

Das multifunktionelle Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizin 3 kann so umgewandelt werden, daß daraus auch andere Indolalkaloide enantiomerenrein hergestellt werden können. Besonders attraktiv sind aber homologe Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizine, die sich vom 2-Methylnicotinsäureester ableiten, denn bei diesen Verbindungen kann man sehr direkt die für viele Indolalkaloide typische C<sub>2</sub>-Seitenkette durch Winterfeldt-Lactam-Umlagerung erhalten<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 23. Mai 1991 [Z 4643]

- [1] J. E. Saxton, *Nat. Prod. Rep.* 6 (1989) 433, zit. Lit.  
 [2] a) E. Wenkert, C.-J. Chang, H. P. S. Chawla, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, J. C. King, K. Orito, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3645; b) E. Wenkert, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 1271; c) D. Spitzner, E. Wenkert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 984; d) D. Spitzner, T. Zaubitzer, Y.-J. Shi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2274.  
 [3] D. Seebach, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 495; *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2747; D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *Angew. Chem.* 98 (1986) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 178; D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1147; D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *ibid.* 70 (1987) 448; J. Zimmermann, D. Seebach, T.-K. Ha, *ibid.* 71 (1988) 1143.  
 [4] 3: Ausb. 27%; farblose Kristalle, Fp = 266 °C.  $[\alpha]_D^{27} = +34$  ( $c = 0.11$ ; 1,2-Dichloroethan/Isopropanol 8:2); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 0.9$  (s, 9H, Acetal-*t*Bu), 1.4 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.5 (s, 9H, Ester-*t*Bu), 1.8–1.9 (m, 1H, C1-H), 2.1–2.2 (m, 1H, C1-H), 2.4–2.5 (dd,  $J = 9.5, 1.2$  Hz, 1H, C5'-H), 2.7–2.9 (m, 2H, C7-H), 2.9–3.0 (m,  $J = 5.2$ , 1H, C2-H), 3.6–3.7 (m, 2H, C6-H), 4.6–4.7 (dq,  $J = 9.5, 6.1$  Hz, 1H, C6'-H), 5.0–5.1 (d, br,  $J = 13$  Hz, 1H, C12b-H), 5.1 (s, 1H, C2'-H), 7.1–7.5 (m, 5H, C8-, 9-, 10-, 11-H + C4-H), 7.9 (s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (62.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO 5:1, 25 °C):  $\delta = 20.1$  (q, CH<sub>3</sub>), 21.1 (t, C7), 22.9 (3q, Acetal-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.6 (3q, Ester-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.7 (d, C2), 33.4 (t, C1), 34.0 (s, Acetal-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.2 (d, C12b), 50.2 (t, C6), 55.0 (d, C5'), 74.6 (d, C6'), 77.3 (s, Ester-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 94.4 (s, C3), 106.1 (s, C7a), 106.5 (d, C2'), 110.3 (d, C11), 117.0 (d, C8), 118.1 (d, C9), 120.4 (d, C10), 125.9 (s, C7b), 132.8 (s, C12a), 135.8 (s, C11a), 146.4 (d, C4), 167.0 (s, Estercarbonyl), 169.4 (s, Lactoncarbonyl). – MS (70 eV):  $m/z$  494 ( $M^+$ , 7%), 351 (18), 322 (14), 321 (13), 267 (31), 266 (49), 265 (100), 221 (19), 57 (17).  
 [5] a) C. Djerassi, H. J. Monteiro, A. Walser, L. J. Durham, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1792; b) D. A. Evans, J. A. Joule, G. F. Smith, *Phytochemistry* 7 (1968) 1429; c) Atta-ur-Rahman, S. Malik, *J. Nat. Prod.* 47 (1984) 388; d) P. G. Waterman, S. Zhong, *Planta Med.* 45 (1982) 28; e) K. T. D. De-Silva, G. N. Smith, K. E. H. Warren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 905. Eine enantioselektive Synthese für 9a oder 9b wurde unseres Wissens bislang nicht publiziert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Höfle, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF), Braunschweig, für natürliches (+)-Vallesiachotamin. Leider war es nicht möglich, authentisches (–)-Isovallesiachotamin zu erhalten.  
 [6] J. D. Phillipson, M. H. Zenk: *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic, London 1980; L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 828.  
 [7] Biogenetische Numerierung in Schema 2 nach J. Le Men, W. I. Taylor, *Experientia* 21 (1965) 508.  
 [8] Die 5.2:1-Mischung von 9a,b zeigt einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{25} = 105$  ( $c = 0.34$ , CHCl<sub>3</sub>) ([5e]: 9a:  $[\alpha]_D = 180$ ; 9b:  $[\alpha]_D = 230$ , CHCl<sub>3</sub>); [5d]: 9a:  $[\alpha]_D^{25} = 54$  ( $c = 0.06$ , CHCl<sub>3</sub>) nach vermuteter partieller Isomerisierung zu 9b.  
 [9] J. Müller, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1540; C. Bohlmann, R. Bohlmann, E. G. Rivera, C. Vogel, M. D. Manandhar, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1752; I. Ninomiya, T. Naito, O. Miyata, T. Shinda, E. Winterfeldt, R. Freund, T. Ishida, *Heterocycles* 30 (1990) 1031, zit. Lit.

## $\pi$ -Koordination an Diorganozinn-Dikationen\*\*

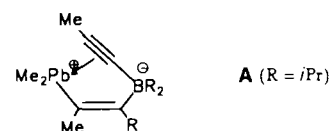
Von Bernd Wrackmeyer\*, Gerald Kehr und Roland Boese

Alkynylgruppen haben faszinierende Eigenschaften sowohl als Brückenliganden von Übergangsmetallen<sup>[1]</sup> als auch von

[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. G. Kehr  
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
 Postfach 101251, W-8580 Bayreuth  
 Dr. R. Boese  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
 Universitätsstraße 5, W-4300 Essen 1

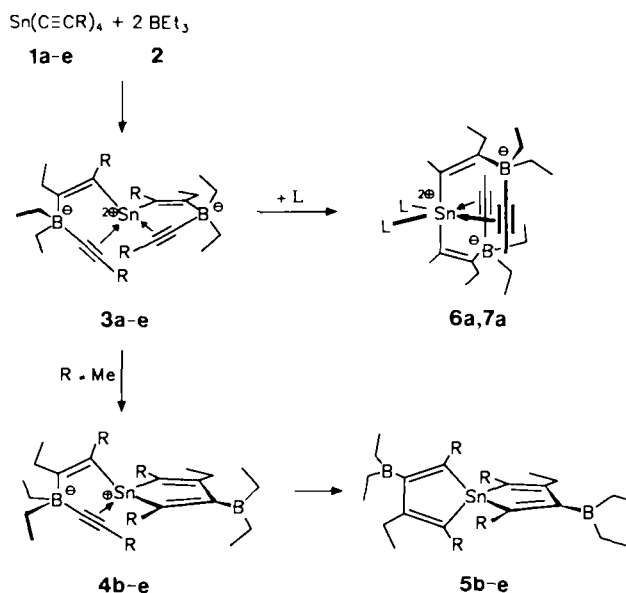
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Hauptgruppenelementen<sup>[2]</sup>. Bei der Organoborierung von Alkynylmetallverbindungen<sup>[3]</sup> sollten Zwischenstufen auftreten, in denen ein Alkynylrest das Metall- und Bor-Atom verbrückt. So fanden wir kürzlich in A das erste Beispiel der  $\pi$ -Koordination einer C $\equiv$ C-Bindung einer Alkynylborat-Einheit an ein Triorganoblei-Kation<sup>[4]</sup>. Zu A analoge Zinn-



Verbindungen konnten jedoch nur anhand NMR-spektroskopischer Hinweise postuliert werden<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über einen neuen Verbindungstyp 3, in dem ein Diorganozinn-Dikation durch  $\pi$ -Koordination an zwei C $\equiv$ C-Bindungen stabilisiert wird. Diese Verbindungen sind für das mechanistische Verständnis der Organoborierung von großer Bedeutung.

Die Umsetzung der Tetraalkynylstannane 1 mit Triethylboran 2 liefert in hoher Ausbeute die *spiro*-Verbindungen 5b–e<sup>[6,7]</sup> (Schema 1). Verfolgt man die Reaktion von 1 und



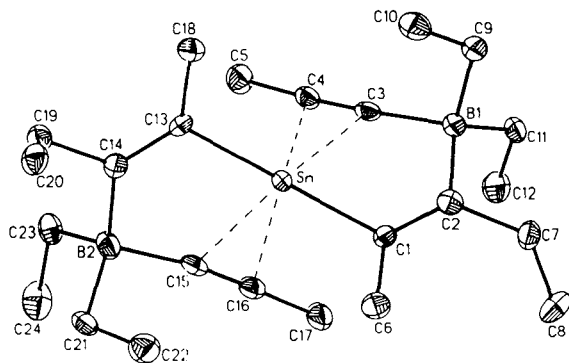
Schema 1. a: R = Me, b: R = Et, c: R = Pr, d: R = *i*Pr, e: R = Bu. 6, 7: L = py, bpy.

2 mit <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von –78 bis 25 °C, findet man erste Hinweise auf definierte Zwischenprodukte 3 und 4 (Tabelle 1). Die Verbindung 3a läßt sich als kristalliner farbloser Feststoff isolieren<sup>[8]</sup>, der sich oberhalb von –20 °C zersetzt. Die Verbindungen 3b–e<sup>[9]</sup> liegen auch bei 0 °C noch im Gemisch neben 1, 2 und 4 vor, gehen dann letztlich in 5 über ohne Anzeichen von Zersetzung.

Infolge der Zersetzlichkeit von 3a sowohl in Lösung als auch im festen Zustand wurde die Kristallpräparation in einem für solche Zwecke entwickelten Gefäß<sup>[10]</sup> vorgenommen, so daß eine Röntgenstrukturanalyse bei 115 K durchgeführt werden konnte (Abb. 1)<sup>[11]</sup>. Ferner wurden von kristallinem 3a bei –30 °C <sup>13</sup>C- und <sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR-Spektren<sup>[12]</sup> aufgenommen. Die Übereinstimmung der NMR-Daten in Lösung mit  $\delta(^{13}\text{C})$ - und  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werten aus den Festkörper-NMR-Messungen beweist, daß die  $\pi$ -

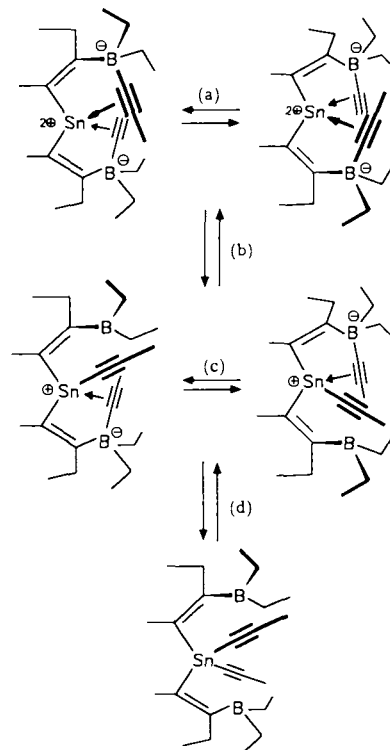
	3a	6a [b]	7a [c]	4b [d]
Sn-C=	130.8 [552.6]	138.0 [795.6]	138.2 [1060.0]	142.2 [576.6]
B-C=	190.0(br)	165.9(br)	176.9(br)	184.5(br)
B-C≡C	109.1(br) [70.0]	91.7 [382.6]	104.9(br)	106.9(br)
B-C≡C	124.9 [66.7]	104.2 [64.3]	125.5	119.7 [56.7]
R <sup>1</sup> -C=	25.7 [154.0]	22.8 [86.7]	20.1 [164.0]	26.5, 17.9 [141.7] [59.0]
R <sup>1</sup> -C≡	6.8	5.3 [7.6]	7.9 [ $< 10$ ]	15.5, 14.4
Et-C=	19.5 [174.0]	26.6 [137.3]	25.1 [204.0]	26.7 [146.0]
BEt <sub>2</sub>	14.0 [14.1] 16.8(hr)	13.8 [16.4] 13.2(br)	13.8 18.2(br)/ 18.8(br)	14.4 [19.5] 18.3(br)
δ( <sup>11</sup> B)	13.0 - 5.6	9.9{br} - 8.0	13.5/13.9 - 4.8	12.7 + 89.5, - 4.2
δ( <sup>119</sup> Sn)	+ 165.6	- 277.4	- 190.9	+ 130.2

Koordination am  $R_2Sn^{2+}$ -Dikation in Lösung erhalten bleibt. Der doppelte Satz von  $^{13}C$ -Resonanzsignalen von festem **3a** steht im Einklang mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup>, wonach geringfügige Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln zwischen beiden Molekülhälften bestehen.

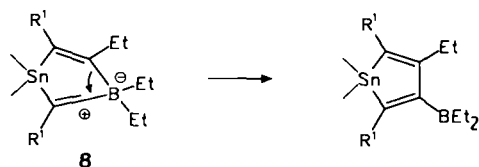


Für ein freies Diorganozinn-Dikation sollte der Bindungswinkel am Zinn  $180^\circ$  betragen. Der gefundene Winkel C(1)-Sn-C(13) ist  $140.9^\circ$  und für Organozinn-Verbindungen ohne Beispiel. Die Koordination des Zinns an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung ist unsymmetrisch mit einem durchschnittlich um

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3a** zwischen -20 °C und -90 °C zeigen das dynamische Verhalten der Verbindung in Lösung. Dabei sind zwei Prozesse zu unterscheiden, nämlich der Austausch der Propinylgruppen zwischen dem Zinn- und den Bor-Atomen und, bei niedrigerer Temperatur, die Ringinversion (Schema 2). Die Verlangsamung des Austauschs der



Der elektrophile Charakter von Zinn in den neuen Verbindungen **3** zeigt sich in Reaktionen mit Nucleophilen<sup>[14]</sup>. Mit Pyridin sowie mit 2,2'-Bipyridyl bildet **3a** die Addukte **6a** und **7a**<sup>[15]</sup>, in denen das Zinnatom koordinativ abgesättigt ist (vgl. Tabelle 1, <sup>119</sup>Sn-Resonanzsignale bei hohem Feld). Wie bei **3a** lassen sich auch für **6a** und **7a** dynamische Prozesse mit <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachweisen. Der Strukturvorschlag für die Zwischenstufen **4** basiert auf vollständigen, konsistenten NMR-Datensätzen (vgl. Tabel-



le 1 für **4b**) und wird durch die Isolierung der Endprodukte **5** gesichert. Es liegt nahe, die Stufe eines Sn-substituierten Vinyl-Kations **8** vorzuschlagen, die bei der Bildung von **4** und **5** aus **3** bzw. **4** durchlaufen wird.

Eingegangen am 22. April,  
veränderte Fassung am 16. Juli 1991 [Z 4586]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 1692-20-2; **1b**, 135989-68-3; **2**, 97-94-9; **3a**, 136015-67-3; **3b**, 135989-64-9; **3c**, 135989-65-0; **3d**, 135989-66-1; **3e**, 135989-67-2; **4b**, 135989-63-8; **5b**, 135952-83-9; **5c**, 135952-84-0; **5d**, 135952-85-1; **5e**, 135952-86-2; **6a**, 135989-61-6; **7a**, 135989-62-7.

- [1] a) A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 113; b) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219; c) G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **87** (1987) 761; d) A. A. Cherkas, L. H. Randall, S. A. MacLaughlin, G. N. Mott, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **7** (1988) 969.
- [2] a) N. A. Bell, I. W. Nowell, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 147; b) P. N. V. P. Kumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 125; c) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.
- [3] a) B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd.* **6** (1982) 75; b) B. Wrackmeyer in S. Hermanek (Hrsg.): *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapur 1987, S. 387–415.
- [4] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1500.
- [5] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 137.
- [6] a) Lediglich aus Tetra-1-propinylstannan **1a** und Triethylboran **2** sowie bei Einsatz der reinen Zwischenstufe **3a** konnten keine definierten Endprodukte erhalten werden. Verschiedene Lösungen von **3a** [Konzentration zwischen 0.5 M bis zu 0.001 M (um intermolekulare Reaktionen zu unterdrücken)] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, Hexan oder Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  liefern nach Erwärmen auf Raumtemperatur elementares Zinn und rote, hochviskose Öle. Die Vielzahl breiter  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen weisen auf komplexe Gemische mit polymeren Bestandteilen hin. Mittels Destillation gelang keine Auftrennung in definierte Komponenten. Analoges Verhalten beobachtet man beim Erwärmen der Verbindungen **6a** und **7a**. b) Aus Tetra-1-propinylsilan und -german und überschüssigem Triethylboran entstehen dagegen glatt die zu **5** analogen *spiro*-Verbindungen: R. Köster, G. Seidel (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), persönliche Mitteilung.
- [7] **5b**: Eine Lösung von 3.10 g (9.37 mmol) **1b** in 20 mL Toluol wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 3.00 mL (21.3 mmol) **2** versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 24 h Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  entfernt man das Lösungsmittel und nicht umgesetztes **2** im Vakuum. Die Kugelrohrdestillation des Rückstands liefert 3.85 g (78%) **5b** ( $K_p = 175 - 180^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr). Analog werden **5c** ( $180 - 190^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr), **5d** ( $K_p = 200^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) und **5e** ( $K_p = 185 - 190^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) erhalten.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten sind mit den Strukturvorschlägen im Einklang.  $^{19}\text{Sn}/^{119}\text{B}$ -NMR (111.9 MHz/96.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta(^{19}\text{Sn})/\delta(^{119}\text{B}) = -19.7/83.0$  (**5b**),  $-13.7/84.3$  (**5c**),  $-48.3/86.3$  (**5d**),  $-15.7/85.2$  (**5e**).
- [8] **3a**: Eine Lösung von 3.2 g (11.6 mmol) **1a** in 40 mL Toluol wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 4 mL (28 mmol) **2** versetzt und unter Rühren langsam auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht. Nach ca. 30 min entfernt man das Lösungsmittel sowie überschüssiges **2** im Vakuum. Der verbleibende gelbliche Feststoff wird aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert; 3.8 g (69%); Zers. ab  $-20^\circ\text{C}$ . **3a**:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 243 K):  $\delta(^1\text{H})[\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})] = 0.80 \text{ m}$ , 1.10 t (20 H;  $\text{B}(\text{Et})_3$ ), 2.22 q, 0.96 t (10 H;  $=\text{C}(\text{Et})$ ), 1.42 [7.3] s (6 H;  $=\text{C}(\text{Me})$ ), 1.81 [107.6] s (6 H;  $=\text{C}(\text{Me})$ ).
- [9] **3b**, **3c**, **3d**, **3e**: Relevante  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten entsprechen den Werten für **3a**.  $^{119}\text{Sn}/^{119}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta(^{119}\text{Sn})/\delta(^{119}\text{B}) = +207.5/-4.9$  (**3b**);  $+203.1/-4.5$  (**3c**);  $+223.2/-4.3$  (**3d**);  $+202.1/-4.4$  (**3e**).
- [10] R. Boese, D. Bläser, *J. Appl. Crystallogr.* **22** (1989) 394.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von **3a** bei 115 K:  $P2_1/c$ ,  $a = 11.924(2)$ ,  $b = 14.512(3)$ ,  $c = 14.299(2)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 97.29(1)^\circ$ ,  $V = 2454.4(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.274 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.05 \text{ mm}^{-1}$ , Mo  $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator),  $\lambda = 0.71069$  Å; 3414 unabhängige Reflexe, davon 2979 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ );  $2\theta(\text{max}) = 45^\circ$ ; Absorptionskorrektur: empirisch,  $\Psi$ -scans im  $2\theta$ -Bereich,  $^\circ$ :  $3 \leq 2\theta \leq 35$ , max./min. Transmission: 0.926/0.815,  $R_{\text{int}}$  vor/nach der Korrektur: 0.0303/0.0203;  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.026$ . - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaft-

lich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320291, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

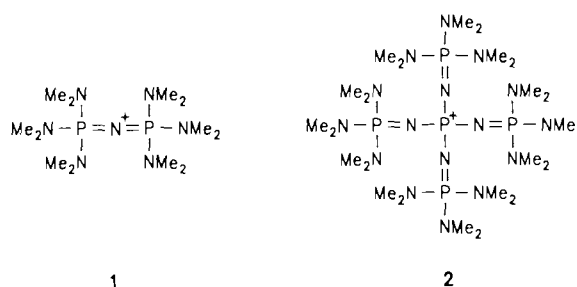
- [12]  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR (Bruker MSL 300). Wir danken Drs. A. Sehdal und L. H. Merwin für die Aufnahme der Spektren.
- [13] R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Über die Reaktion von **3a** mit Ammoniak, Aminen und Alkoholen berichten wir an anderer Stelle.
- [15] **6a**: 0.5 g (1.1 mmol) **3a** werden bei  $-78^\circ\text{C}$  in ca. 20 mL Toluol gelöst und mit 0.3 mL (3.7 mmol) Pyridin versetzt. Wenn Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin bei  $0^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt werden, bleiben 0.6 g (95%) eines farblosen Feststoffes zurück ( $>20^\circ\text{C}$ , Zers.). **7a** wird analog als gelber Feststoff ( $>40^\circ\text{C}$ , Zers.) gewonnen, wobei **3a** bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  reagiert.

## Stabile Phosphazenum-Ionen in der Synthese – ein leicht zugängliches, extrem reaktives „nacktes“ Fluoridsalz\*\*

Von Reinhard Schwesinger\*, Reinhard Link, Gerhard Thiele, Heinz Rotter, Dieter Honert, Hans-Heinrich Limbach und Ferdinand Männle

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Lipophile organische Kationen sind in der präparativen Organischen Chemie von außerordentlicher Bedeutung; einer breiteren Anwendung standen bislang allerdings ihre mäßige Stabilität gegenüber Basen und Nucleophilen entgegen<sup>[1]</sup>. Dies gilt besonders für organische Fluoridsalze<sup>[2]</sup>, effiziente Hilfsbasen und unverzichtbare Reagentien der siliciumorganischen Chemie. Das einzige zweifelsfrei<sup>[3]</sup> nachgewiesene unsolvatisierte organische („nackte“) Fluoridsalz ist Tetramethylammoniumfluorid<sup>[6]</sup>, sicher die reaktivste bekannte Fluorid-Quelle<sup>[7]</sup>. Es ist jedoch schwerlöslich und das Kation gegen starke Nucleophile besonders unbeständig. Wir berichten nun über das stabile, leicht zugängliche Phosphazenumfluorid **1-F**, eine Quelle für THF-Lösungen nackter Fluorid-Ionen.



Bei der Herstellung neuartiger, extrem basischer Polyaminophosphazene fanden wir, daß peralkylierte Kationen wie **1** und besonders **2** gegenüber Nucleophilen um viele Größenordnungen stabiler sind als herkömmliche organische Kationen<sup>[8,9]</sup>. Wir konnten inzwischen die Synthese von **1**<sup>[8,10]</sup> erheblich vereinfachen: Die Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und anschließend mit Dimethylamin und  $\text{NaBF}_4$  zu **1-BF<sub>4</sub>** gelingt über **3**<sup>[10,11]</sup> im Eintopfverfahren; als Neben-

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. R. Link  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Prof. Dr. G. Thiele, Dr. H. Rotter, Dr. D. Honert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg  
Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. F. Männle  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

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