

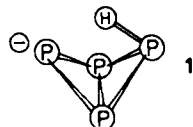
- [14] a) F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 939; b) F. A. Carey, O. Hernandez, *ibid.* 38 (1973) 2670.
 [15] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224.
 [16] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 695; *Angew.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



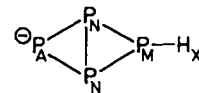
Bei der Reduktion von weißem Phosphor sollten zunächst ein oder zwei Elektronen auf ein P₄-Molekül übertragen werden. Dabei entsteht ein Radikalanion bzw. ein Dianion, die sofort mit weiteren P₄-Molekülen zu P-reichen Polyphosphid-Ionen wie P₇^{3−}, P₉^{3−}, P₁₀^{4−}, P₁₂^{3−} oder P₁₆^{6−} reagieren^[7]. 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	J(PP)	J(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.

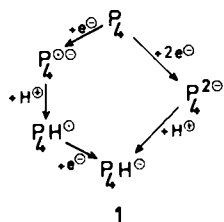
Die Alkalimetall-hydrogentetraphosphide sind im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils durch eine Tieffeld-Signalgruppe und zwei Hochfeld-Signalgruppen (Intensitätsverhältnis 1:1:2) charakterisiert. Für LiHP₄ beobachtet man ein Singulett im ⁷Li-NMR-Spektrum^[11]. Konstitutionsbeweisend für 1 ist die vollständige Analyse 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 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-*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.

nicht vorhanden sind, kommen als Ursachen nur elektronische Effekte in Betracht (siehe unten). Der Wert von $J(P_M P_N)$ ist charakteristisch für Kopplungen zwischen Dreiringatomen mit *cis*-ständigen freien Elektronenpaaren^[12]. Daraus folgt, daß das Wasserstoffatom an P_M in *endo*-Position angeordnet ist. Eine weitere Stütze hierfür ist die starke Hochfeldlage des Protonensignals, die auf Anisotropieeffekte zurückzuführen sein sollte. Hinweise auf einen Wasserstoffaustausch zwischen P_M und P_A wurden ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht gefunden. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des phosphidischen Atoms P_A von Solvens und Gegenion, während die Signallagen der anderen Phosphorkerne davon kaum beeinflusst werden.



1 steht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem unbekannten Primärprodukt der reduzierenden Spaltung von P_4 , das aufgrund seiner Hyperreaktivität sofort vom Solvens protoniert wird. Ob zunächst das Radikalanion oder das Dianion entsteht, bleibt eine offene Frage. Die bemerkenswerte Tieffeldlage des ³¹P-NMR-Signals für das phosphidische Atom P_A von 1 ist ein Indiz für eine ungewöhnliche Elektronenstruktur als Folge einer Hybridisierungsänderung (Verringerung des s-Charakters der Elektronenpaare^[13]), partieller Delokalisierung der anionischen Ladung in das Phosphorgerüst^[14] sowie Wechselwirkung zwischen 1 und dem Gegenion^[15].

Eingegangen am 5. April,
veränderte Fassung am 11. Mai 1988 [Z 2687]

- [1] a) M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, *Naturwissenschaften* 52 (1965) 345; b) M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *ibid.* 53 (1966) 106; c) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [2] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) *Z. Chem.* 24 (1984) 352; c) *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [3] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.
- [4] a) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056; b) E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 551 (1987) 85.
- [5] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5.
- [6] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1140.
- [7] Siehe [2c], zit. Lit.
- [8] (Na/K)HP₄-Lösung: Unter Inertgas werden zu 1.01 g (0.033 g-atom) frisch destilliertem, fein verteiltem weißem Phosphor (erhalten durch Lösen in 250 mL siedendem THF und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels unter Rühren bei 10°C) bei -78°C möglichst rasch unter Rühren 11 mL (6.87 mmol) einer Naphthalinatrium/kalium-Lösung (hergestellt durch Umsetzung von 4 g Naphthalin in 50 mL DME mit 1 mL Na/K-Legierung (1:3) bei -78°C) gespritzt. Nach 30 min erwärmt man auf -55°C. Sobald die Farbe der Reaktionslösung von grün nach rot umgeschlagen ist, wird wieder auf -78°C gekühlt und noch 15 min gerührt. Anschließend filtriert man in der Kälte und wäscht den Rückstand zunächst mit 50 mL DME (-78°C), wobei die Waschlösung verworfen wird. Dann wird mit ca. 150 mL kaltem DME portionsweise extrahiert, bis das Filtrat farblos ist. Die vereinigten Extrakte werden bei 0°C im Vakuum auf 30 mL eingengt und zur Abscheidung restlicher P-reicherer Polyphosphide 12 h bei -78°C stehen gelassen. Filtration in der Kälte ergibt eine weitgehend reine Lösung von (Na/K)HP₄ in DME, die nur noch etwas Phosphor und eventuell Naphthalin enthält. Ausbeute (durch Intensitätsvergleich der ³¹P-NMR-Signale von 1 mit dem Singulett einer (Ph₃P)₂NCI-Lösung bekannter Konzentration in [D₆]Ac-

ton ermittelt): 4%, bezogen auf Phosphor. Falls die Lösung nicht direkt weiterverwendet werden soll, kann DME bei 0°C ohne Zersetzung vollständig entfernt werden. - LiHP₄-Lösung: 0.94 g (0.030 g-atom) weißer Phosphor werden mit 10 mL (6.24 mmol) Naphthalinlithium-Lösung (hergestellt durch Reaktion von 0.3 g dünnem Li-Blech mit einer Lösung von 1.2 g Naphthalin in 15 mL DME) bei -78°C umgesetzt und schnell wie oben aufgearbeitet. Die Lösung von LiHP₄ in DME enthält nur noch etwas Phosphor.

- [9] a) M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87; b) M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* 100 (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 280.
- [10] Massenspektrometer MAT 731 (Beschleunigungsspannung 8 kV, Nachbeschleunigung 7.5 kV) mit FAB-Ionenquelle 11 NF der Fa. Ion Tech Ltd., Teddington (Großbritannien) (10⁻⁵ Torr Xe, 8 kV, Cu-Target). Die Probenzuführung erfolgte durch Auftragen einer frisch hergestellten Lösung von (Na/K)HP₄ in DMF auf ein mit flüssigem N₂ vorgekühltes Target und langsames Erwärmen in der Ionenquelle bei kontinuierlicher Spektrenregistrierung.
- [11] LiHP₄: ⁷Li-NMR (Dimethylformamid, -40°C, gegen 1 M LiCl in H₂O, 116.436 MHz): $\delta = +1.05$. - (Na/K)HP₄: ¹H-NMR ([D₂]Dimethylformamid, -40°C, 300.133 MHz): $\delta = -4.54$; $J = +128.3$ (P_MH), $+3.5$ (P_NH), $+17.1$ Hz (P_AH).
- [12] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 528 (1985) 7.
- [13] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 797.
- [14] Siehe hierzu auch: M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [15] Vorläufige Untersuchungen zur Derivatisierung führten bislang zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Isolierte, komplexe Zintl-Moleküle in der Gasphase**

Von Andreas Hartmann und Konrad G. Weil*

Intermetallverbindungen als isolierte Moleküle können auf mehrere Arten hergestellt werden. Beispielsweise entstehen sie in hoher Ausbeute durch Aggregation aus der Gasphase; nachgewiesen werden sie durch Elektronenstoßionisation und anschließende Massenselektion. Über Untersuchungen dieser Art berichtet unter anderem Martin^[1]. Kleine, meist zweiatomige Intermetallmoleküle wurden von mehreren Gruppen massenspektrometrisch nachgewiesen, und es wurden ihre Bindungsenergien bestimmt. Eine Übersicht dazu existiert von Gingerich^[2].

Wir interessieren uns dafür, ob auch größere Intermetallaggregate als Gleichgewichtsbestandteile von gemischten Metaldämpfen auftreten können. Dazu untersuchen wir seit einigen Jahren massenspektrometrisch die Zusammensetzung von Dämpfen über Alkalimetall/Antimon- und Alkalimetall/Bismut-Mischungen und haben in diesem Zusammenhang über zwei Klassen von Intermetallverbindungen berichtet:

- a) weitgehend ionische Moleküle wie Cs₂Sb₂ und Cs₂Sb₄^[3]
b) clusterähnliche alkalimetallreiche Partikel wie Na₆Sb₄^[4] und Cs₆Sb₄^[5]

Die unter a) aufgeführten Moleküle können als Anlagerung von Caesium-Ionen an (Sb₂)²⁻-Hanteln bzw. planar-quadratische (Sb₄)²⁻-Ionen angesehen werden, während die unter b) genannten Teilchen als um einen tetraedrischen Sb₄-Keim angeordnete Alkalimetall-Oktäeder interpretiert werden können.

[*] Prof. Dr. K. G. Weil, Dipl.-Ing. A. Hartmann
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit ist Teil der Dissertation von A. Hartmann, Darmstadt, D 17. Sie wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sachbeihilfe im Rahmen des Schwerpunktes „Physik anorganischer Cluster“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.