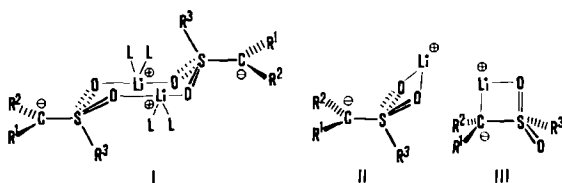


Ein monomeres Kaliumsalz von Bis(trimethylsilyl)methyl(phenyl)sulfon und die Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$ Si-stabilsierter "Carbanionen"***

Von Hans-Joachim Gais*, Jürgen Vollhardt und Carl Krüger

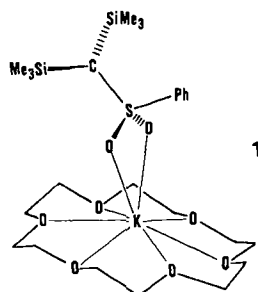
Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

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 ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) 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 ($n_{\text{C}} - \sigma_{\text{SR}^2}^*$)^[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 Kaliumbis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon-[18]Krone-6 **1** und erstmals über die Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$ in „ α -Silylcarbanionen“.

Das Kaliumsalz **1** wurde durch Metallierung von (Bis(trimethylsilyl)methyl)phenylsulfon mit Kalium-bis(tri-



[*] 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 Lithio-sulfoximin, 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 Koordinationsphäre des Kalium-Ions befindet, ist nahezu planar koordiniert.

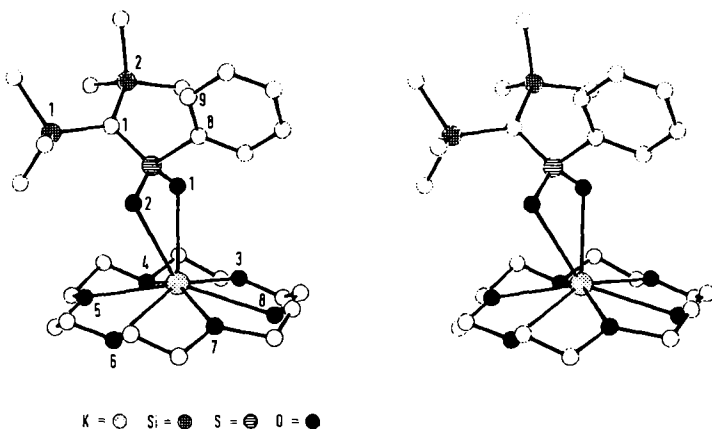


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht abgebildet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-S 1.648(4), S-O1 1.473(3), S-O2 1.458(3), S-C8 1.802(4), C1-Si1 1.826(4), C1-Si2 1.875(7), K-O1 2.787(3), K-O2 2.880(3), K-O3-K-O8 2.774(4)-2.911(5); O1-K-O2 50.7(1), O1-S-O2 112.0(2), 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 $n_{\text{C}} - \sigma_{\text{SR}^2}^*$ -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 **1** aufweist^[7a]. Die Länge der C1-S-Bindung ging von 1.747 Å in (Bis(trimethylsilyl)methyl)phenylsulfon^[7a] um 0.1 Å auf 1.648 Å 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 $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}^\alpha)$ -Werte^[8]: sp^2 -Hybridisierung des anionischen C-Atoms korreliert mit einem positiven und sp^3 -Hybridisierung mit einem negativen $\Delta^1J(\text{C}, \text{H})$ -Wert relativ zur protonierten Vorstufe^[9]. Für die Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$ ^[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 $\text{C}^\alpha - \text{Si}$ -Bindung liefern.

Trimethylsilylmethylolithium **2**, das im Kristall C-Li-Bindungen aufweist und am anionischen C-Atom sp^3 -hybridisiert ist^[13], zeichnet sich durch eine lösungsmittelabhängige Abnahme von $^1J(\text{C}, \text{Si})$ und $^1J(\text{C}, \text{H})$ aus. Hingegen nimmt $^1J(\text{C}, \text{Si})$ für die untersuchten Si- und S-stabilisier-

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

Verbindung	$\Delta ^1J(\text{C}, \text{Si})$	$^1J(\text{C}, \text{Si})$	$\Delta ^1J(\text{C}, \text{H})$	$^1J(\text{C}, \text{H})$	Experimentelle Bedingungen [b]
$[\text{Me}_3\text{SiCH}_2]\text{Li}$ 2	- 2.8	47.9	- 17.1	101.1	$[\text{D}_8]\text{THF}/27/3.00$ [c]
2	- 14.0	36.3	- 23.8	94.6	$\text{C}_6\text{D}_6/37/1.60$ [d]
$[\text{Me}_3\text{SiCHSCH}_2\text{SiMe}_3]\text{Li}$ 3	+ 21.4	70.0	- 5.6	122.7	$[\text{D}_8]\text{THF}/37/1.00$ [c]
$[\text{Me}_3\text{SiCHSPh}]\text{Li}$ 4	+ 25.5	71.4	- 4.7	126.4	$[\text{D}_8]\text{THF}/27/0.50$ [e]
$[\text{Me}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph}]\text{Li}$ 5	+ 42.5	86.0	+ 15.5	143.4	$[\text{D}_8]\text{THF}/27/0.70$ [d]
$[\text{Me}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph}]\text{Li}$ 6a	+ 41.2	79.9	+ 17.9	144.8	$[\text{D}_8]\text{THF}/27/0.35$ [e]
6a	+ 42.6	81.3	+ 18.7	144.0	$[\text{D}_8]\text{DMSO}/22/1.00$ [d]
$[\text{Ph}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph}]\text{Li}$ 6b	+ 47.3	90.1	+ 19.8	146.4	$[\text{D}_8]\text{THF}/22/0.20$ [d]
$[\text{Ph}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph}]\text{X}$ 6c [f]	+ 52.3	95.1	+ 20.2	146.0	$[\text{D}_8]\text{THF}/33/0.20$ [c]
$[\text{Me}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph}]\text{X}$ 6d [f]	+ 47.1	86.0	+ 18.7	144.0	$[\text{D}_8]\text{THF}/33/0.20$ [c]
$[\text{Me}_3\text{SiC}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SO}_2\text{Ph}]\text{Li}$ 7	+ 42.0	79.0	—	—	$[\text{D}_8]\text{THF}/22/0.50$ [d]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSO}_2\text{Ph}]\text{Li}$ 8	+ 30.0	64.1	—	—	$[\text{D}_8]\text{THF}/37/0.20$ [c]
8 · 2 Et ₂ O	+ 25.0	59.0	—	—	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3/79/0.20$ [c]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSO}_2\text{Ph}]\text{K} \cdot \text{Y}$ 1 [g]	+ 33.4	67.5	—	—	$[\text{D}_8]\text{THF}/37/0.30$ [c]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSO}(\text{NTs})\text{Ph}]\text{Li}$ 9	+ 29.4	61.5	—	—	$[\text{D}_8]\text{THF}/24/0.30$ [d]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}]\text{Li}$ 10	+ 29.2	63.3	—	—	$[\text{D}_8]\text{THF}/37/0.20$ [c]
$[\text{Me}_3\text{SiCSO}_2\text{Ph}]\text{Li}_2$ 11	- 22.2	57.0	—	—	$[\text{D}_8]\text{THF}/50/0.30$ [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] $\text{X} = \{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}], \text{P}=\text{N}(\text{H}t\text{Bu})\}^+$. [g] $\text{Y} = [18]\text{Krone-6}$.

ten „Monocarbanionen“ im Vergleich zur protonierten Vorstufe zu (Tabelle 1). Für die lithiierten Thioether **3** und **4**^[14a] ist $\Delta ^1J(\text{C}, \text{Si})$ kleiner als für die SO-stabilisierten Spezies **5**, **6a–d** und **7**. Darüber hinaus fällt die Abnahme von $^1J(\text{C}, \text{H})$ 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 $^6\text{Li}/^{13}\text{C}$ -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 eingeebnet ist, kann erst eine Kristallstrukturanalyse zeigen. Im Gegensatz dazu sind die SO-stabilisierten Lithiumsalze **5**^[14b], **6a**^[1e, 16], **6b** und **7** sowie die Phosphazeniumsalze **6c** und **6d** durch eine starke Zunahme beider Kopplungskonstanten charakterisiert: C1 von **6a** ist im Kristall nahezu planar koordiniert^[1e], bei **5**, **6b–d** und **7** ist dies anzunehmen. Die $\Delta ^1J$ -Werte sind für **6a** in THF und in Dimethylsulfoxid fast identisch, und es wurde für $^6\text{Li}/^{13}\text{C}$ -markiertes **6a** bis -100°C in THF keine C, Li-Kopplung gefunden; C-Li-Bindungen bei Lithiumsalzen von Sulfoxiden^[17a, b] und Sulfonen^[1] konnten anders als bei denen von Sulfoximin-^[17c, d] bisher nicht nachgewiesen werden^[21]. Interessanterweise nehmen bei den Phosphazeniumsalzen **6c** und **6d**, die durch quantitative Deprotonierung von (Triphenylsilyl)- bzw. (Trimethylsilyl)methylphenylsulfon mit der Phosphazene-Base $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]\text{P}=\text{N}t\text{Bu}$ ^[18] hergestellt wurden, $^1J(\text{C}, \text{Si})$ und $^1J(\text{C}, \text{H})$ 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 $^1J(\text{C}, \text{Si})$; im Kristall ist C1 von **1** und **10** fast planar koordiniert. sp²-Umhybridisierung allein kann allerdings nicht der Grund für die hohen positiven $\Delta ^1J(\text{C}, \text{Si})$ -Werte der Si/S-stabilisierten „Carbanionen“ sein, wie die kleineren $\Delta ^1J$ -Werte von +15.0 Hz (E)/+16.9 Hz (Z) für Me₃SiC(=CHPh)SO₂Ph relativ zu Me₃SiCH(CH₂Ph)SO₂Ph zeigen. Die Lithiierung

des Monolithiumsalzes **6a** zum 1,1-Dilithiumsalz **11** schließlich ist von einer Abnahme von $^1J(\text{C}, \text{Si})$ 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. J. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 24 (1985) 865 bzw. 24 (1985) 859; c) *ibid.* 24 (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 unergiebigsten 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: $P\bar{1}$, $a = 11.557(2)$, $b = 11.847(3)$, $c = 14.284(1)$ Å, $\alpha = 79.29(1)$, $\beta = 83.80(1)$, $\gamma = 70.68(2)^\circ$, Raumtemperatur, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.04 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer; 8203 gemessene Reflexe, davon 5556 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.072$, $R_w = 0.095$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 410 Parameter. Ethermolekül fehlgeordnet am Inversionszentrum. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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] $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ in Lithiophosphonaten und Phosphorylieden zeigt eine ähnliche Hybridisierungsabhängigkeit wie $^1J(\text{C}, \text{H})$: T. Bottin-Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.-J. Pouet, J. Seyden-Penne, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1270; [8c].
- [10] M. D. Beer, R. Grinter, *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. Tecle, A. F. M. Maqsudur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 317 (1986) 267.

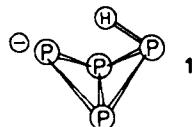
- [14] a) F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 939; b) F. A. Carey, O. Hernandez, *ibid.* 38 (1973) 2670.
 [15] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224.
 [16] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 695; *Angew. 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. Dingerdissen, 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⁺-Li-Bindung.

Alkalimetall-hydrogentetraphosphide, M⁺HP₄ – 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, Tetraphosphan(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]₂^[3], P₄(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)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 Radikalanion bzw. ein Dianion, die sofort mit weiteren P₄-Molekülen zu P-reichen Polyphosphid-Ionen wie P₇^{3−}, P₉^{3−}, P₁₀^{4−}, P₁₂^{4−} oder P₁₆^{6−} 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 M⁺P₅^[9], statt. Beständigere (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 Naphthalinlithium-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].

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

[a] *J* [Hz]. [b] RMS-Wert der Spektralberechnung: 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 ¹*J*(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-*t*Bu₃C₆H₂)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.