

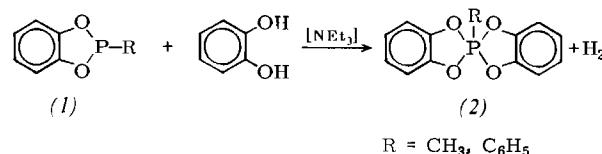
- [40] R. A. Cox u. A. Katchalsky, Biochem. J. 126, 1039 (1972).
- [41] T. M. Schuster, B. R. Jennings u. G. Spach in: Nöbel Symp. 11. Almqvist u. Wiksell, Stockholm 1969.
- [42] Vgl. z. B.: S. N. Timashev in A. Veis: Biological Polyelectrolytes. Marcel Dekker, New York 1970.
- [43] M. Mevarech u. E. 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 B148, 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. 55, 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*-phenylenedioxo)-phosphat(1-), ein stabiles Spiroanion mit hexakoordiniertem Phosphor^[**]

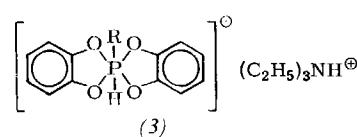
Von Markus Wieber und Keywan Foroughi^[*]

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



ein stabiles Zwischenprodukt mit hexakoordiniertem Phosphor zu isolieren.

Methyl(oder phenyl)hydridobis(*o*-phenylenedioxo)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.



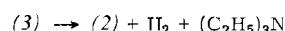
Wie aus den NMR-Spektren (Tabelle 1) hervorgeht, liegen die Produkte auch im polaren Lösungsmittel in der Spiroform mit der Koordinationszahl 6 für das P-Atom

[*] 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^[3] vor und nicht in einer eventuell diskutierbaren^[4,5] offenen Form mit der Koordinationszahl 5 und einer O—H-Bindung.

Reines (3) zerstetzt sich exotherm^[6] bei 83 °C (R = CH₃) bzw. 128 °C (R = C₆H₅) unter Dehydrierung, d. h. Freisetzen stöchiometrischer Mengen Triäthylamin sowie Wasserstoff und Bildung des Spirophosphorans (2).



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

Tabelle 1. NMR-Daten der Anionen von (3), gelöst in CD₃CN.

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

Arbeitsvorschrift:

Zu äquivalenten Mengen von Phosphol und Triäthylamin in Diäthyläther tropft man langsam unter N₂, 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).

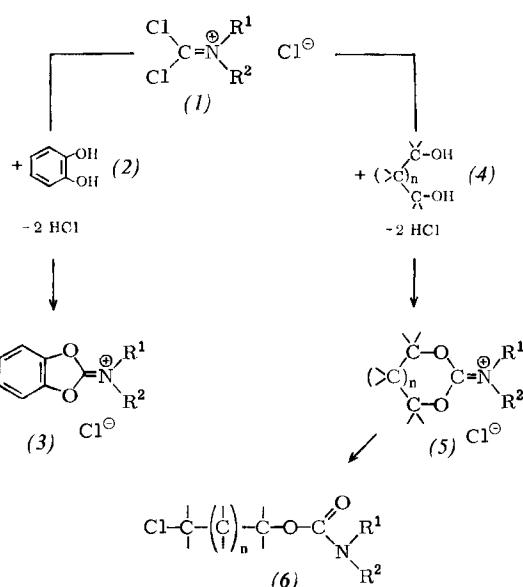
- [2] M. Wieber u. W. R. Hoos, Monatsh. Chem. 101, 776 (1970).
[3] M. L. Lopez, M.-T. Boisdon u. J. Barrans, C. R. Acad. Sci. Paris C 275, 299 (1972).
[4] D. Hellwinkel u. H. J. Wilfinger, Chem. Ber. 103, 1056 (1970).
[5] H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada u. R. Wolf, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 612.
[6]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

Synthese von Chloralkyl-carbamaten aus Diolen und Phosgenimonium-Salzen^[1]

Von Brigitte LeClef, Jacques Mommaerts,
Bernard Stelander und Heinz Günter Viehe^[*]

(Dichlormethylen)ammonium-chloride („Phosgenimonium-Salze“) (1) reagieren mit *o*-Dihydroxybenzol (2) zu 1,3-Benzodioxol-2-ylidenammonium-chloriden (3)^[2]. Wir fanden jetzt, daß aliphatische Diole (4) mit (1) über die thermisch unbeständigen Imoniumchloride (5) zu Chloralkyl-carbamaten (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^[4-6].

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 Diole 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), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, erhält man aus Diolen und Chlorcyan in Gegenwart von HCl^[3], und entsprechend bilden sich Chloralkyl-carbamate mit sekundärem Stickstoffatom (6), $\text{R}^2 = \text{H}$, aus Isocyanid-dichloriden und HCl, vermutlich gleichfalls über eine Zwischenstufe vom Typ (5)^[7] (Tabelle 3).

Arbeitsvorschriften:

Synthese von 2-Chloräthyl-N,N-dimethylcarbamat: 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 $\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Diol	Reaktionsbedingungen	Carbamat R	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	NMR (CDCl_3 , TMS=0) δ (ppm)
Äthylenglykol	25°C	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2$ [4]	100	90/13	2.98 (6 H, s); 3.74 (2 H, t); 4.32 (2 H, 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 (8 H, m); 2.98 (6 H, s); 3.60-4.40 (1 H, m); 4.38-5.92 (1 H, m)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	25°C	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CH}_2$	95	102-110/13	1.02 (6 H, s); 2.98 (6 H, s); 3.36 (2 H, s); 4.00 (2 H, s)
$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	25°C	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3$	96	100-105/13	2.08 (2 H, q); 2.96 (6 H, s); 3.64 (2 H, t); 4.24 (2 H, t)
$\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$	25°C	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)$	90	100/13	1.22 (3 H, d); 1.50 (3 H, d); 2.98 (6 H, s); 4.18 (1 H, m); 5.00 (1 H, m)
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	CH_2Cl_2 , 30 min Sieden	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4$	40	100-102/13	1.58-2.10 (4 H, m); 2.98 (6 H, s); 3.64 (2 H, m); 4.18 (2 H, 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 röhrt, bis sich (1) vollständig gelöst hat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird destilliert. Man erhält 7.5 g (ca. 100%) 2-Chloräthyl-*N,N*-dimethylcarbamat.