

eindeutigen Zusammenhang zwischen den  $N_{\text{Anion-Na}}$ -Bindungslängen und den Koordinationszahlen der Na-Atome gibt. Generell nehmen die Bindungslängen schrittweise zu (2.364–2.396 (4), 2.424–2.489 (2), 2.373–2.613 Å (3)), wenn die Koordinationszahl von vier (in 4) auf fünf (in 2) oder sechs (in 3) steigt.

Das IR-Spektrum von 2 (in Nujol) weist für die Schwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$  eine starke Bande bei  $2030\text{ cm}^{-1}$  auf. Donorfrees  $\alpha$ -Cyanbenzylsodium  $\text{PhCH}(\text{Na})\text{C}\equiv\text{N}$ , das möglicherweise einen anderen Aggregationsgrad hat, absorbiert bei einem etwas höheren Wert von  $2080\text{ cm}^{-1}$  [11].

Die Strukturen von  $\alpha$ -Nitril-, Carbanionen“ können sich – in Abhängigkeit vom Metallatom (Li- oder Na-Atom) – unterscheiden, da sie in Wirklichkeit Aggregate von Kontakt-Ionenpaaren sind. Daß Struktur und Reaktivität eng zusammenhängen, sollte man bei der Generierung solcher Spezies als Intermediate für präparative Zwecke nicht vergessen.

### Experimentelles

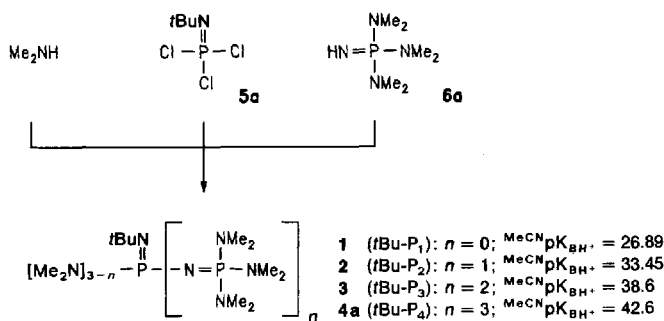
2: Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden 10 mmol Isopropylcyanid unter Rühren in ein Schlenk-Rohr gegeben, in dem eine gekühlte Suspension von 10 mmol  $n\text{BuNa}$  in Hexan vorgelegt war. Fast sofort bildete sich ein gelblicher Niederschlag. Durch Zugabe von 10 mmol TMEDA und anschließendes mildes Erwärmen entstand eine homogene, orange Lösung. Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  gab eine große Menge von gelbem, kristallinem 2. Ausbeute: 45%; zufriedenstellende C,H,N,Na-Analyse. Die gelben Kristalle zersetzten sich bei Kontakt mit Feuchtigkeit oder Sauerstoff.

Eingegangen am 16. März 1993 [Z 5931]

## Wie stark und wie gehindert können ungeladene Phosphazenenbasen sein?\*

Von Reinhard Schwesinger\*, Christian Hasenfratz, Helmut Schlemper, Leonhard Walz, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

1987 berichteten wir über die außerordentlich basischen, ungeladenen Polyaminophosphazene 1–4a [1] mit  $\text{MeCN } pK_{\text{BH}^+}$ -Werten [2] bis 42.6. Nicht zuletzt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit aus den Bausteinen 5a [3], 6a [4] und  $\text{Me}_2\text{NH}$  wächst das Interesse an ihnen als sterisch stark gehinderte Hilfsbasen für heikle Reaktionen im Basizitätsbereich von klassischen metallorganischen Umsetzungen [5].



Abgesehen von Protonenschwämmen sind ungeladene Basen auch gegenüber schwachen Säuren kinetisch hochaktiv und die erzeugten nackten Anionen zum Teil extrem reaktiv. Zur Umsetzung solcher Substrate mit Elektrophilen genügt also oft eine geringe Konzentration an Anionen im Gleichgewicht, solange die Hilfsbase gegenüber dem Elektrophil inert ist; sowohl eine Erhöhung der Basizität als auch der sterischen Hinderung der Phosphazenenbasen sollten deshalb ihren Anwendungsbereich erweitern.

Ein offensichtliches Konzept zur Steigerung der Basizität von Phosphazenenbasen ist die Homologisierung der Ketten, wobei sich die Verlängerung der Kette der P<sub>4</sub>-Systeme 4 [5a] um eine PN<sub>3</sub>-Einheit später als der beste Ansatz erwies. Das Synthesekonzept erfordert den allgemeinen Zugang zu den P<sub>2</sub>-Bausteinen [6] 10 (Schema 1). Durch Kupplung der P<sub>1</sub>-Bausteine 6a und 7a entsteht 8a [7]; die weitere Umsetzung zu 10a entspricht der von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zu 6a, wobei die Chlorierung eine etwas höhere Temperatur erfordert als bei der Analogreaktion mit HMPT [9]. Die Verknüpfung von 5a mit 10a und anschließend mit 6a (nicht umgekehrt) sowie Umsalzen liefert 11a · HBF<sub>4</sub>. Aus diesem Salz kann 11a, entsprechend 4a, mit  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  freigesetzt werden. Wie alle höheren Phosphazenenbasen ist das stabile 11a (tBu-P<sub>5</sub>) ex-

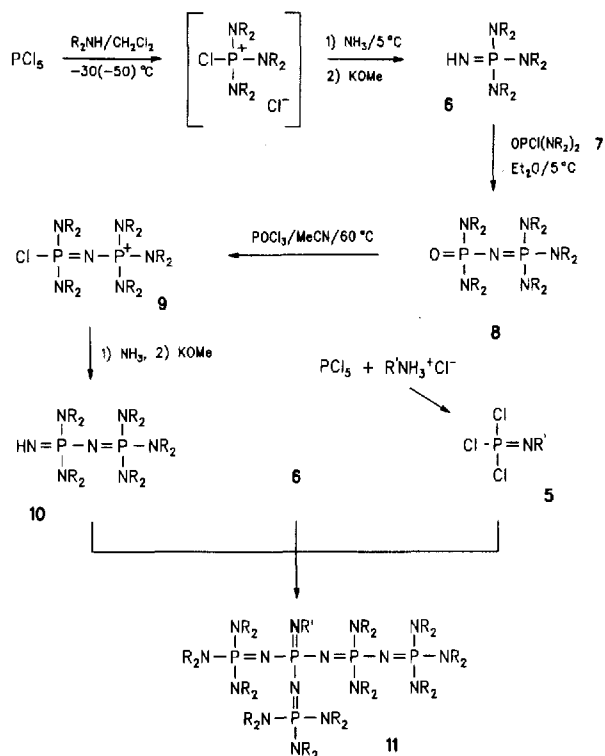
- [1] Siehe G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 373–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 373–374, zit. Lit.
- [2] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1481–1492.
- [3] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169–278; Übersichtsartikel über die Strukturen von Organometallverbindungen schwerer Alkalimetalle im Kristall. Die Einführung (S. 169–186) ist eine ausgezeichnete Darstellung der grundlegenden Prinzipien, wobei Vergleiche zu den Strukturen von Organolithiumverbindungen gezogen werden.
- [4] 2: Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Argon vor der Datensammlung in Lindemann-Kapillare eingeschmolzen.  $M_r = 829.2$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 20.204(11)$ ,  $b = 11.885(5)$ ,  $c = 22.663(12)$  Å,  $\beta = 92.72(3)^\circ$ ,  $V = 5435.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.013\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1824$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.09\text{ m}^{-1}$ . Strukturbestimmung mit Direkten Methoden, Verfeinerung bezüglich  $F^2$  mit allen 7082 unabhängigen Reflexen, Messung bei 180 K, Stoe-Siemens-Diffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome isotrop auf berechneten Lagen, der fehlgeordnete Substituent an N4 mit geometrischen Beschränkungen verfeinert.  $wR_2 = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{1/2} = 0.2031$ , konventioneller  $R$ -Wert [bezüglich  $F$ -Werten von 2949 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0610,  $S$  (bezüglich  $F^2$ ) = 1.03 für 550 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Werte für die entsprechende dreiatomige Einheit in 1:  $178.4^\circ$ , 1.38 und 1.15 Å, siehe Lit. [1].
- [6] W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 74–76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 93–95.
- [7] Erklärung des Begriffs Ringstapelung (ring stacking) und seine Bedeutung bei vielen Lithiumverbindungen: R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167–209; siehe auch K. Gregory, P. von Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [8] D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2141–2147. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie die Stapelrichtung im verwandten Imidolithium-Cuban  $[(\text{Ph}_3\text{C}=\text{NLi} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5)_4]$  ermittelt wird.
- [9] P. Anderson, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1530–1542.
- [10] W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 87–92.
- [11] C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 125–134.

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. C. Hasenfratz  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. +761/203-2815

Dr. H. Schlemper  
Fluka AG, CH-9470 Buchs (Schweiz)

Dr. L. Walz  
Daimler Benz AG, Forschungszentrum, D-89081 Ulm  
E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-70569 Stuttgart

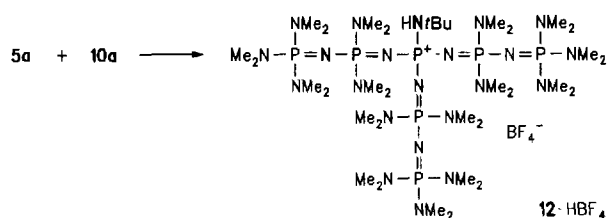
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg gefördert.



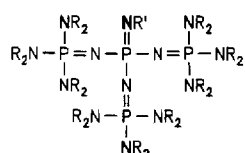
Schema 1. **5a**: R' = *t*Bu; **5b**: R' = CMe<sub>2</sub>*t*Bu; **5c**: R' = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>*t*Bu; **6a–10a**: R = Me; **6b–10b**: R<sub>2</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; **11a**: R = Me, R' = *t*Bu; **11b**: R<sub>2</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, R' = *t*Bu; **11c**: R = Me, R' = CMe<sub>2</sub>*t*Bu.

trem hygroskopisch und lipophil sowie um ca. 3 p*K*-Einheiten<sup>[10]</sup> stärker basisch als **4a**.

Das leicht herstellbare P<sub>7</sub>-System **12** zeigt, in mehrfacher Hinsicht überraschend, die Grenzen dieses Homologisierungskonzepts auf. Das Kation **12** · H<sup>+</sup> ist extrem säurelabil und wird beispielsweise durch Spuren von Essigsäure in Essigsäureestern rasch zersetzt. Phosphazen **12** konnte, vermutlich wegen der Oxidationsempfindlichkeit, noch nicht in reiner Form isoliert werden und ist nicht mehr stärker basisch als **11a**<sup>[10]</sup>.



Tauscht man nun bei **1**<sup>[11]</sup> alle Me<sub>2</sub>N- durch Pyrrolidingruppen aus, so erhöht sich die Basizität (unerwartet stark) um 1.4 p*K*-Einheiten, d. h. sogar stärker als bei der paarweisen Einbeziehung der Aminogruppen in Sechsringe<sup>[5a]</sup>. Die Effizienz dieses Konzepts bei Phosphazenbasen wurde am leicht zugänglichen P<sub>4</sub>-System **4b** bestätigt, dessen Basizität zwischen der von **4a** und der von **11a** liegt.<sup>[10]</sup>



- 4a**: R = Me; R' = *t*Bu  
**4b**: R<sub>2</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, R' = *t*Bu  
**4c**: R = Me; R' = CMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>  
**4d**: R = Me; R' = CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>

Die Anwendung beider Konzepte zur Steigerung der Basizität ergibt dann über die Kupplung von **6b** mit **7b**<sup>[12]</sup> zu **8b**<sup>[13]</sup> die stabile Base **11b**, die mit einem <sup>MeCN</sup>p*K*<sub>BH</sub>-Wert von ca. 47<sup>[10]</sup> (entsprechend einem <sup>DMSO</sup>p*K*<sub>BH</sub>-Wert von 34–35) derzeit wohl die stärkste ungeladene Base überhaupt ist. Bezüglich des thermodynamischen Deprotonierungsvermögens gegenüber Kohlenwasserstoff-Indikatoren wie Triphenylmethan ist **11b** in THF mit Lithiumdiethylamid vergleichbar, jedoch kinetisch viel aktiver und, im Verhältnis dazu, sogar weniger nucleophil als Lithiumdiisopropylamid.

Die Synthese der *t*Oct-P<sub>4</sub>-Base **4d**<sup>[15n]</sup> analog **4a** über **5b** war ein Schritt in Richtung noch weniger nucleophiler Basen. Für den Aufbau von Basen mit noch stärkerer sterischer Hinderung war kein geeigneter Aminbaustein mehr käuflich. 1,1,2-Tetramethylpropylamin (*tert*-Heptylamin) ist aufgrund der recht leichten Zugänglichkeit<sup>[14]</sup> und des, laut Molecular-Modeling-Studien, im Verhältnis zum Molgewicht hohen Abschirmungseffekts des Alkylrests besonders ökonomisch.

Die enorme sterische Hinderung der über **5c** in immer noch hohen Ausbeuten synthetisierten *t*Hept-P<sub>4</sub>-Base **4c** wird deutlich, wenn man die relativen Geschwindigkeiten der Methylierung der Basen mit MeI in der Reihe **4a–4d** vergleicht (Tabelle 1). Sowohl mit **4c** als auch mit **4d** lassen sich Alkylierungen von CH-Säuren verstärkt über den Deprotonierungsschritt steuern und sind dadurch deutlich selektiver als diejenigen mit **4a**<sup>[5b, k]</sup>.

Vom HPF<sub>6</sub>-Salz der analog **11a, b** synthetisierten *t*Hept-P<sub>5</sub>-Base **11c** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)<sup>[16]</sup>. Trotz formaler Symmetrie ist das Kation

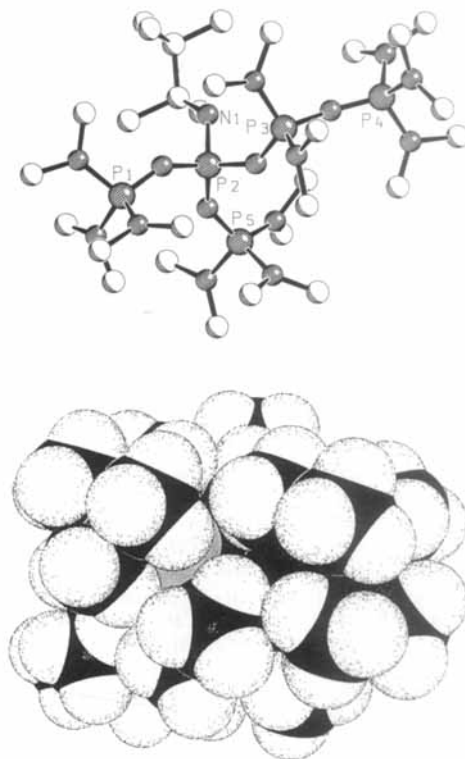


Abb. 1. Struktur des Kations von **11c** · HPF<sub>6</sub> im Kristall. Oben: Schakalbild [17] ohne H-Atome; unten: Kalottenmodell, H-Atome durch Molecular-Modeling hinzugefügt (veränderte, perspektivische Projektion ohne NH-Proton, N1 grau).

unsymmetrisch; die Phosphazenkette ist weitgehend gestreckt, die P-N-P-Winkel liegen zwischen 138 und 158°, und

Tabelle 1. Schmelzpunkte, hochgerechnete oder geschätzte  $^{\text{MeCN}}\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Werte [10] und relative Methylierungsgeschwindigkeiten von **4a–d** und **11a–c**.

Verb.	Schmp. [°C]	$^{\text{MeCN}}\text{p}K_{\text{BH}^+}$ [2]	$k_{\text{Met}}$ (rel.)
<b>4a</b> [1]	208 (Zers.)	42.6	1
<b>4d</b>	165–167 (Zers.)	42.6	0.22
<b>4c</b>	202 (Zers.)	42.6	0.001
<b>4b</b>	280 (Zers.)	ca. 44	
<b>11a</b>	97	45–46	
<b>11c</b>	96	45–46	
<b>11b</b>	214 (Zers.)	ca. 47	

die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen sind weitgehend trigonal-planar angeordnet (durchschnittliche Winkelsumme  $355^\circ$ ). Das Kalottenmodell verdeutlicht die ungewöhnlich starke sterische Abschirmung des basischen N1-Atoms, das durch die Methylgruppen der Seitenketten fast vollständig verdeckt ist. Molecular-Modeling-Studien legen nahe, daß die Konformation derartiger Phosphazenenium-Ionen überwiegend durch sterische Wechselwirkungen bestimmt ist und daß in Lösung vermutlich meist mehrere Konformere ähnlicher Energie vorliegen.

Tabelle 2. Physikalische und spektroskopische Daten [15] der neuen Verbindungen sowie Ausbeuten bei deren Synthese.

<b>4b</b> · $\text{HBF}_4$ (88%): Schmp. $208^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.26$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.77 (m, 36H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.17 (br. d, $^3J_{\text{P,H}} = 7$ Hz, 1H, NH), 3.11 (m, 36H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ )
<b>4b</b> (95%): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.71$ (m, 36H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.80 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.35 (m, 36H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ )
<b>4c</b> · $\text{HBF}_4$ (88%): Schmp. $229^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 0.90$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.32 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.21 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 6$ Hz, 1H, NH), 2.64 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 54H, $\text{NCH}_3$ ]
<b>4c</b> (94%): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 0.91$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.30 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.54 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 54H, $\text{NCH}_3$ ]
<b>4d</b> · $\text{HBF}_4$ (73%): Schmp. $205^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.00$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.39 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.57 (br. s, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.38 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 6$ Hz, 1H, NH), 2.66 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 54H, $\text{NCH}_3$ ]
<b>4d</b> (95%): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.07$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.44 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.66 (br. s, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.60 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 54H, $\text{NCH}_3$ ]
<b>11a</b> · $\text{HBF}_4$ (78%): Schmp. $153^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.26$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.56 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 12H, $\text{NCH}_3$ ), 2.65 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 36H, $\text{NCH}_3$ ], 2.66 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 18H, $\text{NCH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 31.72$ [d, $^3J_{\text{P,C}} = 5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.14 [d, $^2J_{\text{P,C}} = 5$ Hz, $\text{NCH}_3$ ], 37.19 [d, $^2J_{\text{P,C}} = 5$ Hz, $\text{NCH}_3$ ], 37.34 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5$ Hz, $\text{NCH}_3$ ), 50.09 (s, $\text{CMe}_3$ )
<b>11a</b> (96%): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.93$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.57 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, 18H, $\text{NCH}_3$ ), 2.85 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, 36H, $\text{NCH}_3$ ], 3.08 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, 12H, $\text{NCH}_3$ )
<b>11b</b> · $\text{HBF}_4$ (71%): Schmp. $144^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.24$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.59 (br. s, 1H, NH), 1.72 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.04 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.14 (m, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.18 (m, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ )
<b>11b</b> (94%): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.66$ (m, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.80 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.88 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.20 (m, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.48 (m, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.56 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ )
<b>11c</b> · $\text{HBF}_4$ (46%): Schmp. $112^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 0.90$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.32 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.56 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, 12H, $\text{NCH}_3$ ), 2.61 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 18H, $\text{NCH}_3$ ), 2.61 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 36H, $\text{NCH}_3$ ]
<b>11c</b> (94%): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.51$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.79 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.43 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 18H, $\text{NCH}_3$ ), 2.73 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 36H, $\text{NCH}_3$ ], 2.88 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 12H, $\text{NCH}_3$ )
<b>12</b> · $\text{HBF}_4$ (86%): Schmp. $261^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 1.25$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.60 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, 36H, $\text{NCH}_3$ ), 2.63 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, 54H, $\text{NCH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $30^\circ\text{C}$ , TMS): $\delta = 31.67$ [d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.23 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.85$ Hz, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ), 37.85 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ), 49.71 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.0$ Hz, $\text{CMe}_3$ )

Es spricht einiges dafür, daß mit den hier beschriebenen Phosphazenenbasen (physikalische und spektroskopische Daten siehe Tabelle 2) die Grenzen der Basenstärke stabiler ungeladener Stickstoffbasen bereits erreicht sind und, innerhalb dieses extremen Basizitätsbereichs, auch schon weitgehend die Grenzen der sterischen Hinderung. Inwieweit diese neue Klasse von Hilfsbasen Beschränkungen bei basenkatalysierten Reaktionen aufheben können oder ganz neue Möglichkeiten eröffnen, ist Gegenstand laufender Arbeiten.

Eingegangen am 16. April 1993 [Z 6013]

- [1] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1167.
- [2] Absolute Skala, bezogen auf 1,4-Diaminobutan = 20.12 (J. F. Coetzee, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1967**, 4, 45).
- [3] C. Glidewell, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 826.
- [4] Verbindung **6a** ist auf anderem Wege (wenig ergiebig) erhalten worden: G. N. Koidan, A. P. Marchenko, A. A. Kudryartsev, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 2001.
- [5] a) R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, 39, 269; b) *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1214; c) F. P. Montforts, U. M. Schwartz, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 775; d) J. Schubert, R. Schwesinger, L. Knothe, H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 2009; e) T. Netscher, R. Schwesinger, B. Trupp, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2115; f) R. Kühlmeyer, B. Seitz, T. Weller, H. Fritz, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1729; g) B. S. Sproat, B. Beijer, A. Iribarren, *Nucleic Acid Res.* **1990**, 18, 41; h) M. Fletschinger, B. Zipperer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2517; i) H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1092; j) M. Falk-Heppner, M. Keller, H. Prinzbach, *ibid.* **1989**, 101, 1281 bzw. **1989**, 28, 1253; k) T. Pietzonka, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1837; l) *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1481; m) *ibid.* **1993**, 105, 741 bzw. **1993**, 32, 716; n) einige der Basen, wie **1** (*t*-Bu-P<sub>1</sub>), **4a** (*t*-Bu-P<sub>2</sub>) und **4d** (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>), sind bei Fluka Chemie AG kommerziell erhältlich.
- [6] N-silyliertes **10a** und N-unsubstituierte Diphosphazene dieses Typs mit höheren Alkylgruppen sind bekannt: O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 275; A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, 670.
- [7] Verbindung **8a** ist zwar schon auf anderem Wege erhalten worden [8], nach unseren Erfahrungen aber so nur schwierig zu reinigen.
- [8] H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5166.
- [9] B. Castro, J.-R. Dormoy, B. Dourtooglou, G. Evin, C. Selve, J.-C. Ziegler, *Synthesis* **1976**, 751; J.-R. Dormoy, B. Castro, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3321; H. Nöth, H. J. Vetter, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1981; S. Poignant, J. R. Gauthreau, G. J. Martin, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 946.
- [10] Nach qualitativen Indikator-Experimenten zu urteilen; Titrationen von P<sub>2</sub>- und P<sub>3</sub>-Basen in THF sind im Arbeitskreis von A. Streitwieser geplant.
- [11] R. Schwesinger, J. Willaredt, unveröffentlicht.
- [12] S. R. Wilson, M. F. Price, *Synth. Commun.* **1982**, 12, 657.
- [13] Verbindung **8b** ist bereits auf anderem Wege (wenig ergiebig) erhalten worden: Z. Kiliç, N. Gündüz, E. Kiliç, H. Nazir, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1989**, 19, 453.
- [14] Z. J. Vejdelik, V. Trcka, M. Vanecek, B. Kakác, J. Holubek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1970**, 35, 2810.
- [15] Für alle BF<sub>4</sub>-Salze liegen korrekte C,H,N-Analysen und IR-Daten vor; die freien Basen sind wegen ihrer extrem hygroskopischen Eigenschaften nur mit den angegebenen NMR-Daten charakterisiert worden.
- [16] Kristallstrukturdaten von **11c**, [C<sub>25</sub>H<sub>62</sub>N<sub>16</sub>P<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>, *M* = 954.93; Kristallgröße [mm] 0.2 × 0.2 × 0.4, *a* = 2507.1(7), *b* = 2303.8(6), *c* = 1813.3(8) pm,  $\beta = 101.25(3)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.235 \text{ g cm}^{-3}$ ; linearer Absorptionskoeffizient =  $0.26 \text{ mm}^{-1}$  (MoK $\alpha$ ); monoklin, Raumgruppe C2/c, *Z* = 8; Anzahl gemessener Reflexe zwischen  $\theta = 1.75\text{--}25.0^\circ$ : 7710 ( $2\theta/\theta$ -Verfahren), Anzahl unabhängiger Reflexe: 6727, Anzahl beobachteter Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ : 3040; *R* = 0.139, *R<sub>w</sub>* = 0.076, Anzahl verfeinerter Parameter 521. Differenz-Fourier-Synthese: größte Restdichte =  $0.63 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ , größter Restfehler =  $-0.61 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ; Absorptionskorrektur: empirisch; Extinktionskorrektur: keine. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57300, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 178.