

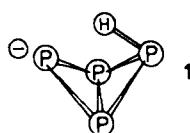
- [14] a) F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 939; b) F. A. Carey, O. Hernandez, *ibid.* 38 (1973) 2670.
[15] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224.
[16] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 695; *Angew. 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 phosphorreicher 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 ($\delta = -357^{[5]}$) haben, stimmt bei den Brückenatomen P_A und P_M nur das Mittel der Resonanzlagen mit den $\delta(^{31}\text{P})$ -Werten der organosubstituierten Kerne in P₄(2,4,6-tBu₃C₆H₂)₂ ($\delta = -130^{[4]}$) und P₄(C₅Me₅)₂ ($\delta = -134^{[5]}$) 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 Wasserstoffs austausch zwischen P_M und P_A wurden ^{31}P -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.

