

**Zeitschrift:** Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.  
Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société  
Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative  
= Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

**Herausgeber:** Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 144 (1964)

**Artikel:** Esters d'acides du phosphore avec les alcools [alpha]-acétyléniques, et  
produits d'addition d'halogènes

**Autor:** Rabinowitz, J. / Cherbuliez, E.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-90638>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

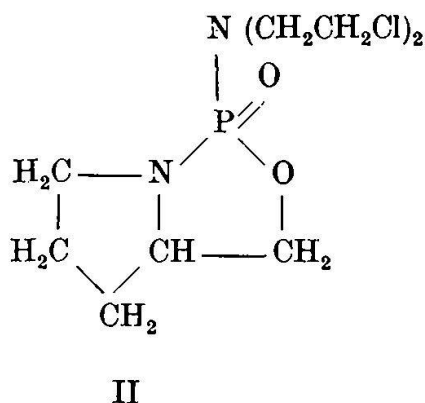
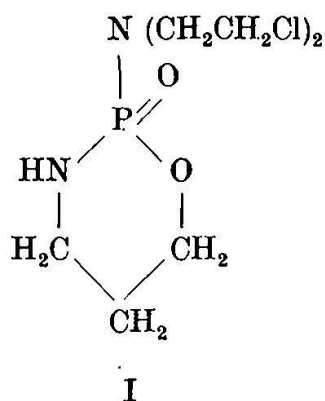
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.04.2025

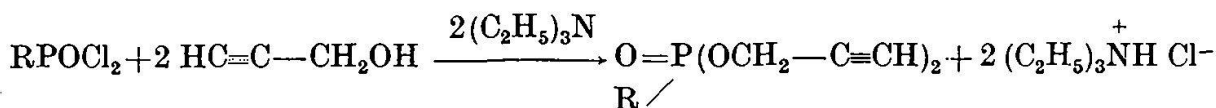
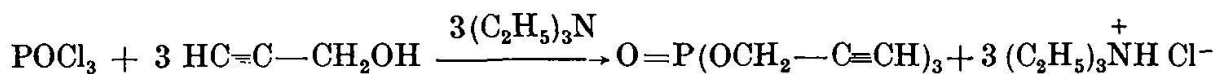
**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**



Chemotherapy National Center in Bethesda, Md., eingehend hinsichtlich seiner cytostatischen Eigenschaften geprüft wurde. Es zeigte an Ratten hohe Wirksamkeit gegen die feste Form der Dunning-Leukämie (5 DL). An anderen Testobjekten war aber der therapeutische Index im Vergleich mit Endoxan geringer. Das steht wahrscheinlich einerseits im Zusammenhang damit, dass in II ein tertiärer Stickstoff vorliegt, während Endoxan I einen sekundären Stickstoff enthält; andererseits ist auch bekannt, dass der therapeutische Index des Endoxans sich beim Übergang zum Fünfringhomologen etwa fünffach verringert.

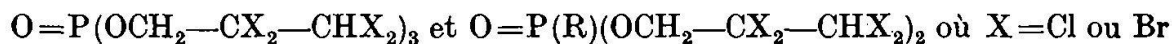
**12. J. RABINOWITZ, E. CHERBULIEZ (Genève) – Esters d'acides du phosphore avec les alcools  $\alpha$ -acétyléniques, et produits d'addition d'halogènes.**

La réaction entre alcools  $\alpha$ -acétyléniques (p. ex. alcool propargylique) et chlorures d'acides du phosphore pentavalent ( $\text{POCl}_3$  et  $\text{RPOCl}_2$ ) en présence de bases tertiaires, conduit aux esters neutres correspondants:



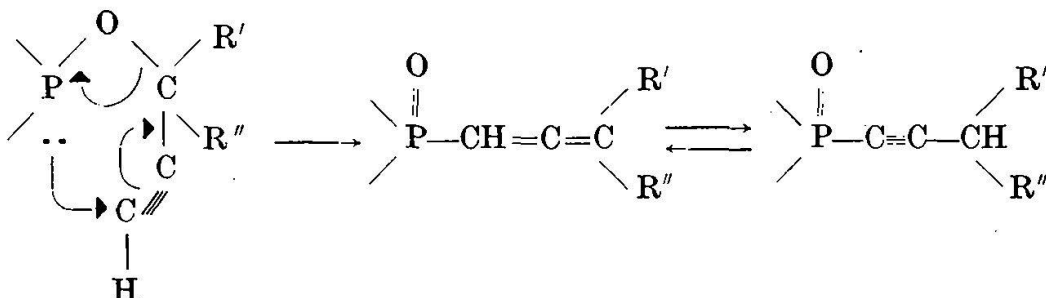
Nous avons ainsi préparé le phosphate tripropargylique ainsi que les chlorométhanephosphonate, cyclohexanephosphonate et benzène-phosphonate dipropargyliques. Ces nouveaux esters additionnent facilement 2 atomes d'un halogène par reste propargylique, pour donner les dérivés dihalogéno-allyliques correspondants:  $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2-\text{CX}=\text{HCX})_3$ , et  $\text{O}=\text{P}(\text{R})(\text{OCH}_2-\text{CX}=\text{HCX})_2$  où  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{I}$ ; ces dérivés allyliques

chlorés ou bromés peuvent encore fixer 2 atomes de Cl (addition relativement rapide) ou de brome (addition lente) par double liaison, pour donner les dérivés tétrachloro- ou tétrabromo-propyliques correspondants :



Nous n'avons pas obtenu de dérivés tétraiodopropyliques.

Les chlorures d'acides du phosphore trivalent par contre, traités en présence de bases tertiaires par les alcools  $\alpha$ -acétyléniques énumérés, fournissent non pas des esters des acides du  $\text{P}^{\text{III}}$  correspondant, mais des produits résultant d'un réarrangement intervenant déjà à basse température, probablement selon un mécanisme cyclique du type  $\text{S}_{\text{Ni}}$  :



Il y a donc passage du phosphore trivalent au phosphore pentavalent avec formation d'une liaison P-C. La forme la plus stable est probablement la forme acétylénique, mais parfois la forme allénique prédomine dans le produit de réaction ou se forme même exclusivement; cela dépend de la nature des substituants  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$ . Avec  $\text{R}_2\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}$  on aboutit à des oxydes de phosphine tertiaire (a), avec  $\text{R}^{\text{III}}\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , on obtient des esters phosphoniques (b) et avec  $\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  ou  $(\text{RO})_2\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}$ , des esters phosphoniques (c). Des observations analogues ont été faites récemment ailleurs pour certains représentants de ces divers types.

Dans le cas de la réaction de  $\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  avec le méthyl-2-butyne-3-ol-2, l'éthynyl-1-cyclohexanol-1 et l'alcool propargylique, nous avons mis en évidence la formation de dérivés alléniques ou acétyléniques par spectroscopie IR. L'hydrolyse ménagée en milieu légèrement alcalin des esters phosphoniques neutres conduit aux monoesters phosphoniques correspondants; par hydrolyse en milieu chlorhydrique, on obtient les acides phosphoniques en question. Nous avons isolé notamment l'acide diméthylallène-phosphonique  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{CHPO}_3\text{H}_2$ .

L'alcool propargylique et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , en présence de base tertiaire, donnent un mélange d'ester allène- et d'ester propyne-(benzène-phosphinique).

Une étude complète paraîtra dans «*Helvetica Chimica Acta*».