

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.  $^{119}\text{Sn}/^{119}\text{B}$ -NMR (111.9 MHz/96.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta(^{119}\text{Sn})/\delta(^{119}\text{B}) = 19.7/83.0$  (**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.

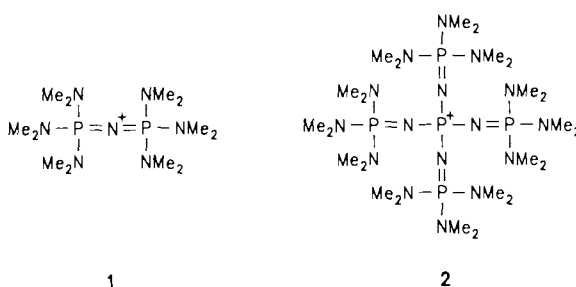
- [12]  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR (Bruker MSL 300). Wir danken Drs. A. Sehdal und L. H. Merwin für die Aufnahme der Spektren.
- [13] R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Über die Reaktion von **3a** mit Ammoniak, Aminen und Alkoholen berichten 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 Phosphazenium-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 Phosphazeniumfluorid **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-

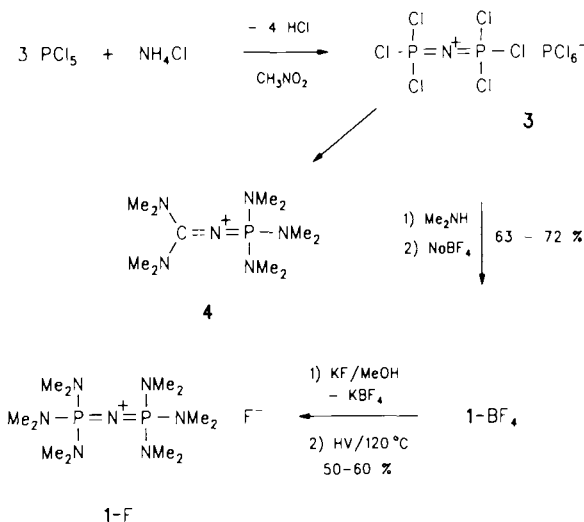
[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. R. Link  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

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.

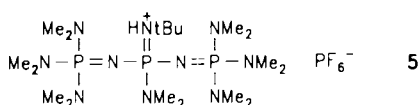
produkte entstehen aus dem Aminolyseprodukt von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  auf verschlungenen Wegen Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPA) und Salze von **4** (Schema 1).

Der Versuch, 1-F durch doppelte Umsetzung von 1- $\text{BF}_4$  mit KF in Methanol/Wasser und Trocknen im Vakuum zu gewinnen, führt zu teilweiser Hydrolyse des Kations und Bildung von 1-FHF. Aus wasserfreiem Methanol erhält man hingegen ein Produkt, aus dem bei 120 °C das Lösungsmittel weitestgehend entfernt werden kann. Durch Waschen mit THF erhält man 50–60% farbloses, extrem hygroskopisches 1-F, das sich aus THF umkristallisieren läßt.



Schema 1. HV = Hochvakuum.

Laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup>, der ersten eines organischen unsolvatisierten Fluoridsalzes überhaupt, kristallisiert 1-F im für organische Verbindungen bislang präzedenzlosen  $\text{FeS}_2$  (im weitesten Sinne  $\text{NaCl}$ )-Typ mit diskreten Phosphazenum- und Fluorid-Ionen. Der Kation-Anion-Abstand ist mit 6.30 Å der größte aller bekannten solvensfreien Fluoridsalze (KF 2.67 Å,  $\text{CsF}$  3.01 Å,  $\text{NMe}_4\text{F}$  vermutlich 4.2 Å<sup>[6]</sup>), was sicher bereits Rückschlüsse auf Löslichkeiten und Reaktivitäten der Ionen-Paare oder -Aggregate zuläßt. Je sechs P-N-Bindungen weisen fast exakt ( $\angle \text{P1-N2-F} = 178^\circ$ ) in Richtung auf ein Fluorid-Ion, das durch jeweils ein Proton der zugehörigen zwölf Methylgruppen annähernd ikosaedrisch umgeben wird. Die F-H-Abstände sind aber mit 2.37 und 2.57 Å im Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien und für Wasserstoffbrücken zu groß, das Fluorid-Ion kann hier also (im Einklang mit IR-Daten) als „nackt“ angesehen werden. Das Kation weist kristallographische  $C_{3i}(S_6)$ -Symmetrie auf, seine Konformation gleicht weitgehend der der isoelektronischen Oxa-Verbindung<sup>[14]</sup> und, bezüglich der Linearität der Brücke, auch der der Carba-Verbindung<sup>[15]</sup>. Die PNP-Brücken im Kation von **5**<sup>[8]</sup> sind zwar gewinkelt (141 und 143°<sup>[16]</sup>), für fehlgeordnete gewinkelte Konformere gibt es aber im Falle von **1** keine Hinweise, z. B. ähnelt der P-N1-Abstand den P-N-Abständen der Brücken von **5** (1.55–1.58 Å), die Standardabweichung ist gering. Die Dimethylamino-Gruppen sind um 39° aus der N1-P-N2-Ebene gedreht, deren sechs N-Atome bezüglich der P-N1-P-Brücke



gestaffelt angeordnet und leicht pyramidal umgeben (Winkelsumme 358.2°).

Kristallines 1-F ist bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar und thermisch begrenzt beständig; es schmilzt jedoch ab 144 °C unter Zersetzung und Bildung von 1-FHF.

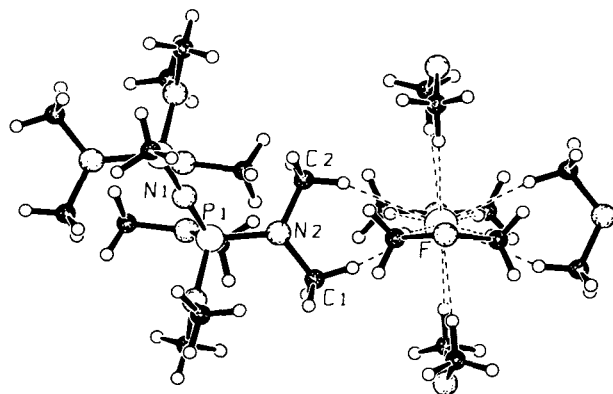
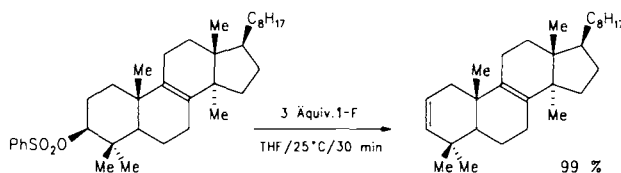


Abb. 1. Struktur von 1-F im Kristall [17]. Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P-N1 1.536(2), P-N2 1.644(5), N2-C1 1.471(9), N2-C2 1.483(8); N1-P-N2 110.8(2), P-N2-C1 122.3(4), P-N2-C2 118.9(4).

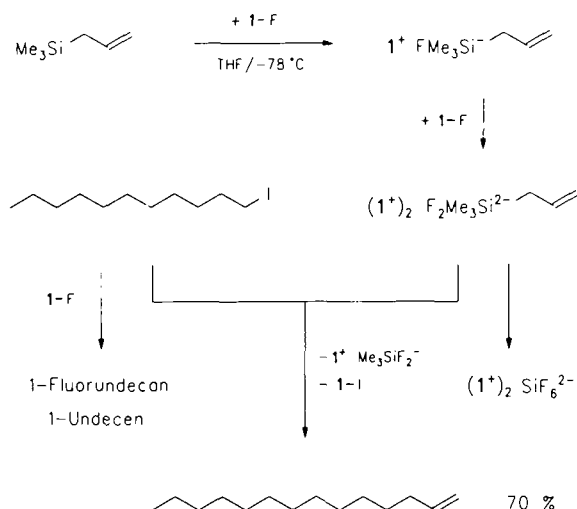
Bei 20 °C löst sich 1-F in THF zu einer ca. 2 mM Lösung, die aber ohne größere Mengen an Bodenkörper selbst in ausgeheizten Glasgefäßen rasch inaktiv wird; in der Siedehitze ist es merklich besser löslich und, bis auf die „Glasreaktion“, einige Stunden beständig. Die Lösungen sind stärker basisch als entsprechende Lösungen bislang bekannter Phosphazenenbasen<sup>[8]</sup>. Triphenylmethan-haltige, tiefrote Lösungen von 1-F (mit Bodenkörper) werden durch Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat im Überschuß bereits bei –55 °C innerhalb einer Minute entfärbt; dies legt nahe, daß „nacktes Tetrabutylammoniumfluorid“ nie mehr als ein Mythos war<sup>[2b]</sup>.

Verglichen mit solvatisierten Fluoriden<sup>[2a]</sup>, Kalium-*tert*-butylalkoholat<sup>[18]</sup> oder Phosphazenenbasen<sup>[8]</sup> ist das Fluorid-Ion in 1-F, bei vergleichsweise ungewöhnlich geringer Nucleophilie, in einzigartiger Weise für E2-Reaktionen (unter Bildung von 1-FHF) geeignet, wie zur Erzeugung von 1-Alkenen aus 1-Halogeniden; mit 1-Iodundecan z. B. setzen sich drei Äquivalente 1-F bereits bei –70 °C zu einem 9 : 1-Gemisch aus 1-Undecen und 1-Fluorundecan um. Das Benzolsulfonat von Lanost-8(9)-en-3 $\beta$ -ol reagiert in THF binnen 30 Minuten bei Raumtemperatur einheitlich zu Lanosta-2,8(9)-dien, eine Reaktion, die mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid/THF 1 : 1 nach vier Tagen bei 80 °C nur 75 % des Diens ergibt<sup>[19]</sup>.



1-F vermittelt erstmalig die Alkylierung einer aus Allyltrimethylsilan erzeugten Allyl-Anion-Spezies. Die Zugabe von einem Äquivalent eines 1 : 1-Gemisches aus Allyltrimethylsilan und 1-Iodundecan zu 2.2 Äquivalenten 1-F bei –78 °C führt, nicht optimiert, zu 70% 1-Tetradecen; nennenswert konkurriert dabei nur die bereits erwähnte Reaktion von 1-F mit dem Alkylhalogenid.

Mit einem Äquivalent 1-F läßt sich kein nennenswerter Umsatz erzielen; das nach Allyl-Übertragung (vermutlich aus dem Allyldifluortrimethylsilicat-Dianion<sup>[20]</sup>) entstehende Difluortrimethylsilicat-Monoanion<sup>[21]</sup> ist hier offensichtlich weder als Quelle für Fluorid, noch für Methyl-Anionen ausreichend reaktiv; in Abwesenheit von Elektrophilen werden aber selbst die Methylgruppen des Silans auf andere Verbindungen übertragen, erkennbar an der Bildung eines



Niederschlag von  $(1^*)_2\text{-SiF}_6$ ; die überstehende orange Lösung entfärbt sich beim Auftauen und aus der Mischung läßt sich 1 auch nach einem Tag durch wäßrige Aufarbeitung als Tetrafluorborat fast quantitativ zurückgewinnen. Ziel weiterer Bemühungen wird es sein, die hierbei ablaufenden Reaktionen aufzuklären („nacktes“ Allyl-Anion oder hypervalente Si-Spezies), die Anwendungsbreite dieser Alkylierung (und analoger Reaktionen anderer Silane) vor allem in Cyclisierungsreaktionen auszuloten und generell die Möglichkeiten von „nackten“ Phosphazeniumsalzen zur Anionen-Aktivierung von Organoelementverbindungen zu erforschen.

### Experimentelles

1-BF<sub>4</sub>: PCl<sub>5</sub> (208.5 g, 1.00 mol) wird zusammen mit NH<sub>4</sub>Cl (17.83 g, 0.333 mol) in wasserfreiem CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (330 mL) unter N<sub>2</sub> suspendiert und langsam auf 100 °C erwärmt. Nach Ende der HCl-Entwicklung (ca. 1 h) kühlt man auf – 10 °C (Trockeneis-Bad, 3 kristallisiert in leicht gelblichen, dicken Nadeln), leitet über Na<sub>2</sub>O getrocknetes Dimethylamin (330 g, 7.33 mol, frei von primären Aminen, Einleitungsrohr oberhalb der Lösung) bei – 10 °C ein und beläßt 2 d bei 20 °C (Gemisch verfärbt sich dabei nach gelb-orange). Man versetzt mit NaBF<sub>4</sub> (73 g, 0.67 mol) in Wasser (330 mL) und rührt kräftig. Durch Zugabe von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird auf pH 8 eingestellt. Die schwerere organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch einmal mit wenig CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen einmal mit Wasser (170 mL) gewaschen. Man engt im Vakuum ein und trocknet im Hochvakuum bei 20 °C. Zum orangebraunen, teilkristallinen Rückstand (Vorsicht! enthält ca. 0.2 mol HMPA) gibt man eine Sproz. NaBF<sub>4</sub>-Lösung (330 mL), rührt kräftig, kühlt 30 min auf – 5 °C und saugt ab. Die farblosen Kristalle werden mit eiskalter Sproz. NaBF<sub>4</sub>-Lösung (170 mL) und mit wenig Eiswasser nachgewaschen. Für die weitere Umsetzung zu 1-F kristallisiert man aus THF (800 mL) um und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute 90–102 g (63–72%); Fp = 260 °C (Zers.). Korrekte Elementaranalyse (C,H,N); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, TMS): δ = 2.69 (m).

1-F: Eine Lösung von 1-BF<sub>4</sub> (25.63 g, 60.00 mmol) in MeOH (60 mL, < 50 ppm Wasser) wird mit einer Lösung von KF (3.486 g, 60.00 mmol, bei 240 °C im Hochvakuum 12 h getrocknet) in MeOH (40 mL) unter N<sub>2</sub> vereinigt. Nach Absaugen vom KBF<sub>4</sub> wird bei Raumtemperatur im Vakuum die Hauptmenge an MeOH abgezogen. Man trocknet den Rückstand im Hochvakuum 1 h bei 100 °C (zunächst unter Rühren bis der Kolbeninhalt fest geworden ist, kein Teflon verwenden, Vakuum-Apparatur mit 10 mm Durchflußquerschnitt) und 1–2 h bei 120 °C Badtemperatur (bis zur Gewichtskonstanz, evtl. <sup>1</sup>H-

NMR-Kontrolle auf MeOH) und digeriert und wäscht mit THF (über Na/K/Anthracen destilliert). Nach Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man 11–13 g (50–60%) fast farblose Kristalle, laut Titration (mit HPF<sub>6</sub>-Salz von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin gegen N-Ethyl-4-nitroanilin in THF) mindestens 88–93% an stark basischem Fluorid; aus der Mutterlauge lassen sich noch ca. 20% 1-BF<sub>4</sub> zurückgewinnen. Das Rohprodukt ist für die meisten Umsetzungen geeignet, kann aber aus THF umkristallisiert werden, wobei der Titer noch zunimmt. Fp = 144 °C (Zers.). IR (Perfluorkerosin):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 2978, 2910, 2886, 2850, 2798, 2478, 2386, 2340, 2214, 1866, 1806, 1736, 1464. <sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, HMPA, 77 °C, Polyethylen-Ampulle in NMR-Röhrchen, CCl<sub>3</sub>F extern): δ = – 81 (s,  $\nu_{1,2}$  = 97 Hz) [22]. 1-Tetradecen aus Allyltrimethylsilan und 1-Iodundecan: Rohes 1-F (832 mg, mindestens 2.05 mmol stark basisches Fluorid, siehe zuvor) wird in wasserfreiem THF (3.5 mL) vorgelegt und zur Entgasung 0.5 mL Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man kühlt auf – 80 °C, tropft eine Mischung aus 1-Iodundecan (296 mg, 242 µL, 1.05 mmol) und Allyltrimethylsilan (120 mg, 168 µL, 1.05 mmol) zu und läßt auf Raumtemperatur kommen. Es wird Wasser (10 mL) zugegeben, viermal mit Pentan (5 mL) extrahiert, die vereinigten Pentan-Extrakte viermal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 208 mg Rohprodukt, laut GC- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse bestehend aus 144 mg 1-Tetradecen (70% Ausbeute), 1-Iodundecan (2%), Trimethylsilane (ca. 2%), 1-Undecen (22%) und 1-Fluorundecan (2–3%).

Eingegangen am 27. Mai 1991 [Z 4656]

- [1] W. K. Musker, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3189; H. J.-M. Dou, R. Gallo, P. Hassanaly, J. Metzger, *ibid.* 42 (1977) 4275; D. Landini, A. Maia, A. Rampoldi, *ibid.* 51 (1986) 3187.
- [2] a) C. Rieux, B. Langlois, R. Gallo, C. R. Acad. Sci. Ser. 2 310 (1990) 25; b) D. Landini, A. Maia, A. Rampoldi, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 328.
- [3] Es wurde bereits von Salzen nackter Fluorid-Ionen berichtet, die angeblich aus Acetonitril-Lösungen gewonnen[4] oder in CDCl<sub>3</sub> extrahiert wurden[5]. Die bereits für das Tetramethylammoniumfluorid belegte sehr hohe Basizität schließt jedoch aus, daß nackte Fluorid-Ionen in solch aciden Lösungsmitteln existenzfähig sein könnten [6].
- [4] J. E. Richman, R. B. Flay, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5265.
- [5] S. J. Brown, J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1256.
- [6] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J.-an Feng, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7619, zit. Lit.
- [7] R. F. Cunico, Y.-K. Han, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 1, zit. Lit.
- [8] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1167; R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269; R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 38 (1990) 1212.
- [9] E. V. Dehmlov, V. Knufinke, *J. Chem. Res.* (S) 1989, 224.
- [10] A. P. Marchenko, S. I. Shaposhnikov, G. N. Koidan, A. V. Kharchenko, A. M. Pintchuk, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 2230.
- [11] M. Becke-Goehring, W. Lehr, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1591.
- [12] Röntgenstrukturanalyse: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Raumgruppe Pa $\bar{3}$  (Nr. 205)  $a = 12.603(1) \text{ \AA}$  aus 25 Reflexen mit  $19.5 < 2\theta < 39^\circ$ ,  $V = 2001.33 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , Kristallgröße  $0.16 \times 0.1 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.3 \text{ cm}^{-1}$ , 296 K, keine Absorptionskorrektur,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, Nonius-CAD4-Diffraktometer, gemessene Reflexe 7346, unabhängige Reflexe 589, davon 471 mit  $F_o > 6\sigma(F_o)$ . Direkte Methoden[13],  $R = 0.0534$  ( $R_w = 0.0461$ ), anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff. Wichtungsschema  $\omega^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.000024 F_o^2$ , 35 freie Parameter. Maximale Elektronendichte in abschließender Differenz-Fourier-Synthese  $\pm 0.3 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55496, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [13] SHELXTL PC for Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, USA 1990.
- [14] A. Aaberg, T. Gramstad, S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* A34 (1980) 717.
- [15] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2275.
- [16] D. Putzas, H. Rotter, H. Schlemper, R. Schwesinger, unveröffentlicht; vgl. H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5166.
- [17] Zeichnung: SCHAKAL, a Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models: E. Keller, *J. Appl. Cryst.* 22 (1989) 19.
- [18] E. V. Dehmlov, M. Lissel, *Synthesis* 1979, 372.
- [19] R. Schwesinger, J. Willaredt, unveröffentlicht.
- [20] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 57.
- [21] W. J. Middleton, US-A 3940402, (1976) DuPont; T. Hiyama, M. Obayashi, M. Sawahata, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4113.
- [22] Wegen dem mit der Schwerlöslichkeit von 1-F verbundenen relativ hohen Anteil an eingeschlepptem Wasser waren vor allem in THF-Spektren ( $\delta = -91$ ) erhebliche Mengen an FHF<sup>–</sup> (in HMPA:  $\delta = -145$  (d,  $^1J(\text{F,H}) = 120 \text{ Hz}$ )) erkennbar (bislang bestes Verhältnis F<sup>–</sup>: FHF<sup>–</sup> in THF 1:1, in HMPA 2.3:1).