

- [1] K. Komeya, M. Matsui in *Materials Science and Technology Vol. 11* (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), VCH, Weinheim, 1994, S. 517–565.
- [2] a) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* 1989, 245, 841–842; b) C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *ibid.* 1993, 261, 334–337; c) P. H. Fang, *J. Mater. Sci. Lett.* 1995, 14, 536–538.
- [3] F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki, K. Niihara, *Nature* 1990, 344, 421–423.
- [4] K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Jpn. Ed. 1988–)* 1991, 99, 974–982.
- [5] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger, *Nature* 1995, 374, 526–528.
- [6] a) R. Riedel, *Nicht-oxidische Keramiken aus anorganischen Vorstufen*, Materialkundlich-Technische Reihe 12, Gebrüder Bornträger Verlag, Berlin–Stuttgart, 1993; b) R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, *Nature* 1992, 355, 714–717.
- [7] D. Seyerth, G. H. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, 67, C132–C133.
- [8] a) T. Kawamura, *Mineral. J.* 1965, 4, 333–355; b) W. Schnick, *Angew. Chem.* 1993, 105, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 806.
- [9] A. Kienzle, A. Obermeyer, R. Riedel, F. Aldinger, A. Simon, *Chem. Ber.* 1993, 126, 2569–2571.
- [10] A. Obermeyer, A. Kienzle, J. Weidlein, R. Riedel, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* 1994, 620, 1357–1363.
- [11]  $\beta$ -SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>:  $Pn3m$ ,  $a_0 = 618.85(1)$  pm, innerhalb des experimentellen Fehlers lag die thermische Ausdehnung bei 0. Atomlagen  $x, y, z$  (Wyckoff-Positionen): Si 0.25, 0.25, 0.25 (2a). C 0, 0, 0 (4b). N 0.103(2), 0.103(2), 0.103(2) = (8e).  $Z = 2$ , STOE-Stadi-P-Transmissionspulverdiffraktometer mit Graphitofen,  $Co_{K\alpha}$ -Strahlung, Temperaturbereich 250–650 °C,  $\rho_{ber.} = 1.513$  g cm<sup>-3</sup>, 18 verfeinerte Parameter (5 Strukturparameter). Rietveld-Verfeinerung:  $R_{(p)} = 0.0257$ ,  $R_{w(p)} = 0.0339$ , GOF = 1.08,  $R_{(Bragg)} = 0.0178$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59342 angefordert werden.
- [12] M. J. Zawarotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 283–288.
- [13] Rietveld-Verfeinerungsprogramm LHPM 7: a) D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* 1981, 14, 149; b) C. J. Howard, R. J. Hill, *Aust. J. E. C. Res. Estab. Rep. AAEC M112*, 1986.
- [14] H.-D. Schädler, L. Jäger, I. Senf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1115–1120.
- [15] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4676–4679.
- [16] Die lineare Carbodiimidgruppe mit  $D_{nh}$ -Symmetrie bedingt im IR-Spektrum ausschließlich asymmetrische Streck- und Deformationsschwingungen, während bei der Cyanamidgruppe mit niedrigerer Symmetrie ( $C_{2v}$ ) die Bande der symmetrischen Streckschwingung nicht verboten ist. Deshalb ist das Fehlen der symmetrischen Streckschwingung in SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und Si<sub>2</sub>CN<sub>4</sub> ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen der Carbodiimidstruktur und nicht der Cyanamidstruktur (siehe auch Lit. [24]).
- [17] Si<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>:  $Aba2$ ;  $a = 544$ ,  $b = 1358$ ,  $c = 481$  pm. Atomlagen  $x, y, z$  (Wyckoff-Positionen): Si 0.101, 0.197, -0.061 (8b). N(1) –0.093, 0.260, 0.067 (8b). N(2) 0.029, 0.076, 0 (8b). C 0, 0, 0 (4a).  $Z = 4$  (Man beachte, daß diese Parameter lediglich zur Beschreibung der Topologie dienen). Siemens-D500-Pulverdiffraktometer mit Reflexionsgeometrie,  $Co_{K\alpha}$ -Strahlung,  $T =$  ca. 25 °C,  $\rho_{ber.} = 2.318$  g cm<sup>-3</sup>, 24 Parameter verfeinert (10 Strukturparameter). Rietveld-Verfeinerung:  $R_{(p)} = 0.117$ ,  $R_{w(p)} = 0.154$ , GOF = 9.6,  $R_{(Bragg)} = 0.067$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59342 angefordert werden.
- [18] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1991, 47, 2438–2441.
- [19] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1407–1411.
- [20] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. Synop.* 1989, 194–195.
- [21] M. J. Sole, A. D. Yoffe, *Proc. R. Soc. A* 1964, 227, 498–522.
- [22] K. M. Adams, M. J. Cooper, M. J. Sole, *Acta Crystallogr.* 1964, 17, 1449–1451.
- [23] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* 1995, 50, 1245–1251.
- [24] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Comp.* 1994, 206, 179–184.
- [25] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* 1962, 16, 2263–2266.
- [26] A. Kienzle, K. Wurm, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, *From Molecules to Materials, in Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, 1996, S. 725–731.
- [27] a) J. Bill, A. Kienzle, F. Aldinger, R. Riedel, DE 4447534 A1, 1996; b) D. Seyerth, C. Strohmann, A. J. Perotta, J. P. Gardner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994, 327, 191–199.
- [28] Zur simultan durchgeführten TGA/MS-Analyse wurde eine Netzsch STA 429 verwendet, an die ein Balzers QMG 420 gekoppelt war. Die TEM-Aufnahmen wurden an einem mit einem HP-Ge-Detektor (NORAN, System Voyager) ausgestatteten Philips-CM20-Mikroskop bei 200 kV Beschleunigungsspannung erhalten. FT-IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-1750-Spektrometer aufgenommen, und MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Varian-Unity +400- und einem Bruker-MSL-300-Spektrometer erhalten, die mit einem Standardprobenkopf ausgerüstet waren. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, D-53424 Remagen-Bandorf, angefertigt oder an einem LECO TC-426-N/O-Analysator (für Stickstoff und Sauerstoff), an einem LECO CS-244-Analysator (für Kohlenstoff) und an einem ICP-AES-Spektrometer (Instruments SA, JY-70+, für Silicium) erhalten.
- [29] I. A. Vostokov, Yu. I. Dergunov, A. S. Gordetsov, *Zh. Obshch. Khim.* 1977, 47, 1769–1771.
- [30] J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow, H. Krieg, *CALPHAD Comp. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 1981, 5, 125–140.

## Synthese und Trennung der Enantiomere des konfigurationsstabilen Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v)-Ions\*\*

Jérôme Lacour,\* Catherine Ginglinger, Chantal Grivet und Gérald Bernardinelli

*In memoriam Wolfgang Oppolzer*

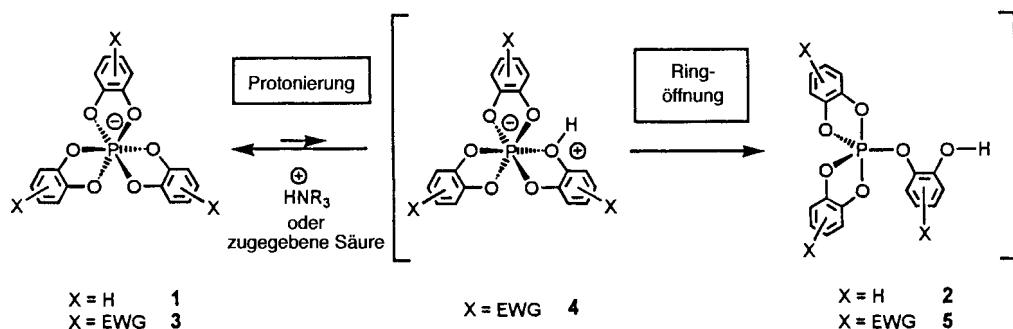
Die oktaedrische Umgebung des fünfwertigen, hexakoordinierten Phosphors ermöglicht die Bildung chiraler Anionen durch Komplexierung des Phosphoratoms mit drei identischen, symmetrischen, zweizähnigen Liganden.<sup>[11]</sup> Enantiomerenreine Anionen mit einer solchen  $D_3$ -Symmetrie könnten in einer Reihe von Gebieten nützlich sein, die sich mit chiralen oder prosterogenen kationischen Spezies beschäftigen, beispielsweise bei der Trennung enantiomerer Kationen, bei der Bestimmung ihrer Enantiomerenreinheit oder bei asymmetrischen Synthesen mit kationischen Spezies. Allerdings treten mit den bekannten optisch reinen oder angereicherten Phosphat(v)-Ionen mit hexakoordiniertem Phosphor<sup>[12]</sup> Probleme auf wegen ihrer geringen konfigurativen<sup>[2g–k]</sup> und/oder chemischen Stabilität (Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Oxidationsmitteln).<sup>[2a–e]</sup> Unser Ziel war daher die einfache Synthese eines konformativ stabilen Anions mit hexakoordiniertem Phosphor und dessen Trennung in die Enantiomere.

Das Anion **1**, Tris(benzoldiolato)phosphat(v), (Schema 1) ist zwar als Ammoniumsalz leicht aus Catechol,  $PCl_5$  und einem Amin zugänglich, jedoch konfigurationslabil:<sup>[2j, k]</sup> Enantiomerenangereichertes **1**,<sup>[3]</sup> mit Brucin als Amin stereoselektiv synthetisiert, epimerisiert in Lösung schnell. Mechanistische Untersuchungen von Koenig und Klaebe<sup>[2i–k]</sup> haben gezeigt, daß die Racemisierung von **1** durch Säure katalysiert wird und bezüglich des Substrats nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verläuft. Um die Ergebnisse zu erklären, wurde ein irregulärer Mechanismus mit einer intramolekularen, „einsitzigen“ Dissoziation vorgeschlagen:<sup>[2h, j]</sup> Ringöffnung von **1** zu einem trigonal-bipyramidalen Spirophosphoran-Intermediat **2**, gefolgt von einer Pseudorotation der Substituenten um das Phosphoratom und einer „zufälligen“ Recyclisierung bewirken

[\*] Dr. J. Lacour, C. Ginglinger, C. Grivet  
Département de Chimie Organique  
Université de Genève  
30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)  
Telefax: Int. + 22/328-7396  
E-mail: lacour@sc2a.unige.ch

Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève

[\*\*] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung und Herrn P. Kamalapriya, Herrn A. Pinto, Herrn J.-P. Saulnier, Herrn W. Kloeti und Frau E. Sandmeyer für NMR- und MS-Messungen.



Schema 1. Hypothetische, säurekatalysierte Ringöffnung. Die Anionen **1** und **3** sind willkürlich mit absoluter *M*-Konfiguration dargestellt. EWG: Elektronenziehende Gruppe.

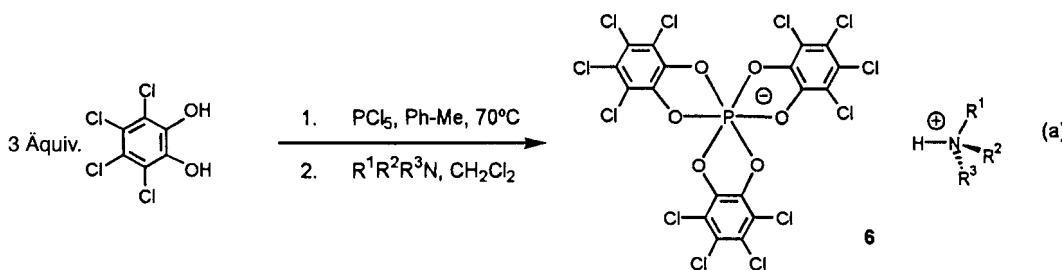
den beobachteten Verlust der Chiralität. Auf der Grundlage der gemessenen kinetischen Parameter ( $\Delta H^\ddagger = 20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -4.1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) schlugen die Autoren vor, daß die Pseudorotation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei.

Unserer Meinung nach sollte die beobachtete Säurekatalyse eher die Ringöffnung zum Phosphoran (Schema 1, **1**  $\rightarrow$  **2**) als den Pseudorotationsschritt beeinflussen: Die Protonierung<sup>[4]</sup> eines Sauerstoffatoms eines Catecholatringes von **1** durch zugegebene Säure (oder durch das Ammonium-Gegenion) bildet eine bessere Abgangsgruppe und fördert die Öffnung zum Phosphoran **2**, das für die Epimerisierung notwendig ist.<sup>[5]</sup>

Wenn die Ringöffnung mit der vorherigen Protonierung eines Sauerstoffatoms des Catecholatringes zusammenhängt, würde die abnehmende Basizität der Sauerstoffatome der Phosphatgruppe **3** eine Protonierung (**3**  $\rightarrow$  **4**) verhindern. Gestoppt würde dann auch die Öffnung zum Phosphoran (**4**  $\rightarrow$  **5**) und schließlich die Epimerisierung. Bei Verwendung von Catecholen mit elektronenziehenden Substituenten (EWG) sollte demnach die Synthese konfigurationsstabilier Phosphat(v)-Ionen **3** mit hexakoordiniertem Phosphoratom möglich sein.

Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir beschlossen, das Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v)-Ion, TRISPHAT (**6**: Ammonium-TRISPHAT-Salz), herzustellen, das mit dem elektronenarmen, leicht zugänglichen Tetrachlorcatechol synthetisiert werden kann.<sup>[6, 7]</sup> Die erhöhte sterische Hinderung in der Umgebung des Phosphoratoms als Folge der Substitution der Wasserstoffatome durch Chloratome wurde als Vorteil für spätere Anwendungen des Anions angesehen.

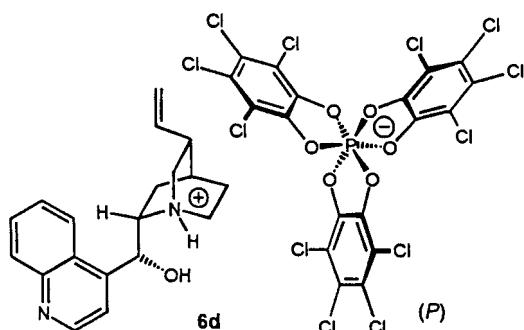
Tetrachlorcatechol bildet leicht Phosphat(v)-Ionen mit hexakoordiniertem Phosphoratom [Gl. (a)]: Die Behandlung von



$\text{PCl}_5$  mit 3 Äquivalenten Tetrachlorcatechol in heißem Toluol, gefolgt von der Zugabe eines Amins, liefert die Ammoniumphosphatsalze **6a–e** in guten Ausbeuten (Benzylammoniumsalz **6a** 74%, Morphiniumsalz **6b** 89%, Tributylammoniumsalz **6c** 72% und die Cinchonidiniumsalze **6d–e** 50–70%).<sup>[8]</sup> <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **6a–e** zeigen ein einziges Signal im Bereich  $\delta = -79$  bis  $-82$ , was für Phosphat(v)-Ionen mit ungesättigten cyclischen Substituenten charakteristisch ist.<sup>[9]</sup> Mit Cinchoni-

din<sup>[10]</sup> entstanden Gemische der diastereomeren Salze Cinchonidinium-(*P*)-TRISPHAT **6d** und Cinchonidinium-(*M*)-TRISPHAT **6e** mit variabler Diastereoselektivität ( $[\alpha]_D^{20} = +30$  bis  $-40$ ,  $c = 0.1$  in EtOH).<sup>[11]</sup> Eine Änderung der spezifischen optischen Drehung der Gemische **6a–e** in organischen Lösungsmitteln wurde nicht beobachtet, ein erster Hinweis auf die stabile Konfiguration von **6**.

Um die konfigurative Stabilität von TRISPHAT weiter zu untersuchen, wurde das Anion in optisch reiner Form hergestellt. Eine effiziente Enantiomerentrennung von TRISPHAT durch Kristallisieren von **6d–e** in EtOAc/Aceton (3:1) ergab nach Filtration reines **6d** als Feststoff mit einem



Molekül EtOAc in 48–52% Ausbeute ( $[\alpha]_D^{20} = -375$ ,  $c = 0.111$  in EtOH). Eine fast perfekt oktaedrische Struktur und eine absolute *P*-Konfiguration wurden eindeutig durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).<sup>[12]</sup> Die größte Abweichung von Oktaederwinkel am Phosphoratom beträgt  $2.9^\circ$ . Die Chelatringe sind im wesentlichen planar, die maximale Abweichung des Phosphoratoms von der gemittelten Ebene beträgt  $0.25 \text{ \AA}$ . Die Orientierungen der Chelatringe in bezug auf die zentrale pseudodreizählige Achse sind  $53^\circ$ ,  $57^\circ$  und  $56^\circ$ . Die mittlere P-O-Bindungslänge ist  $1.714 \text{ \AA}$ .<sup>[18]</sup> Zwei P-O-Bindungen (P-O(1) und P-O(3)) sind deutlich länger als die anderen. Eine genauere

Betrachtung läßt vermuten, daß dies im Falle der P-O(3)-Bindung auf eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Ammonium zurückzuführen ist. Die relative Anordnung von Anionen und Kationen in der Packung der Moleküle ist

durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wasserstoffatomen des Ammoniums ( $\text{N}(2a) \cdots \text{O}(3) = 3.06(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(02a) \cdots \text{O}(3) = 2.27(9) \text{ \AA}$ ,  $\text{N}(2a)\text{-H}(02a) \cdots \text{O}(3) = 154^\circ$ ) und durch die Stapel-Wechselwirkungen zwischen einem Chelatring und dem aromatischen Teil des Kations festgelegt (mittlerer Abstand zwischen den Ebenen =  $3.59 \text{ \AA}$ ).

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen, die Munoz für aus Pyrocatechol hergestellte Phosphate beschrieben hat:

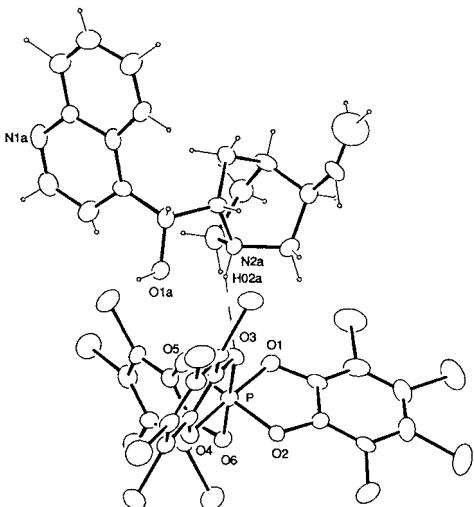


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von **6d** im Kristall mit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den anionischen und den kationischen Einheiten. Gezeigt sind Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Ein EtOAc-Molekül wurde weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P-O(1) 1.726(6), P-O(2) 1.715(6), P-O(3) 1.725(6), P-O(4) 1.705(6), P-O(5) 1.711(6), P-O(6) 1.700(6).

Der spezifische Drehwert von Lösungen von **6d** änderte sich bei Raumtemperatur nicht, was die chemische und konfigurative Stabilität von TRISPHAT mit einem Ammonium-Gegenion demonstriert.

Wir sind dabei, die konfigurative Stabilität von TRISPHAT-Salzen zu untersuchen. Anwendungen von enantiomerenreinem TRISPHAT als chiralem Reagens werden ebenfalls studiert.

#### Experimentelles

**6a–e:** Tetrachlortcatechol (5.21 g, 21.0 mmol, 3.0 Äquiv.) wurde innerhalb von 30 min portionsweise zu einer 50 °C warmen Lösung von  $\text{PCl}_5$  (1.46 g, 7.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (17 mL) gegeben. Der dabei entstehende Chlorwasserstoff wurde mit konzentrierter Natronlauge aufgefangen. Die Reaktionsmischung wurde zwölf Stunden bei 70 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum eingeengt. Das resultierende graue Pulver wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (45 mL) und Hexan (5 mL) suspendiert. Bei Zugabe einer Lösung des Amins (1.0 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) fiel ein weißer Feststoff aus. Die Mischung wurde zur Vervollständigung der Fällung zwölf Stunden gerührt und dann durch einen Büchnertrichter filtriert. Der Feststoff, die Ammonium-TRISPHAT-Salze **6a–e**, wurde mit kaltem Hexan gewaschen und unter verminderter Druck bei 50 °C getrocknet.

Enantiomerentrennung: **6d**–e (z.B. 202.2 mg, 0.19 mmol,  $[\alpha]_D^{20} = +30$ ,  $c = 0.14$  in EtOH) wurde ohne weitere Reinigung in EtOAc (3 mL) suspendiert. Aceton (ca. 1 mL) wurde hinzugegeben, um den Niederschlag vollständig aufzulösen. Bei langsamem Verdunsten des Acetons innerhalb 3–5 Tagen kristallisiert **6d**·EtOAc in farblosen Plättchen aus (105.4 mg, 0.099 mmol,  $[\alpha]_D^{20} = -375$ ,  $c = 0.111$  in EtOH, Schmp. 245–260 °C (Zers.)). Durch Einengen des Filtrats im Vakuum erhält man hauptsächlich **6e** (94.6 mg, 0.089 mmol,  $[\alpha]_D^{20} = +230$ ,  $c = 206$  in EtOH) als weißen Feststoff.

Wenn die spezifische optische Drehung von isoliertem **6d** unterhalb des erwarteten Wertes liegt ( $-306 < [\alpha]_D^{20} < -370$ ), erhöht ein zweites Umkristallisieren unter denselben Bedingungen den Wert auf –375.

Eingegangen am 2. Oktober 1996 [Z 9606]

**Stichworte:** Chiralität · Cinchonidin · Enantiomerentrennung · Phosphor

- [1] Übersichten über Verbindungen mit hexakoordiniertem Phosphor: a) M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, *Top. Stereochem.* **1968**, 3, 76; b) D. Hellwinkel in *Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, S. 185; c) R. Luckenbach in *Methoden der Organischen Chemie, Band E2* (Hrsg.: M. Regitz), Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 897; d) R. A. Cherkasov, N. A. Polezhaeva, *Usp. Khim.* **1987**, 56, 287; *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 163; e) R. Burgada, R. Setton in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1994**, S. 185; f) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 927.
- [2] a) D. Hellwinkel, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 356; b) *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3628; c) *ibid.* **1966**, 99, 3660; d) *ibid.* **1966**,

99, 3642; e) D. Hellwinkel, S. F. Mason, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 640; f) D. Hellwinkel, H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1056; g) A. Munoz, G. Gence, M. Koenig, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1433; h) M. Koenig, A. Klaebe, A. Munoz, R. Wolf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 955; i) A. Klaebe, M. Koenig, R. Wolf, P. Ahlberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 570; j) J. Cavezzan, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, A. Klaebe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 795; k) M. Koenig, A. Klaebe, A. Munoz, R. Wolf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 40; l) D. Hellwinkel, *Dt. Patent* 1 235 913, **1967**; *Chem. Abstr.* **1967**, 67, 64537.

- [3] Die absolute Konfiguration von **1** (*P* oder *M*) im Salz **1a** ist nicht bekannt.
- [4] Die Röntgenstrukturanalysen der Alkylammoniumsalze von **1** zeigen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Ammoniums und den Sauerstoffatomen der Phosphateinheit: a) H. R. Allcock, E. C. Bissell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3154; b) H. R. Allcock, E. C. Bissell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 676.
- [5] Das intermediente Phosphoran **2** wurde nicht direkt beobachtet. Die Struktur von **2** könnte trigonal-bipyramidal quadratisch-pyramidal oder eine Zwischenform sein. Ein quadratisch-pyramidales **2** wäre achiral, die Ringöffnung von **1** somit eine direkte Racemisierung. Arbeiten zur Struktur von Spirophosphorananen: a) T. E. Clark, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1653; b) *ibid.* **1979**, 18, 1660; c) *ibid.* **1979**, 18, 1668; d) A. Schmidpeter, T. von Criegern, W. S. Sheldrick, D. Schomburg, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2857.
- [6] Der  $pK_a$ -Wert der ersten Ionisierung von Catecholen kann dazu dienen, den elektronischen Effekt von Substituenten am Catechol abzuschätzen: Tetrachlortcatechol  $pK_{a1} = 6.63$ , Pyrocatechol  $pK_{a1} = 10.87$ . Eine Liste von  $pK_a$ -Werten findet man in: D. H. Rosenblatt, J. Epstein, M. Levitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3277.
- [7] Ein Tris(tetrachlorobenzoldiolato)phosphat(v)-Ion wurde als Zersetzungsprodukt eines Spirophosphorans in  $\text{CDCl}_3$  beschrieben: I. V. Shevchenko, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1325.
- [8] Isolierte Ausbeute.
- [9] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski in *<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1993**, S. 62.
- [10] Cinchonidin wurde für die Trennung der Enantiomere von Tris(benzoldiolato)-arsenat(v)-Ionen eingesetzt: a) J. H. Craddock, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2839; b) J. Mason, S. F. Mason, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1919; c) G. E. Ryschewitsch, J. M. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7234.
- [11] Die spezifische optische Drehung von Cinchonidiniumchlorid ist  $[\alpha]_D^{20} = -78.8$ ,  $c = 0.08$  in EtOH.
- [12] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6d**·EtOAc:  $[\text{P}(\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4)_3]^{+}[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4]^{+}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ,  $M_r = 1152.1$ ;  $\mu = 7.47 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2328$ ,  $D_x = 1.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.4484(5)$ ,  $b = 15.4486(8)$ ,  $c = 25.918(1)$  Å,  $V = 4583.9(4)$  Å $^3$ , berechnet aus 22 Reflexen ( $46^\circ < 2\theta < 59^\circ$ ), farblose Prismen  $0.12 \times 0.15 \times 0.35$  mm. Die Zelldimensionen und Reflexintensitäten wurden bei 190 K auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å;  $0 < h < 12$ ,  $0 < k < 16$ ,  $0 < l < 27$  und deren Anti-Reflexe) gemessen. Von 6229 gemessenen Reflexen waren 5507 unabhängig, davon 4986 beobachtbar ( $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ );  $R_{\text{int}}$  für äquivalente Reflexe betrug 0.03. Auf die Daten wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen angewendet [13] ( $A^* \text{ min}$ ,  $\text{max} = 2.167$ , 3.675). Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN 87 über Direkte Methoden gelöst [14], alle anderen Rechnungen wurden mit XTAL-System [15] und den ORTEP-Programmen [16] durchgeführt. Die Chiralität/Polarität der Struktur wurde verfeinert, der absolute Strukturparameter [17] konvergierte zu  $x = 0.00(2)$ . Eine Verfeinering in der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate an  $F$  mit der Gewichtung  $1/\sigma^2(F)$  ergab schließlich Werte von  $R = 0.046$  und  $\omega R = 0.035$  für 651 Variable und 4986 beobachtete Reflexe. Wasserstoffatome (außer denen am Vinylkohlenstoffatom C(19) und des eingeschlossenen AcOEt-Moleküls) wurden lokalisiert und verfeinert ( $U_{\text{iso}} = 0.05$  Å $^2$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-150“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@camcrys.cam.ac.uk).
- [13] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 1035.
- [14] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, Universities of York, England, und Louvain-la-Neuve, Belgien, **1987**.
- [15] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, Hrsg. *XTAL3.2 User's Manual*, Universities of Western Australia und Maryland, **1972**.
- [16] C. K. Johnson, *ORTEP II*; Report ORNL-5138; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, **1976**.
- [17] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Cryst. Sect. A* **1985**, 41, 500.
- [18] Zum Vergleich: Die mittleren P–O-Bindungslängen in den bereits beschriebenen Verbindungen **6** und **1** betragen 1.714 [7] bzw. 1.717 Å [4].