

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

Autor(en): **Rabinowitz, J. / Cherbuliez, E.**

Objekttyp: **Article**

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**

Band (Jahr): **144 (1964)**

PDF erstellt am: **27.05.2024**

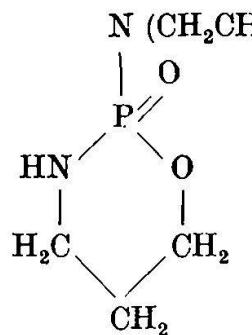
Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90638>

Nutzungsbedingungen

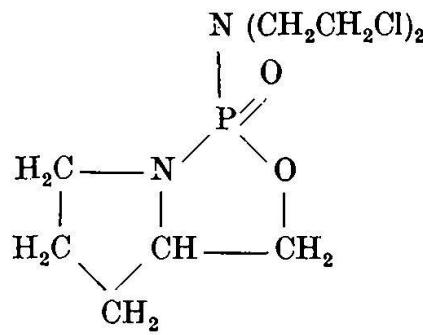
Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.



I

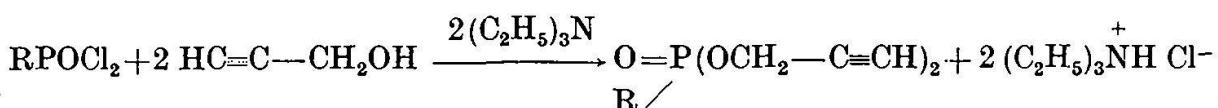


II

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.

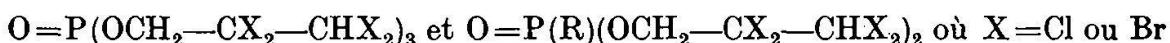
12. J. RABINOWITZ, E. CHERBULIEZ (Genève) – Esters d'acides du phosphore avec les alcools α -acétyléniques, et produits d'addition d'halogènes.

La réaction entre alcools α -acétyléniques (p. ex. alcool propargylique) et chlorures d'acides du phosphore pentavalent (POCl_3 et RPOCl_2) en présence de bases tertiaires, conduit aux esters neutres correspondants:



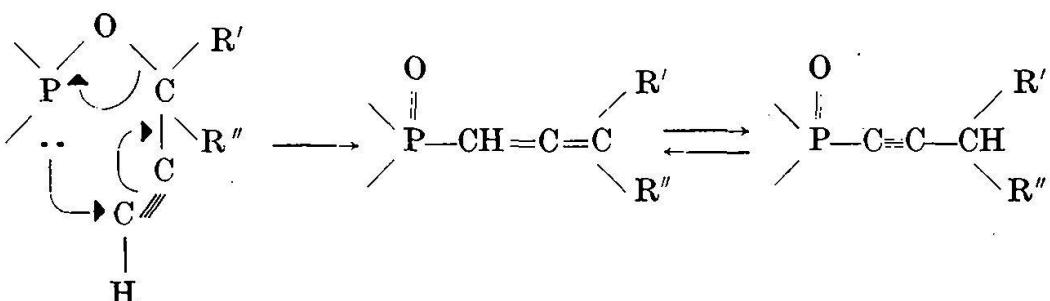
Nous avons ainsi préparé le phosphate tripropargylique ainsi que les chlorométhanephosphonate, cyclohexanephosphonate et benzènephosphonate dipropargyliques. Ces nouveaux esters additionnent facilement 2 atomes d'un halogène par reste propargylique, pour donner les dérivés dihalogéno-allyliques correspondants: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



Nous n'avons pas obtenu de dérivés tétraiodopropylques.

Les chlorures d'acides du phosphore trivalent par contre, traités en présence de bases tertiaires par les alcools α -acétyléniques énumérés, fournissent non pas des esters des acides du P^{III} correspondant, mais des produits résultant d'un réarrangement intervenant déjà à basse température, probablement selon un mécanisme cyclique du type S_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 R' et R''. Avec R₂PCl on aboutit à des oxydes de phosphine tertiaire (a), avec RPCl₂, on obtient des esters phosphiniques (b) et avec PCl₃ ou (RO)₂PCl, 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 PCl₃ 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 diméthyllallène-phosphonique (H₃C)₂C=C=CHPO₃H₂.

L'alcool propargylique et C₆H₅PCl₂, 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».