]
[Ph ₃ SiCHSO ₂ Ph]X 6c [f]	+ 52.3	95.1	+ 20.2	146.0	[D ₆]THF/33/0.20 [c]
[Me ₃ SiCHSO ₂ Ph]X 6d [f]	+ 47.1	86.0	+ 18.7	144.0	[D ₆]THF/33/0.20 [c]
[Me ₃ SiC(CH=CH ₂)SO ₂ Ph]Li 7	+ 42.0	79.0	-	-	[D ₆]THF/22/0.50 [d]
[{(Me ₃ Si) ₂ CSO ₂ Ph}]Li 8	+ 30.0	64.1	-	-	[D ₆]THF/37/0.20 [c]
8 · 2 Et ₂ O	+ 25.0	59.0	-	-	C ₆ D ₆ /CD ₃ /79/0.20 [c]
[(Me ₃ Si) ₂ CSO ₂ Ph]K · Y 1 [g]	+ 33.4	67.5	-	-	[D ₆]THF/37/0.30 [c]
[(Me ₃ Si) ₂ CSO(NTs)Ph]Li 9	+ 29.4	61.5	-	-	[D ₆]THF/24/0.30 [d]
[(Me ₃ Si) ₂ CSO ₂ C ₆ H ₅ Li] 10	+ 29.2	63.3	-	-	[D ₆]THF/37/0.20 [c]
[Me ₃ SiCSO ₂ Ph]Li 11	- 22.2	57.0	-	-	[D ₆]THF/50/0.30 [e]

[a] J und ΔJ in Hz; Vorzeichen von J nicht bestimmt. [b] Lösungsmittel/Temperatur [°C]/Konzentration [mol L⁻¹]. [c] 20 MHz. [d] 100 MHz. [e] 75 MHz. [f] X = [(Me₃N)₂P=N]P=NH/Bu¹⁰. [g] Y = [18]Krone-6.

ten „Monocarbanionen“ im Vergleich zur protonierten Vorstufe zu (Tabelle 1). Für die lithiierten Thioether **3** und **4**^[14a] ist $\Delta^1J(C,Si)$ kleiner als für die SO-stabilisierten Spezies **5**, **6a-d** und **7**. Darüber hinaus fällt die Abnahme von $^1J(C,H)$ bei **3** und **4** wesentlich geringer aus als z. B. bei Lithiomethylphenylsulfid, dessen anionisches C-Atom sp³-hybridisiert ist und eine C-Li-Bindung aufweist^[8b, 15]. Im Falle von ⁶Li/¹³C-markiertem **4** wurde bis -100°C in THF keine C,Li-Kopplung beobachtet; die Existenz von C–Li-Bindungen lässt sich jedoch wegen der Möglichkeit des schnellen Austausches auch bei tiefen Temperaturen nicht sicher ausschließen. Ob in **3** und **4** die Umgebung des anionischen C-Atoms teilweise eingebettet ist, kann erst eine Kristallstrukturanalyse zeigen. Im Gegensatz dazu sind die SO-stabilisierten Lithiumsalze **5**^[14b], **6a**^[1c, 16], **6b** und **7** sowie die Phosphazenumsalze **6c** und **6d** durch eine starke Zunahme *beider* Kopplungskonstanten charakterisiert: C1 von **6a** ist im Kristall nahezu planar koordiniert^[1c], bei **5**, **6b-d** und **7** ist dies anzunehmen. Die Δ^1J -Werte sind für **6a** in THF und in Dimethylsulfoxid fast identisch, und es wurde für ⁶Li/¹³C-markiertes **6a** bis -100°C in THF keine C,Li-Kopplung gefunden; C-Li-Bindungen bei Lithiumsalzen von Sulfoxiden^[17a,b] und Sulfonen^[11] konnten anders als bei denen von Sulfoximinen^[17c,d] bisher nicht nachgewiesen werden^[21]. Interessanterweise nehmen bei den Phosphazenumsalzen **6c** und **6d**, die durch quantitative Deprotonierung von (Triphenylsilyl)- bzw. (Trimethylsilyl)methylphenylsulfon mit der Phosphazene-Base [(Me₃N)₃P=N]P=NtBu^[18] hergestellt wurden, $^1J(C,Si)$ und $^1J(C,H)$ noch etwas stärker zu als bei den Lithiumsalzen **6a** und **6b**.

Daß die Silylgruppe in **6a** und höchstwahrscheinlich auch in den anderen „ α -Silylcarbanionen“ stark stabilisierend wirkt, zeigt die um 7.7 pK_A-Einheiten größere Acidität von (Triphenylsilyl)methylphenylsulfon verglichen mit der von Methylphenylsulfon^[2, 19]. Für die doppelt Me₃Si-substituierten Kalium- und Lithiumsalze **1** bzw. **8**, das Lithiosulfoximin **9** und das 1,0-Dilithiosulfon **10** findet man ebenfalls eine Zunahme von $^1J(C,Si)$; im Kristall ist C1 von **1** und **10** fast planar koordiniert. sp²-Umhybridisierung allein kann allerdings nicht der Grund für die hohen positiven $\Delta^1J(C,Si)$ -Werte der Si/S-stabilisierten „Carbanionen“ sein, wie die kleineren Δ^1J -Werte von +15.0 Hz (*E*)/+16.9 Hz (*Z*) für Me₃SiC(=CHPh)SO₂Ph relativ zu Me₃SiCH(CH₂Ph)SO₂Ph zeigen. Die Lithierung

des Monolithiumsalzes **6a** zum 1,1-Dilithiumsalz **11** schließlich ist von einer Abnahme von $^1J(C,Si)$ begleitet; an jedes dianionische C-Atom von **11** sind im Kristall *und* in Lösung mindestens zwei Lithium-Ionen gebunden^[20].

Eingegangen am 25. März 1988 [Z 2677]

- [1] a) G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573; b) H.-J. Gais, H. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 97 (1985) 865 bzw. 24 (1985) 859; c) *ibid.* (1986) 916 bzw. 25 (1986) 939; d) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1259; e) G. Boche (Marburg), persönliche Mitteilung.
- [2] F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884, zit. Lit.
- [3] a) S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 19 (1985) 133; b) D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397; c) D. A. Dixon, T. Fukunaga, B. E. Smart, *ibid.* 108 (1986) 4027, zit. Lit.
- [4] M. J. Kaufman, S. Gronert, D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 602.
- [5] Zur diesbezüglichen unergiebigen Struktur von KC(SO₂R)₃ siehe J. S. Grossert, J. Hoyle, T. S. Cameron, S. P. Roe, B. V. Vincent, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1407.
- [6] Kristallstrukturanalyse von 1 · ½ Et₂O: $P\bar{I}$, $a = 11.557(2)$, $b = 11.847(3)$, $c = 14.284(1)$ Å, $\alpha = 79.29(1)$, $\beta = 83.80(1)$, $\gamma = 70.68(2)$ °, Raumtemperatur, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.18$ g cm⁻³, $\mu(Mo_K) = 3.04$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-Diffraktometer: 8203 gemessene Reflexe, davon 5556 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): $R = 0.072$, $R_w = 0.095$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 410 Parameter. Ethermolekül fehlgeordnet am Inversionszentrum. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52970, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1184; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1529.
- [8] a) G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; b) D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1083, zit. Lit.; c) S. O. Grim, *Methods Stereochem. Anal.* 8 (1987) 645, zit. Lit.
- [9] $^1J(^{13}C, ^{31}P)$ in Lithiophosphonaten und Phosphorylidien zeigt eine ähnliche Hybridisierungsabhängigkeit wie $^1J(C,H)$: T. Bottin-Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.-J. Pouet, J. Seydel-Penne, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1270; [8c].
- [10] M. D. Beer, R. Grinner, *J. Magn. Reson.* 31 (1978) 187.
- [11] a) E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981; b) E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron* 44 (1988) 281; c) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Hok, N. G. Rodan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467, zit. Lit.
- [12] H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf, F. H. Köhler, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2649.
- [13] B. Teclu, A. F. M. Maqsudur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 317 (1986) 267.

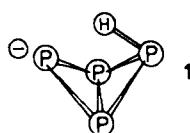
- [14] a) F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 939; b) F. A. Carey, O. Hernandez, *ibid.* 38 (1973) 2670.
[15] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224.
[16] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 696.
[17] a) G. Boche, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1011; b) H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, unveröffentlicht; c) H.-J. Gais, I. Erdelmeier, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 938; d) H.-J. Gais, U. Dingderissen, C. Krüger, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3775.
[18] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1167.
[19] F. G. Bordwell (Evanston, IL, USA), persönliche Mitteilung.
[20] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 978.
[21] Anmerkung bei der Korrektur (6. Juni 1988): W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 486, fanden bei 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan (2/3) eine C^a-Li-Bindung.

Alkalimetall-hydrogentetraphosphide, M¹HP₄ – die ersten Salze des Bicyclo[1.1.0]tetraphosphans**

Von Marianne Baudler*, Christoph Adamek, Sylvia Opiela, Herbert Budzikiewicz und Dimitrios Ouzounis

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Das einfachste bicyclische Phosphan, Tetraphosphoran(2) P₄H₂, wurde schon vor einiger Zeit bei der massenspektroskopischen Untersuchung von Phosphangemischen identifiziert^[1,2]. Als Derivate dieses Phosphorwasserstoffs waren bislang nur die drei kovalenten Verbindungen P₄[N(SiMe₃)₂]^[3], P₄(2,4,6-tBu₃C₆H₂)₂^[4] und P₄(C₅Me₅)₂^[5] sowie der Komplex [(η⁵-C₅Me₅)₂ZrP₄]^[6] bekannt. Wir haben nun die ersten Salze mit dem HP₄[⊖]-Ion 1 gefunden, über deren Bildung und strukturelle Charakterisierung im folgenden berichtet wird.



Bei der Reduktion von weißem Phosphor sollten zunächst ein oder zwei Elektronen auf ein P₄-Molekül übertragen werden. Dabei entsteht ein Radikal anion bzw. ein Dianion, die sofort mit weiteren P₄-Molekülen zu P-reichen Polyphosphid-Ionen wie P₇^{2⊖}, P₁₉^{2⊖}, P₂₆^{2⊖}, P₂₁^{2⊖} oder P₁₆^{2⊖} reagieren^[7]. Unter geeigneten Bedingungen ist es jedoch möglich, diese Folgereaktionen zurückzudrängen und 1 zu fassen.

Als besonders günstig für die Gewinnung von Alkalimetall-hydrogentetraphosphiden hat sich die Reaktion von weißem Phosphor mit Naphthalinnatrium/kalium-Lösung in 1,2-Dimethoxyethan (DME) herausgestellt. Durch fraktionierende Extraktion des gebildeten Polyphosphid-Ge-

misches mit dem gleichen Solvens und Abtrennung phosphorreicherer Verbindungen durch Tieftemperatur-Kristallisation ist eine rot-orange Lösung von (Na/K)HP₄ erhältlich, die nur noch etwas Phosphor und eventuell Naphthalin enthält^[8]. Sie kann bei -78°C etwa 24 h unzersetzt aufbewahrt werden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur findet Umwandlung in P-reichere Phosphide, vor allem M₂P₁₆ sowie auch etwas M¹P₅^[9], statt. Beständiger (Na/K)HP₄-Lösungen, die bei -78°C etwa 70 h, bei Raumtemperatur 1 h haltbar sind, können durch Entfernen von DME bei 0°C und Aufnehmen in kaltem Dimethylformamid (DMF) hergestellt werden. Ihre Zusammensetzung ist durch Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrometrie^[10] belegt. Neben den für DMF charakteristischen Ionen (*m/z* 74, [DMF + H][⊕]; 73, DMF[⊕] und 58, [DMF - CH₃][⊕]) sowie weiteren Ionen (*m/z* 125, [P₄ + H][⊕] und 129, [C₁₀H₈ + H][⊕], siehe oben) beobachtet man als intensive Spezies NaHP₄ (*m/z* 148), [NaHP₄ + DMF + H][⊕] (*m/z* 222) und mit geringerer Intensität [NaHP₄ + 2 DMF + H][⊕] (*m/z* 295). Im Negativ-Ionen-FAB-Spektrum ist kein HP₄[⊖] nachweisbar. Dies spricht dafür, daß unter den Meßbedingungen NaHP₄ als festes Ionenpaar vorliegt, da anderenfalls eine Desorption der freien Ionen durch den FAB-Strahl erfolgen sollte.

LiHP₄ entsteht bei der analogen Reaktion von weißem Phosphor mit Naphthalinnatrium-Lösung^[8]. Außerdem wird es bei Zugabe von Phosphor zu Lithiumdihydrogenphosphid (Verhältnis P₄:LiPH₂ ≈ 3:2) in THF und DMF-Zusatz zu den löslichen Reaktionsprodukten gebildet.

Tabelle 1. ³¹P- und ¹H-NMR-Daten [a] von (Na/K)HP₄ (in 1,2-Dimethoxyethan, -20°C) [b].

	<i>δ</i>	<i>J</i> (PP)	<i>J</i> (PH)
³¹ P	+ 71.3 (P _A)	- 194.4 (P _A P _N)	
	- 329.5 (P _M)	- 244.2 (P _M P _N)	
	- 355.1 (P _N)	+ 12.5 (P _A P _M)	
¹ H	- 4.54 (H _X)	+ 129.2 (P _M H _X)	+ 129.2 (P _M H _X)
		+ 3.2 (P _N H _X)	+ 3.2 (P _N H _X)
		+ 16.5 (P _A H _X)	+ 16.5 (P _A H _X)

[a] *J* [Hz]. [b] RMS-Wert der Spektrenberechnung: 0.6; von 64 berechneten Übergängen 48 zugeordnet.

Die Alkalimetall-hydrogentetraphosphide sind im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils durch eine Tieffeld-Signalgruppe und zwei Hochfeld-Signalgruppen (Intensitätsverhältnis 1:1:2) charakterisiert. Für LiHP₄ beobachtet man ein Singulett im ⁷Li-NMR-Spektrum^[11]. Konstitutionsbeweisend für 1 ist die vollständige Analyse des ³¹P-NMR-Spektrums der (Na/K)HP₄-Lösung (Tabelle 1); das Wasserstoffatom an P_M läßt sich auch direkt im ¹H-NMR-Spektrum nachweisen^[11]. Wie die Signallagen von P_M und P_N sowie die Kopplungskonstanten ¹J(PP) zeigen, weist 1 ein Tetraphosphabicyclobutan-Gerüst auf. Während die Brückenkopfatome P_N fast die gleiche chemische Verschiebung wie in P₄(C₅Me₅)₂ (*δ* = -357^[5]) haben, stimmt bei den Brückenatomen P_A und P_M nur das Mittel der Resonanzlagen mit den *δ*(³¹P)-Werten der organosubstituierten Kerne in P₄(2,4,6-tBu₃C₆H₂)₂ (*δ* = -130^[4]) und P₄(C₅Me₅)₂ (*δ* = -134^[5]) weitgehend überein. Überraschend ist die Tieffeldlage des Signals für das ladungstragende Atom P_A. Da elektronegative Substituenten, vor allem Sauerstoff,

* Prof. Dr. M. Baudler, Dr. C. Adamek, S. Opiela, D. Ouzounis
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. H. Budzikiewicz
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

** Beiträge zur Chemie des Phosphors, 189. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 188. Mitteilung: M. Baudler, D. Grenz, U. Arndt, H. Budzikiewicz, M. Fehér, *Chem. Ber.*, im Druck.