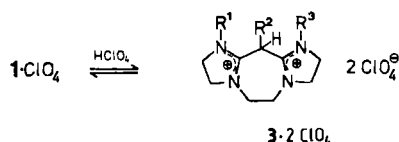


Die (auch verglichen mit der offenkettigen Permethyl-Verbindung^[6]) für ein Methinkohlenstoffatom extreme Hochfeldverschiebung des NMR-Signals in **1a** und **1c** ($\delta(^{13}\text{C}) = 61.1$ bzw. 56.7) deutet auf eine hohe Ladungsdichte an C-11 hin; die Nucleophilie von C-11 wird durch den Nachweis von ca. 16% **3e** ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) in der Reaktion von **1a** mit Methyl-*p*-toluolsulfonat (in Me_2SO_2 , 130 °C) belegt. Von stärkeren Säuren werden die Kationen **1** (analog offenkettigen Kationen^[3]) an C-11 zu **3**^[5] protoniert.



Die pK_a -Werte von **2a** und **2b** sind in Acetonitril mit 26.22 bzw. 26.95^[7] (DBU: 24.32) nur etwas niedriger als die der Triaminomonophosphazenenbasen^[8]; als Dehydrohalogenierungsreagentien und hinsichtlich der (Hydrolyse-)Beständigkeit sind **2a** und **2b** letzteren jedoch deutlich unterlegen.

Wegen der Schwerlöslichkeit und ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit der Salze von **1a** und **1b** sind die Basen **2a** und **2b** als Säurefänger in aprotischen Medien nutzbar. Inwieweit das starre Gerüst von **2** zum Aufbau chiraler starker Basen geeignet ist, wird derzeit untersucht. Strukturell von **2** abgeleitete, sehr stark basische „Protonenschwämme“ wurden bereits synthetisiert und untersucht^[9].

Arbeitsvorschrift

1a · Cl: 185 g (3.46 mol) NH_4Cl werden bei ca. 50 °C portionsweise zu einer Mischung von 235 g technischem Triethylentetramin (ca. 1.13 mol lineares Triethylentetramin) in 330 mL wasserfreiem MeOH und 400 mL wasserfreiem, peroxidfreiem Diethylenglycol-monomethylether gegeben. Anschließend wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 66 g (1 mol) Malonsäuredinitril in 170 mL MeOH zu der siedenden Lösung gegeben, gegen Ende der Zugabe bildet sich ein Niederschlag. MeOH wird bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand 1.5 h auf 180 °C erhitzt (starke Ammoniakentwicklung). Zu der heißen Mischung (80–100 °C) gibt man eine heiße Lösung von 100 mL Butylamin in 1.7 L 2-Propanol. Nach ca. 24 h bei 0 °C isoliert man 176 g (82%) **1a** · Cl, $\text{Fp} \approx 290$ °C (Zers.).

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 26. August 1987 [Z 2343]

[1] K. Eiter, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 62.

[2] A. F. McKay, M. E. Kreling, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1438; C. Leumann, T. Früh, M. Göbel, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 99 (1987) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 261.

[3] H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 806.

[4] E. Oeser, *Chem. Ber.* 107 (1974) 627.

[5] Für alle $1 \cdot \text{ClO}_4$ liegen ^1H -NMR-, UV- und IR-Daten sowie korrekte C,H,N,Cl-Analysen vor. Die Diperchlorate $3 \cdot 2 \text{ClO}_4$ geben wegen ihrer Explosivität, freie Basen **2** wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit nur unbefriedigende Analysendaten. Ein ^1H -NMR-Spektrum von **3a** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigt nur sehr breite, unstrukturierte Signale. Die Diperchlorate wurden nur über die Schmelzpunkte charakterisiert: **3a** · 2ClO_4 : $\text{Fp} = 210$ °C; **3b** · 2ClO_4 : $\text{Fp} = 233$ – 236 °C (Zers.).

[6] H.-U. Wagner, *Chem. Ber.* 107 (1974) 634.

[7] Absolute Skala, durch UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Titration mit $[\text{Et}(\text{Pr}_2\text{NH})\text{BPh}_4]$ (0.01 M Lösung, 25 °C) gegen Indikatoren bestimmt; R. Schwesinger, unveröffentlicht.

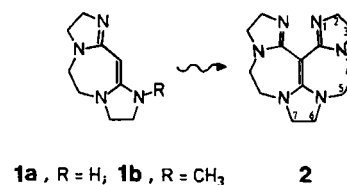
[8] R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269.

[9] R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.

Neuartige, sehr stark basische, pentacyclische „Protonenschwämme“ mit Vinamidinstruktur**

Von Reinhard Schwesinger*, Michael Mißfeldt, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Die Basizität von „Protonenschwämmen“ wird durch das Ausmaß der Abstoßung zwischen den freien Stickstoffelektronenpaaren, die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung im konjugaten Kation und die Protonenaffinität der chelatisierenden Gruppen bestimmt. Röntgenstrukturanalysen von Basen mit zwei tertiären Aminogruppen und deren Kationen^[1,2] gaben oft Aufschluß über die ersten beiden Faktoren, spektroskopische Messungen auch über die Symmetrie der Wasserstoffbrücke^[3]. Eine hohe thermodynamische Basizität ließ sich in diesen Systemen nur auf Kosten einer sehr geringen kinetischen Basizität erreichen^[4]; mit schwächer basischen, sterisch anspruchslosen Gruppen^[5] ist sie vermutlich überhaupt nicht zu verwirklichen. Die Erweiterung des stark basischen Systems **1**^[6] um eine Dihydroimidazoleinheit versprach den Zugang zu sowohl thermodynamisch starken als auch kinetisch aktiven Basen.



Während man **3** direkt aus **4**^[7] und Diethylentriamin erhält, sind **2** und seine Strukturanaloga **5** und **6** ergiebig nur durch symmetrischen Aufbau aus **4** über **7**, **8** und **9** zugänglich (Schema 1). **9a**–**c** sind Produkte von „Zip-Reaktionen“^[8], ihre unsymmetrischen Strukturen werden durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten belegt. In Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten der neuen Verbindungen **2**, **5** und **6** zusammengefaßt.

Die Basen **2** und **5** sind mäßig stabil und mäßig löslich in aprotischen Lösungsmitteln; **6** ist stabil und besser löslich. Mit einem Äquivalent Säure bilden sie Mono-, z. B. $2 \cdot \text{H}^+$, mit zwei Äquivalenten Dikationen, z. B. $2 \cdot 2 \text{H}^+$.

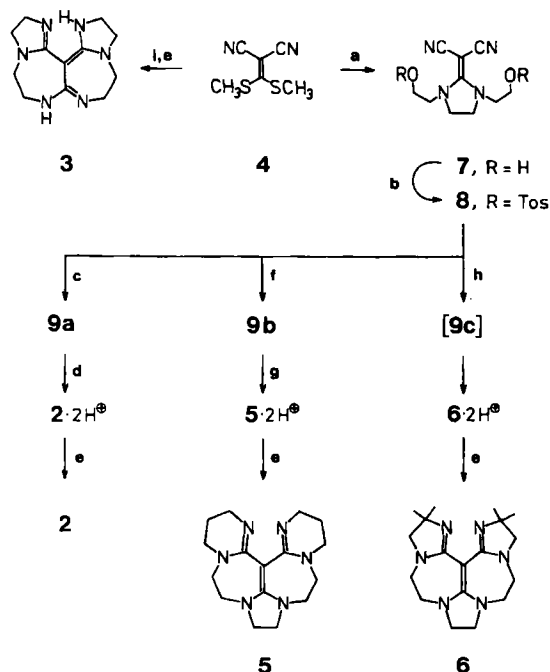
Für Röntgenstrukturanalysen (Abb. 1) wurden Kristalle von $2 \cdot 2 \text{HClO}_4$ durch Fällung aus Wasser sowie Kristalle von $2 \cdot \text{HBPh}_4$ durch sukzessive Zugabe von 2-*tert*-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphinan^[10] und einer Lösung von NaBPh_4 in Acetonitril zu einer Acetonitrillösung von $2 \cdot 2 \text{HClO}_4$ gewonnen. Wir nahmen an, daß die Konformation von $2 \cdot 2 \text{H}^+$ der (weniger leicht handhabbaren) Base **2** ähneln könnte.

Das chelatgebundene Proton in $2 \cdot \text{H}^+$ konnte annähernd lokalisiert und eindeutig N-4 zugeordnet werden (Abb. 1 links). Die Wasserstoffbrücke ist damit trotz des extrem kurzen N-4/N-19-Abstands (254.1 pm)^[2], vermutlich wegen der strukturbedingten Nichtlinearität^[12] ($\angle \text{N-4/H-4/N-19} = 137.6^\circ$), asymmetrisch. Diese Asymmetrie

[*] Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. M. Mißfeldt
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Scheme 1. Synthese der Verbindungen 2, 3, 5 und 6 [9]: a) 1.1 Äquiv. $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2)_2$, CH_3OH , 14 h Rückfluß (92% aus H_2O , $\text{Fp} = 137-139^\circ\text{C}$). b) Pyridin, 0°C , 3.5 Äquiv. ToCl in CH_2Cl_2 , 16 h, 20°C ; 2 Äquiv. H_2O , 0°C ; 2 h, 20°C (88% aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Fp} = 122-123^\circ\text{C}$). c) 20 Äquiv. Ethylendiamin, 2 h, 20°C ; Hochvakuum; Fällung mit $\text{TosOH}/\text{H}_2\text{O}$ (91%). d) Wasserfreies Glycol, 2 Äquiv. LiOCH_3 , 15 min, 150°C , Hochvakuum; Fällung mit $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fp} = 250-251^\circ\text{C}$ (Zers.)); Nachfällung mit Li-Pikrat/ H_2O (Gesamtausbeute 60%). e) Stark basischer Anionenaustauscher, Cl^- -Form, CH_3OH (2, 3) oder LiBr , CH_3CN (5, 6), 2 Äquiv. $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, $220^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ Torr (Tabelle 1). f) 40 Äquiv. 1,3-Propandiamin, 2 h, 60°C ; Fällung mit $\text{TosOH}/\text{H}_2\text{O}$ (40%). g) Wasserfreies Glycerin, 2 Äquiv. LiOCH_3 , 1 h, 200°C , Hochvakuum; Fällung mit $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (67% aus CH_3CN , $\text{Fp} = 330-334^\circ\text{C}$ (Zers.)). h) 12 Äquiv. 1,2-Diamino-2-methylpropan, 4 h, 60°C , Hochvakuum; wasserfreies Glycol, 1 h, 180°C , Hochvakuum; Fällung mit $\text{NaPF}_6/\text{H}_2\text{O}$ (68% aus CH_3OH , $\text{Fp} = 300-305^\circ\text{C}$). i) 3 Äquiv. NH_4Cl , 3 Äquiv. Diethylentriamin, Glycerin, 35 h, 135°C , Hochvakuum; Fällung mit $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (22%, $\text{Fp} = 273-274^\circ\text{C}$).

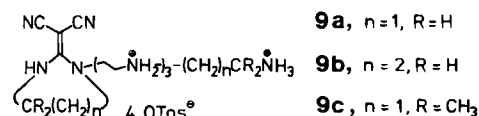
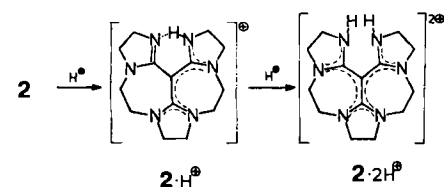


Tabelle 1. Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten von 2, 5 und 6.

| Verbindung [9] | $\text{Fp} [^\circ\text{C}]$ | 250 MHz ^1H -NMR (δ in CD_3CN) |
|----------------|------------------------------|---|
| 2 | 228-231 | 3.17 (4H, AA'-Teil von AA'BB'), 3.23-3.29 (8H, m), 3.33 (4H, s), 3.44 (4H, BB'-Teil von AA'BB') |
| 5 | 255-258 (Zers.) | 1.71 (4H, m), 3.13-3.18 (4H, m), 3.21-3.31 (12H, m), 3.28 (4H, s), 3.36-3.43 (4H, m) |
| 6 | 192-194 | 1.07 (12H, s), 2.94 (4H, s), 3.21-3.24 (8H, m), 3.31 (4H, s) |



gilt auch für das chromophore System von $2 \cdot \text{H}^+$. Der durch N-4, C-2 und N-13 begrenzte Teil des Moleküls entspricht einem delokalisierten System mit weitgehendem

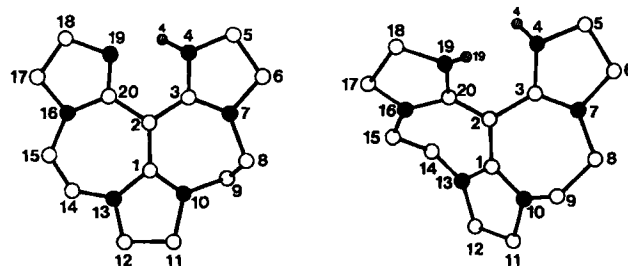


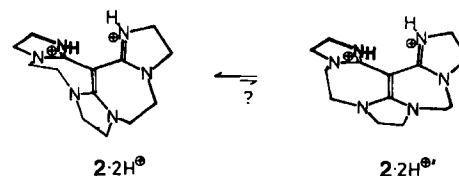
Abb. 1. Strukturen von $2 \cdot \text{HBPh}_4$ (links) und $2 \cdot 2\text{HClO}_4$ (rechts) ohne Anionen und C-gebundene Wasserstoffatome ($\bigcirc = \text{C}$, $\bullet = \text{N}$, $\otimes = \text{H}$) [11]. Die Numerierungen ergeben sich nicht aus einer systematischen Nomenklatur, sondern aus Vorgaben der Datenverarbeitung.

Bindungslängenausgleich; C-2/C-20 ist dagegen eindeutig als Einfachbindung zwischen zwei C_{sp^2} -Atomen und C-20/N-19 als Doppelbindung anzusprechen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Wichtige Bindungslängen [pm] in $2 \cdot \text{HBPh}_4$ und $2 \cdot 2\text{HClO}_4$.

| Bindung | $2 \cdot \text{HBPh}_4$ | $2 \cdot 2\text{HClO}_4$ |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| C-20/N-19 | 127.0(5) | 132.6(6) |
| C-3/N-4 | 131.0(4) | 133.6(6) |
| C-3/N-7 | 133.7(4) | 132.2(6) |
| C-1/N-10 | 133.6(3) | 132.3(6) |
| C-1/N-13 | 133.5(3) | 130.6(6) |
| C-20/N-16 | 133.5(4) | 134.6(6) |
| C-2/C-20 | 146.9(4) | 141.2(6) |
| C-2/C-3 | 143.1(4) | 143.0(6) |
| C-1/C-2 | 141.5(4) | 143.9(6) |
| N-4/H-4 | 92.0(3) | 86.0(34) |
| N-19/H-4 bzw. N-19/H-19 | 178(1) | 86.0(49) |

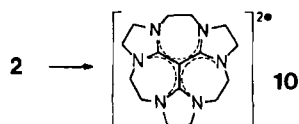
Die Konformationen der Perimeter in $2 \cdot \text{H}^+$ und $2 \cdot 2\text{H}^+$ lassen sich beschreiben als Sequenzen von sp^2 -Stickstoffatomen und Ethyleneinheiten planarer Dihydroimidazolringe (mit Ausnahme des 1,10,11,12,13-Rings von $2 \cdot \text{H}^+$) und Ethyleneinheiten von 2,3-Dihydro-1,4-diazepinylium-Ringen mit Halbsessel-Konformation^[13]. Während aber in $2 \cdot \text{H}^+$ ein annähernd planarer Sechsering (N-19/C-20/C-2/C-3/N-4/H-4) vorliegt, sind in $2 \cdot 2\text{H}^+$ die C-2/C-20- und die C-2/C-3-Bindung gegenläufig um ca. 26° verdreht. Dadurch ist der N-4/N-19-Abstand 30.4 pm größer als in $2 \cdot \text{H}^+$. Um die C-1/C-2-Bindung ist sowohl $2 \cdot \text{H}^+$ als auch $2 \cdot 2\text{H}^+$ stark verdreht (26 bzw. 39°). Da in 2 die C-1/C-2-Bindung als reine Doppelbindung weitgehend planar sein sollte – dies würde der Struktur des eigentlich für $2 \cdot 2\text{H}^+$ erwarteten Konformers $2 \cdot 2\text{H}^{2+}$ (gekoppelte doppelte Inversion der Dihydrodiazepinylium-Halbsessel in $2 \cdot 2\text{H}^+$) entsprechen – kann $2 \cdot 2\text{H}^+$ nicht als Strukturmodell für die freie Base 2 angesehen werden.



Die pK_a -Werte der neuen Basen in Acetonitril^[14,15] (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin: $\text{pK}_a = 18.18^{[16]}$) lassen folgende Schlüsse zu: Eine zusätzliche Amidfunktion hat einen $-I$ -Effekt [Vergleich von 1b (26.95) mit 3 (25.18)]; der Chelateffekt beträgt ca. vier pK_a -Einheiten [Vergleich von 3 mit 2 (29.22)]. Methylgruppen haben einen $+I$ -Ef-

fekt [Vergleich von 2 mit 6 (30.03)]. Der Unterschied in den pK_a -Werten von 2 und 5 (29.51) ließe sich nur bei genauer Kenntnis der Strukturen bewerten.

2 und 6 sind kinetisch aktive Basen^[5]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Mischung von 6 und $6 \cdot \text{H}^+$ in CD_3CN bei ca. 0°C erscheinen nur gemittelte Signale. Während bei der Dehydrochlorierung von β -Phenylethylchlorid mit 1b $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur ca. 15% Alkylierung nachweisbar sind, wird in einer dreimal langsameren Reaktion 2 überraschend zu 43% alkyliert; sogar von Isopropylbromid wird 2 zu einem höheren Anteil alkyliert als 1b. Mit 1,2-Dibromethan reagiert es zum Kation 10 [$10 \cdot 2\text{ClO}_4$: $\text{Fp} = 323\text{--}325^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.66$ (s), 3.75 (s)] mit (vermutlich) D_3 -Konformation.



6 wird in einem Konkurrenzexperiment dreimal schneller methyliert als *N-tert*-Butylpentakis(dimethylamino)di-phosphazen^[17] ($pK_a = 33.42$!). Die verhältnismäßig hohe Nucleophilie von 2 und 6 beruht vermutlich (ähnlich wie bei Hydrazinen) auf einer Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der chelatbildenden Stickstoffatome. In der Breite der Anwendbarkeit als Hilfsbasen sind 2 und 6 (und sicherlich auch 5) den Phosphazenenbasen damit klar unterlegen.

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 16. September 1987 [Z 2344]

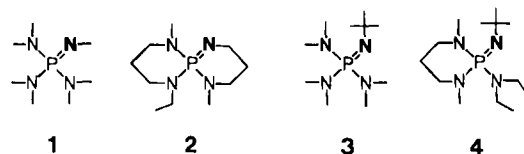
- [1] H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1611; M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 395; H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 731.
- [2] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 451; R. W. Alder, A. G. Orpen, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 999.
- [3] R. W. Alder, R. E. Moss, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1000; E. Haselbach, A. Henriksson, F. Jachimowicz, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1757.
- [4] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723; R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 89; P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6044; R. W. Alder, A. Casson, R. B. Sessions, *ibid.* 101 (1979) 3652.
- [5] M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 99 (1987) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 460.
- [6] R. Schwesinger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
- [7] R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2871; D. Bortman in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie Bd. VII, 4*, Thieme, Stuttgart 1968, S. 421.
- [8] U. Kramer, H. Schmid, A. Guggisberg, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 811.
- [9] Für alle neuen Verbindungen außer 9a–c (vermutlich amorph) und freie Basen liegen korrekte C,H,N(Cl,S)-Analysen sowie UV-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten vor.
- [10] R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269.
- [11] 2·HBP₄: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 2148.4(12)$, $b = 1557.2(11)$, $c = 965.9(10)$ pm, $\beta = 98.52(7)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.232 \text{ g cm}^{-3}$, 5499 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.076$. 2·HClO₄: orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$, $a = 1750.2(8)$, $b = 1911.1(8)$, $c = 1194.3(7)$ pm; $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.574 \text{ g cm}^{-3}$, 2145 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.061$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52674, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] S. Scheiner, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 376.
- [13] J. P. Declercq, G. Germain, M. van Meersche, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1175; D. Lloyd, R. K. Mackie, H. McNab, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 1729.

- [14] Absolute Skala, durch UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Titration mit $[\text{Et}(\text{Pr}_2\text{NH})\text{BPh}_4]$ (0.01 M Lösung, 25°C) gegen Indikatoren bestimmt; R. Schwesinger, unveröffentlicht.
- [15] Die Synthese der 6,7-Didehydroverbindungen von 2 und 6 als Dikationen gelang ebenfalls. Die pK_a -Werte der thermisch instabilen Basen wurden durch Freisetzung mit einer Phosphazenenbase [17] in Acetonitril zu 31.94 bzw. 32.88 bestimmt [14] – deutlich höher als die von 2 bzw. 6.
- [16] L. A. Kurasov, A. F. Pozharskii, V. V. Kuz'menko, *Zh. Org. Khim.* 19 (1983) 859.
- [17] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.

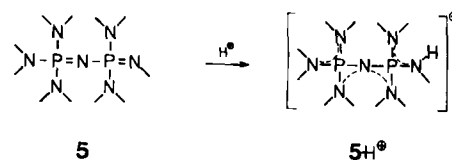
Peralkylierte Polyaminophosphazene – extrem starke neutrale Stickstoffbasen**

Von Reinhard Schwesinger* und Helmut Schlemper

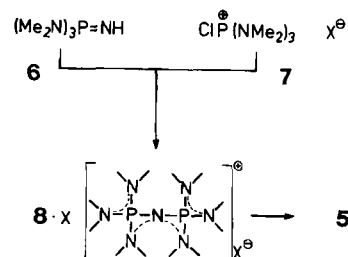
Neutrale Stickstoffbasen wie sterisch gehinderte tertiäre Amine^[1] oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)^[2] spielen in der Synthese eine wichtige Rolle; peralkylierte, sterisch gehinderte Amidin^[3] und Guanidinbasen^[1b,4] sind in neuerer Zeit beschrieben worden. Uns erschien es lohnend, die Palette leicht zugänglicher, breit einsetzbarer, hinsichtlich Stärke und sterischer Hinderung gestaffelter Basen nach hohen pK_a -Werten zu erweitern; die aminosubstituierten Iminophosphorane (Monophosphazene) 1^[5,6] und 2–4^[6] waren ein erster Schritt in diese Richtung.



Die Frage war, ob vollständig dialkylaminosubstituierte, (in Bezug auf die Phosphazenenkette) nicht-cyclische *N*-Alkyloligophosphazene^[7], wie 5 als einfachstes Beispiel, wegen der besseren Ladungsverteilung im konjugaten Kation^[8] $5 \cdot \text{H}^+$ nicht noch stärkere Basen sein würden.



Verbindung 5 (Tabelle 2) erhält man als wachsartigen, destillierbaren Feststoff bequem in 80–90% Ausbeute durch Umsetzung von 6^[9] mit 7^[10] zu $8 \cdot \text{X}$ [in MeCN, 40°C , 2 h Rückfluß; $8 \cdot \text{ClO}_4$ ^[11]: $\text{Fp} = 280^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-}$



[*] Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. H. Schlemper
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.