

- [40] R. A. Cox u. A. Katchalsky, *Biochem. J.* 126, 1039 (1972).  
 [41] T. M. Schuster, B. R. Jennings u. G. Spach in: Nobel Symp. 11. Almqvist u. Wiksell, Stockholm 1969.  
 [42] Vgl. z. B.: S. N. Timasheff in A. Veis: Biological Polyelectrolytes. Marcel Dekker, New York 1970.  
 [43] M. Mevarech u. E. Neumann, Progr. Rep. Weizmann Inst. Israel (1972).  
 [44] E. Neumann, noch unveröffentlicht.  
 [45] G. Weisbuch u. E. Neumann, *Biopolymers*, im Druck.  
 [46] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* 51, 1551 (1955).  
 [47] J. A. Enderby, *Trans. Faraday Soc.* 51, 835 (1955).  
 [48] Vgl. z. B.: E. Kneller: *Ferromagnetismus*. Springer-Verlag, Berlin 1962.  
 [49] L. Boltzmann, *Poggendorfs Ann. Erg.* 7, 624 (1876).  
 [50] E. Neumann u. A. Katchalsky, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 69, 993 (1972).  
 [51] E. Neumann u. K. Rosenheck, *J. Membrane Biol.* 10, 279 (1972).

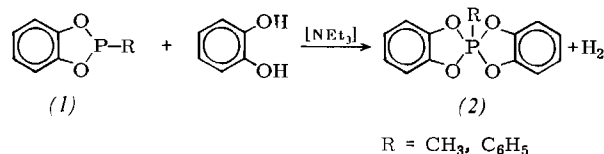
- [52] E. Neumann, D. Nachmansohn u. A. Katchalsky, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 70, 727 (1973).  
 [53] B. C. Abbott, A. V. Hill u. J. V. Howarth, *Proc. Roy. Soc. London B* 148, 149 (1958); J. V. Howarth, R. D. Keynes u. J. M. Ritchie, *J. Physiol. (London)* 194, 745 (1968).  
 [54] A. Katchalsky, *Neurosci. Res. Program Bull.* 9, 397 (1971).  
 [55] B. Edelstein, *J. Theor. Biol.* 29, 57 (1970).  
 [56] H. Beusch, P. Figuth u. E. Wicke, *Chem.-Ing.-Tech.* 44, 445 (1972).  
 [57] M. Ginzburg, L. Sachs u. B. Z. Ginzburg, *J. Gen. Physiol.* 53, 187 (1970).  
 [58] A. Katchalsky in G. C. Quarton, T. Melnechuk u. F. O. Schmitt: *The Neurosciences*, Vol. 1. The Rockefeller Univ. Press, New York 1967, S. 326.  
 [59] G. Oster, A. Perelson u. A. Katchalsky, *Nature* 234, 393 (1971); *Quart. Rev. Biophys.*, im Druck.  
 [60] M. Eigen, *Naturwissenschaften* 58, 465 (1971).  
 [61] I. Prigogine u. G. Nicolis, *Quart. Rev. Biophys.* 4, 107 (1971).

## ZUSCHRIFTEN

### Alkyl- und Aryl-hydridobis(o-phenylendioxo)-phosphat(1-), ein stabiles Spiroanion mit hexakoordiniertem Phosphor<sup>[\*\*]</sup>

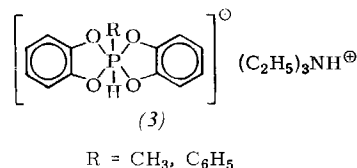
Von Markus Wieber und Keywan Foroughi<sup>[\*]</sup>

Reaktionen von Derivaten des fünfbindigen Phosphors verlaufen oft über Zwischenstufen mit hexakoordiniertem P-Atom<sup>[1]</sup>. Uns gelang es erstmals, bei der Überführung von dreibindigem in fünfbindigen Phosphor durch die Reaktion<sup>[2]</sup>



ein stabiles Zwischenprodukt mit hexakoordiniertem Phosphor zu isolieren.

Methyl(oder phenyl)hydridobis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) kann präparativ durch Umsetzung der 1,3,2-Benzodioxaphosphole (1) mit Brenzcatechin und Triäthylamin im Molverhältnis 1:1:1 als Triäthylammonium-Salz (3) erhalten werden.



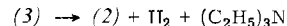
Wie aus den NMR-Spektren (Tabelle 1) hervorgeht, liegen die Produkte auch im polaren Lösungsmittel in der Spiroform mit der Koordinationszahl 6 für das P-Atom

[\*] Prof. Dr. M. Wieber und cand. chem. K. Foroughi  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] Wir danken Herrn Dr. W. Buchner für die Diskussion der NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

und einer P—H-Bindung<sup>[3]</sup> vor und nicht in einer eventuell diskutierbaren<sup>[4, 5]</sup> offenen Form mit der Koordinationszahl 5 und einer O—H-Bindung.

Reines (3) zersetzt sich exotherm<sup>[6]</sup> bei 83°C (R = CH<sub>3</sub>) bzw. 128°C (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) unter Dehydrierung, d. h. Freisetzen stöchiometrischer Mengen Triäthylamin sowie Wasserstoff und Bildung des Spirophosphorans (2).



Diese Zersetzungsreaktion ist die Ursache der Katalysatorwirkung von Triäthylamin im ersten Reaktionsschema.

Tabelle 1. NMR-Daten der Anionen von (3), gelöst in CD<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, TMS extern, δ in ppm, J in Hz)			
R = CH <sub>3</sub> :	δ = 0.6	3 H/d	J <sub>P-C-H3</sub> = 10.7
		/d	J <sub>H-P-C-H3</sub> = 1.5
	= 6.4	1 H/d	J <sub>P-H</sub> = 620
		/q	J <sub>H3-C-P-H</sub> = 1.5
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> :	= 6.0	8 H/m	
	δ = 6.7	1 H/d	J <sub>P-H</sub> = 642
	= 6.9	5 H/m	
	= 6.0	8 H/m	
<sup>31</sup> P-NMR (40.5 MHz, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> extern, δ in ppm)			
R = CH <sub>3</sub> :	δ = +113.5		
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> :	δ = +108.8		

#### Arbeitsvorschrift:

Zu äquivalenten Mengen von Phosphol und Triäthylamin in Diäthyläther tropft man langsam unter N<sub>2</sub>, Eiskühlung und Rühren eine ätherische Lösung von Brenzcatechin. Der ausfallende weiße Niederschlag wird in einer Umkehrfritte filtriert, mit Äther gewaschen und am Vakuum getrocknet. Ausbeute an sehr hygroskopischem (3) > 95%.

Eingegangen am 26. Februar 1973 [Z 811]

[1] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi u. P. Gillespie, *Angew. Chem.* 85, 99 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 91 (1973).

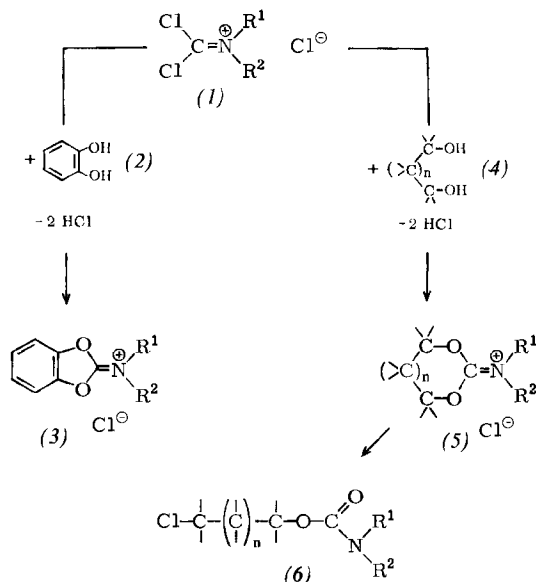
- [2] M. Wieber u. W. R. Hoos, *Monatsh. Chem.* 101, 776 (1970).  
 [3] M. L. Lopez, M.-T. Boisdon u. J. Barrans, *C. R. Acad. Sci. Paris C* 275, 299 (1972).  
 [4] D. Hellwinkel u. H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.* 103, 1056 (1970).  
 [5] H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada u. R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 612.  
 [6] Thermal Analyzer Mod. 990, Du Pont.

## Synthese von Chloralkyl-carbamaten aus Diolen und Phosgenimonium-Salzen<sup>[1]</sup>

Von Brigitte LeClef, Jacques Mommaerts, Bernard Stelander und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

(Dichlormethylen)ammonium-chloride („Phosgenimonium-Salze“) (1) reagieren mit *o*-Dihydroxybenzol (2) zu 1,3-Benzodioxol-2-ylidenammonium-chloriden (3)<sup>[2]</sup>. Wir fanden jetzt, daß aliphatische Diöle (4) mit (1) über die thermisch unbeständigen Imoniumchloride (5) zu Chloralkyl-carbamat (6) reagieren. Hohe Ausbeuten erhält man im allgemeinen mit symmetrischen 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diolen (Tabelle 1). Chloralkyl-carbamate waren bisher nur durch vielstufige Synthesen mit Phosgen, Isocyaniden oder Carbamoyl-halogeniden zugänglich<sup>[4-6]</sup>.

Bei der Umsetzung von Pinakol (2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) mit (1) bleibt die Reaktion auf der Stufe (5) stehen. (5) ist in diesem Falle thermisch beständig, vermutlich weil das Chlorid-Ion infolge sterischer Hinderung den Ring nicht anzugreifen und zu öffnen vermag. Dem entspricht, daß man aus *cis*-Cyclohexan-1,2-diol das *trans*-2-Chlorcyclohexyl-carbamat erhält, und daß unsymmetrische Diöle bevorzugt die Produkte liefern, deren Bildung durch Angriff des Chlorid-Ions auf der am wenigsten behinderten Seite des Ringes in (5) erklärt werden kann (Tabelle 2).



Am Stickstoff unsubstituierte Chloralkyl-carbamate (6),  $R^1 = R^2 = H$ , erhält man aus Diolen und Chlorcyan in Gegenwart von  $HCl$ <sup>[3]</sup>, und entsprechend bilden sich Chloralkyl-carbamate mit sekundärem Stickstoffatom (6),  $R^2 = H$ , aus Isocyanid-dichloriden und  $HCl$ , vermutlich ebenfalls über eine Zwischenstufe vom Typ (5)<sup>[7]</sup> (Tabelle 3).

### Arbeitsvorschriften:

**Synthese von 2-Chloräthyl-*N,N*-dimethylcarbamate:** 3.1 g (0.05 mol) Glykol werden bei 25°C zu einer gerührten Suspension von 8.1 g (0.05 mol) (1) in Dichlormethan ge-

Tabelle 1. Aus Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammonium-chlorid (1) und symmetrischen Diolen synthetisierte Chloralkyl-*N,N*-dimethylcarbamate  $R-O-C(=O)-N(CH_3)_2$ .

Diol	Reaktionsbedingungen	Carbamat R	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS=0) δ (ppm)
Äthylenglykol	25°C	$Cl-(CH_2)_2[4]$	100	90/13	2.98 (6H, s); 3.74 (2H, t); 4.32 (2H, t)
<i>cis</i> -Cyclohexan-1,2-diol	$CH_2Cl_2$ , 30 min Sieden	<i>trans</i> -2-Chlorcyclohexyl	92	80/0.5	1.00–2.42 (8H, m); 2.98 (6H, s); 3.60–4.40 (1H, m); 4.38–5.92 (1H, m)
$(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$	25°C	$(CH_3)_2C(CH_2Cl)-CH_2$	95	102–110/13	1.02 (6H, s); 2.98 (6H, s); 3.36 (2H, s); 4.00 (2H, s)
$CH_2(CH_2OH)_2$	25°C	$Cl-(CH_2)_3$	96	100–105/13	2.08 (2H, q); 2.96 (6H, s); 3.64 (2H, t); 4.24 (2H, t)
$CH_2[CH(CH_3)OH]_2$	25°C	$CH_3-CHCl-CH_2-(CH_3)$	90	100/13	1.22 (3H, d); 1.50 (3H, d); 2.98 (6H, s); 4.18 (1H, m); 5.00 (1H, m)
$HO-(CH_2)_4-OH$	$CH_2Cl_2$ , 30 min Sieden	$Cl-(CH_2)_4$	40	100–102/13	1.58–2.10 (4H, m); 2.98 (6H, s); 3.64 (2H, m); 4.18 (2H, m)

[\*] Dipl.-Chem. B. LeClef, J. Mommaerts, B. Stelander und Prof. Dr. H. G. Viehe  
 Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain  
 Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

tropft. Man rührt, bis sich (1) vollständig gelöst hat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird destilliert. Man erhält 7.5 g (ca. 100%) 2-Chloräthyl-*N,N*-dimethylcarbamate.