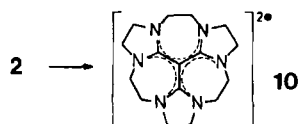


fekt [Vergleich von 2 mit 6 (30.03)]. Der Unterschied in den pK_a -Werten von 2 und 5 (29.51) ließe sich nur bei genauer Kenntnis der Strukturen bewerten.

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 [$10 \cdot 2\text{ClO}_4$: $F_p = 323\text{--}325^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (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]

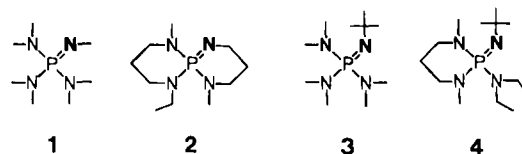
- [1] H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1611; M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 395; H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 731.
- [2] T. Saupe, 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.

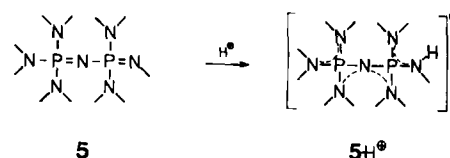
Peralkylierte Polyaminophosphazene – extrem starke neutrale Stickstoffbasen**

Von Reinhard Schwesinger* und Helmut Schlemper

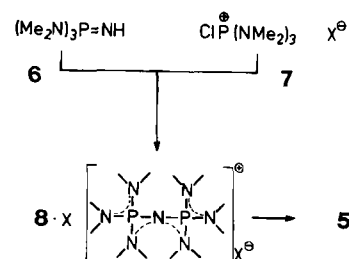
Neutrale Stickstoffbasen wie sterisch gehinderte tertiäre Amine^[1] oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)^[2] spielen in der Synthese eine wichtige Rolle; peralkylierte, sterisch gehinderte Amidin^[3] und Guanidinbasen^[1b,4] sind in neuerer Zeit beschrieben worden. Uns erschien es lohnend, die 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]: $F_p = 280^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-}$



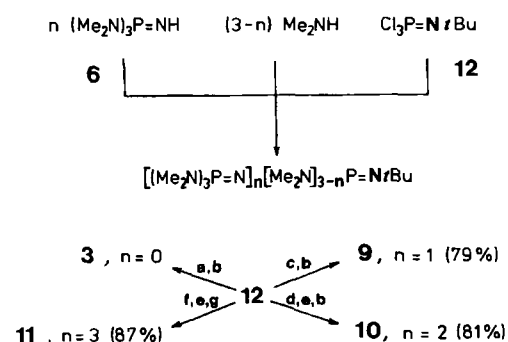
[*] Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. H. Schlemper
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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

Der Basizitätsgewinn beim Übergang von **1** zu seinem „Homologen“ **5** ist viel größer als erwartet, und **5** ist damit ein sehr effizientes, wenig nucleophiles Dehydrohalogenierungsreagens (Tabelle 1).

Base	pK_a [12, 13]	$k \cdot 10^4$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	% Alkylierung
4	27.58	0.011	0
NaOEt/EtOH		0.045 [14]	
DBU	24.32	0.047	21
1	27.53	2.2	13
2	28.27	15.5	49
[Bu ₄ N]F		38.9 [14]	
5	32.66	≈ 600	5

Die zu 3 „homologen“, sterisch gehinderten Basen 9–11 lassen sich im Eintopfverfahren aus 6 und 12⁽¹⁷⁾ als in Wasser schwerlösliche HBF₄- oder HClO₄-Salze im Molmaßstab synthetisieren. 9 und 10 können mit KOMe oder NaOMe freigesetzt werden; für 11 ist KNH₂ besser geeignet (Schema 1). Wichtige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 9–11 sowie ihrer HClO₄-Salze enthält Tabelle 2.



Die stark hygroskopischen, farblosen, kristallinen Basen 9–11 sind wie 1–5 ungewöhnlich beständig und in allen gängigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In 1 M D_2O -

Verbindung	Fp [°C] (Kp [°C])	250 MHz- ¹ H-NMR (δ, J [Hz])
5	42 (92 [a])	2.56 (12 H, d, J = 9.5), 2.61 (3 H, d, J = 24), 2.63 (18 H, d, J = 10) [b]
5 · HClO₄	> 235 (Zers.)	2.50 (3 H, dd, J = 12.5, 6), 2.65 (18 H, d, J = 10.5), 2.65 (12 H, d, J = 10.5), 3.33 (1 H, br. s; NH) [b]
9	76 (83 [a])	1.13 (9 H, d, J = 0.8), 2.53 (12 H, d, J = 9.8), 2.55 (18 H, d, J = 9.8) [b]
9 · HClO₄	266–267	1.26 (9 H, d, J = 0.8), 2.62 (12 H, d, J = 10.2), 2.65 (18 H, d, J = 10.2), 3.23 (1 H, br. d, J ≈ 10; NH) [b]
10	57 (155 [a])	1.78 (9 H, d, J = 0.8), 2.60 (36 H, d, J = 10.2), 2.90 (6 H, d, J = 11.4) [c]
10 · HClO₄	232–233	1.22 (9 H, d, J = 0.9), 2.25 (1 H, br. d, J = 7; NH), 2.60 (6 H, d, J = 12.3), 2.64 (36 H, d, J = 9.9) [b]
11	207 (subl. [a])	1.73 (9 H, d, J = 0.8), 2.67 (54 H, d, J = 10.5) [c]
11 · HClO₄	260–261	1.29 (9 H, d, J = 0.8), 2.07 (1 H, br. d; NH), 2.64 (54 H, d, J = 10.2) [b]

Lösung wird 10 wie 1-5 erst bei etwa 160°C hydrolysiert ($t_{1/2} \approx 40$ h), 9 und 11 bleiben selbst unter diesen Bedingungen 20 h unverändert; von wäßrigen Mineralsäuren werden 9-11 jedoch leicht hydrolysiert.

Verbindung	pK_a -Wert in MeCN [13]	in THF [a]
Pentaisopropylguanidin [1b, 4]	(23.2) [b]	
3	26.89 [12]	
4	27.58 [12]	
9	33.42 [12]	19.19 [c]
10	(38.35) [d]	24.18 [e]
11	(42.1) [f]	28.0 \pm 0.2 [g]

11 ist die derzeit vermutlich stärkste neutrale Stickstoffbase (Tabelle 3), in THF-Lösung vergleichbar mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, jedoch weniger nucleophil als dieses; **11** deprotoniert Aceton weitgehend und Triphenylmethan im Gleichgewicht deutlich; in Acetonitril ($pK_a(\text{MeCN}) \approx 44$) sind **10** und **11** nicht titrierbar, da sie eine rasche Selbstkondensation unter „Selbstpufferung“ katalysieren. Mit **9–11** erhält man aus *n*-Alkylhalogeniden unter beipiellos milden Reaktionsbedingungen 1-Alkene (Tabelle 4).

Die extreme Basizität von Oligophosphazen-Basen wie 10, 11 oder höheren „Homologen“ und die hohe Stabilität der extrem weichen Phosphazenum-Ionen sollten es ermöglichen, die Reaktivität, Stabilität und Selektivität von

Tabelle 4. Bedingungen und Ausbeuten an 1-Octen in der Reaktion von (1 mmol) *n*-Octylbromid mit 9 und 11 im Vergleich mit einem bekannten Verfahren [20].

Base/Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute [a] [%]	Alkylierung der Base [%]
KOrBu/[18]Krone-6/Petrolether [20]	60°C/3 h	75	18
1.1 mmol 9	70°C/5 h	74	18
1.1 mmol 11/0.5 mL THF	25°C/6 h	96	3

[a] Gaschromatographisch gegen Referenz bestimmt.

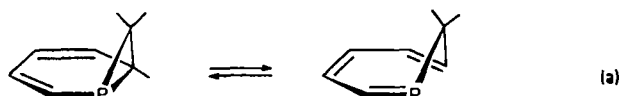
(bislang nur mit harten Gegenionen zugänglichen) harten Anionen gezielt zu verändern. Erste Befunde zeigen, daß der Verlauf von Alkylierungen tatsächlich beeinflußt werden kann^[21].

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 26. August 1987 [Z 2345/2346]

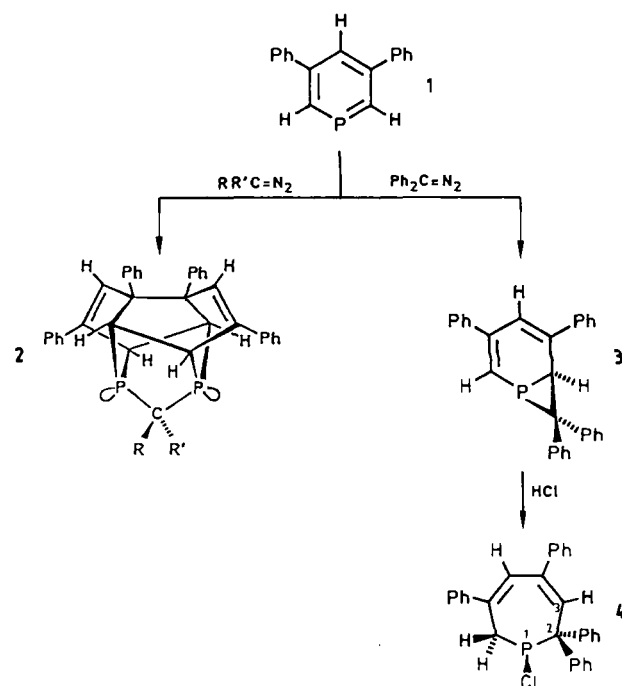
Valenzisomerie zwischen 1-Phosphanorcaradienen und 1-Phospha-2*H*-tropyliidenen (2*H*-Phosphepinen)

Von Gottfried Märkl*, Hans J. Beckh,
Manfred L. Ziegler und Bernd Nuber

Das Norcaradien/Tropyliiden-Gleichgewicht liegt für die Stammverbindung auf der Seite des Monocyclus; elektronenziehende Substituenten in 7-Stellung bewirken eine Verschiebung zugunsten der Norcaradien-Struktur^[1]. 1-Azanorcaradiene und damit auch deren Valenzisomerie mit 1-Azatropyliidenen (2*H*-Azepinen) sind bis heute nicht bekannt^[2]. Wir beschreiben hier Ergebnisse, die auf ein 1-Phosphanorcaradien/1-Phospha-2*H*-tropyliiden-Valenzisomeriegleichgewicht schließen lassen [Gl. (a)].



Vor kurzem berichteten wir darüber, daß bei der Umsetzung von 3,5-Diphenyl- λ^3 -phosphinin 1 mit Diazomethan, monosubstituierten Diazomethanen und dialkylsubstituierten Diazomethanen die pentacyclischen Phosphachiropteradiene 2 entstehen^[3]. Mit Diphenyldiazomethan hingegen wird das 1-Phosphanorcaradien-Derivat 3 gebildet (Schema 1).



Schema 1.

Die $M(\text{CO})_5$ -Komplexe **5**^[4] von 1 bilden mit Diphenyldiazomethan zwar die 3 entsprechenden 1-Phosphanorcaradien-Komplexe **6** (Tabelle 1), mit Diazomethan und monosubstituierten Diazomethanen aber entstehen die $M(\text{CO})_5$ -Komplexe der [5.3.0]-Bicyclen 7.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. J. Beckh
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg

- [1] a) S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* 91 (1958) 380; b) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2178.
- [2] K. Eiter, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 62; *Kontakte (Darmstadt)* 1983, 46.
- [3] F. Heinzer, M. Soukup, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2851.
- [4] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 2085.
- [5] a) K. Issleib, M. Lischewski, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 3 (1973) 255; b) P. Haasemann, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408 (1974) 293.
- [6] R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269.
- [7] *N*-unsubstituierte sowie silylierte Diphosphazene dieses Typs sind bekannt: a) A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 670; b) O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 275.
- [8] R. Schwesinger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
- [9] G. N. Koidan, A. P. Marchenko, A. A. Kudryartsev, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 2001.
- [10] H. Nöth, H. J. Vetter, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1981; B. Castro, J.-R. Dormoy, B. Dourtoglou, G. Evin, C. Selve, J.-C. Ziegler, *Synthesis* 1976, 751; J.-R. Dormoy, B. Castro, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3321.
- [11] Für alle Perchlorate liegen IR-Daten und korrekte C,H,N-Analysen vor; die Perchlorate wurden den Tetrafluorboraten wegen besserer Analyseergebnisse und höherer thermischer Stabilität vorgezogen. Die freien Basen sind hygroskopisch und liefern daher unbefriedigende Analysendaten.
- [12] Durch UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Titration mit $[\text{Et}(\text{Pr})_2\text{NH}]\text{BPh}_4$ (0.01 M Lösung, 25°C) gegen einen Indikator bestimmt; R. Schwesinger, unveröffentlicht.
- [13] Absolute Skala, bezogen auf pK_a (1,4-Diaminobutan)=20.12; J. F. Coetzee, *Prog. Phys. Org. Chem.* 4 (1967) 45.
- [14] J.-i. Hayami, N. Ono, A. Kaji, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2727.
- [15] Chemisch noch stabiler dürften Salze von 11 sein. Das stabilste organische Kation überhaupt ist vermutlich das Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]amino]phosphonium-Ion $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+$ (ClO_4^- -Salz: $\text{Fp} = 290^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.62$ (d, $J = 9$ Hz)); R. Schwesinger, H. Schlemper, unveröffentlicht.
- [16] Einige lipophilere Hexaamino-diphosphazenum-Salze sind auf anderem Wege erhalten worden: [7a].
- [17] C. Glidewell, *Angew. Chem.* 87 (1975) 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 826.
- [18] A. Streitwieser, Jr., D. A. Bors, M. Kaufman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1394.
- [19] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3234.
- [20] E. von Dehmlow, M. Lissel, *Synthesis* 1979, 372.
- [21] In Gegenwart von 11 als Base konnte erstmals Benzothiazol C-alkyliert werden: Mit Benzylbromid erhält man in THF bei -78°C ca. 50% 2-(Benzothiazol-2-yl)-1,2,3-triphenylpropan 13. Mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid als Base dagegen erfolgt (möglicherweise wegen Schwerlöslichkeit der Organokaliumverbindung) bei -78°C kaum Reaktion; 13 läßt sich nach dem Auftauen nur in ca. 2–3% Ausbeute neben ca. 12% 1-(Benzothiazol-2-yl)-1,2-diphenylethan isolieren. 2-Lithiobenzothiazol ist vermutlich nicht alkylierbar: H. Chikashita, K. Itoh, *Heterocycles* 23 (1985) 295.