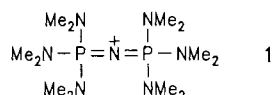


Eine sichere Synthese von Diphosphazenenium-Salzen

Von Reinhard Link und Reinhard Schwesinger*

In der Kurzmitteilung „Stabile Phosphazenenium-Ionen in der Synthese – ein leicht zugängliches, extrem reaktives ‚nacktes‘ Fluoridsalz“^[1] wurde von uns die Herstellung des Kations **1** in Nitromethan als Lösungsmittel beschrieben. Es gibt bislang zwar keine detaillierten Informationen darüber, daß Nitromethan in Verbindung mit Lewis-Säuren oder Aminen möglicherweise explosiv ist, wohl aber Hinweise darauf^[2]. Daher möchten wir empfehlen, das BF_4^- -Salz von **1**, die Vorstufe des Fluoridsalzes, nach folgender modifizierten Vorschrift zu synthetisieren.



1-BF₄: Eine fein zerriebene Mischung aus NH_4Cl (17.83 g, 0.333 mol) und NaCl (50 g) wird zusammen mit PCl_5 (208.5 g, 1.00 mol) in 300 mL POCl_3 unter kräftigem Rühren und unter Rückfluß bis zur Beendigung der Gasentwicklung (HCl) erhitzt (ca. 2 h). Das Lösungsmittel wird abdestil-

liert, der Rückstand im Vakuum bei 20 °C getrocknet und in 300 mL Chlorbenzol aufgenommen. Dimethylamin (360 g, 8.00 mol, frei von primären Aminen, Einleitungsrohr oberhalb der Lösung) wird dann (nach Trocknen über Na_2O) in die auf –20 °C gekühlte Lösung eingeleitet. Nach 7 d bei 20 °C wird unter Rühren eine Lösung von NaBF_4 (36.7 g, 0.333 mol) in 500 mL Wasser zugegeben (Vorsicht: die Lösung kann Spuren an Hexamethylphosphorsäuretriamid enthalten), die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit 50 mL Chlorbenzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und aus Wasser umkristallisiert. Für die weitere Umsetzung zu **1-F** kristallisiert man aus THF (800 mL) um und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute 103 g (72 %) **1-BF₄**, $\text{Fp} = 260^\circ\text{C}$ (Zers.); korrekte Elementaranalyse ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$), $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 30 °C, TMS): $\delta = 2.69$ (m).

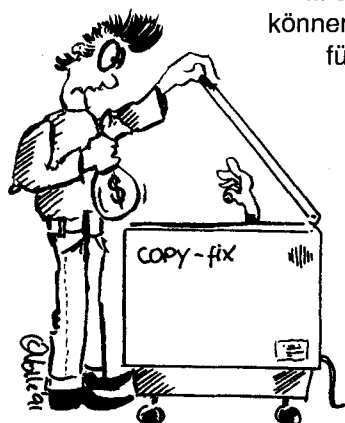
Eingegangen am 2. Mai 1992

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

[1] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1372.

[2] L. Roth, U. Weller, *Gefährliche Chemische Reaktionen*, ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg, **1982**–.

Nur Kopieren ist teurer...



... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Schork an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 6940 Weinheim

