

Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration zu verschiedenen Zeiten wie bisher [2] mit Titanylsulfat. Die in Fig. 4 aufgetragene H_2O_2 -Konzentration nach 20 Std. ist – da deren Zunahme hier noch etwa zeitproportional ist (s. Fig. 2 und 3) – ein Mass für die Geschwindigkeit der Autoxydationsreaktion.

SUMMARY

The effect of various ligands on Mn^{2+} -catalysed radical and H_2O_2 formation by autoxidation of cytostatic hydrazine derivatives has been investigated. The catalytic action is activated by ligands which favour formation of the tervalent state of manganese ion. This finding is discussed in terms of possible mechanisms.

Institut für anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. ZELL, H. BRINTZINGER, B. PRIJS & H. ERLLENMEYER, *Experientia* **20**, 117 (1964).
- [2] H. ERLLENMEYER, R. ZELL, H. BRINTZINGER & B. PRIJS, *Helv.* **47**, 792, 876 (1964).
- [3] P. STRÄULI, *Oncologia* **72**, 143 (1959).
- [4] S. D. RUBBO, A. ALBERT & M. MAXWELL, *Brit. J. exptl. Pathol.* **23**, 69 (1942); A. ALBERT, S. D. RUBBO, R. J. GOLDACRE, M. E. DAVEY & J. D. STONE, *ibid.* **26**, 160 (1945); A. ALBERT & R. GOLDACRE, *Nature* **161**, 95 (1948).
- [5] E. A. ZELLER, *Biochem. Z.* **339**, 13 (1963).
- [6] L. E. EBERSON & K. PERSSON, *J. med. pharm. Chemistry* **5**, 738 (1962).
- [7] R. M. SMITH & R. A. ALBERTY, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2376 (1956).
- [8] K. BERNEIS, M. KOFLER, W. BOLLAG, P. ZELLER, A. KAISER & A. LANGEMANN, *Helv.* **46**, 2157 (1963).
- [9] H. BRINTZINGER, *Helv.* **44**, 935 (1961).
- [10] G. G. HAMMES & M. L. MORRELL, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1497 (1964).
- [11] G. SARTORI, *Gazz. chim. ital.* **64**, 3 (1934).
- [12] V. C. BARRY, M. L. CONALTY, J. M. DENNENY & F. WINDER, *Nature* **178**, 596 (1957).
- [13] J. I. WATTERS & I. M. KOLTHOFF, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2455 (1948).
- [14] G. ENGELSMAN, A. YAMAMOTO, E. MARKHAM & M. CALVIN, *J. physic. Chemistry* **66**, 2517 (1962).
- [15] J. HALPERN, *Quart. Rev.* **15**, 207 (1961).
- [16] S. FALLAB, *Chimia* **16**, 189 (1962).
- [17] K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Helv.* **47**, 1440 (1964).

178. Recherches sur la formation et la transformation des esters LII [1]¹⁾

Monoesters phosphoreux de divers types d'alcools

par Emile Cherbuliez, F. Hunkeler, G. Weber et J. Rabinowitz

(23 V 64)

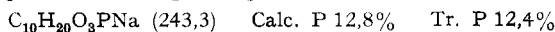
Nous avons déjà montré que de nombreux alcools primaires et secondaires pouvaient être estérifiés directement par chauffage avec l'acide phosphoreux, en donnant exclusivement – dans nos conditions de travail et d'isolement – les acides monoalcoylphosphoreux correspondants [2]. Cette réaction marche particulièrement bien dans le cas d'alcools peu volatils comme les amino-alcools, les alcools supérieurs [3], les diols [1], etc., car on peut alors effectuer cette estérification sous vide et éliminer ainsi l'eau qui se forme au cours de la réaction.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1653.

Ici, nous allons étudier quelques nouveaux monoesters phosphoreux d'alcools terpéniques, d'alcools non saturés, du diméthyl-2,2-propane-diol-1,3, du difluoro-1,3-propanol-2, et particulièrement d'hydroxynitriles. La plupart de ces esters ont été obtenus par action directe de l'acide phosphoreux sur les alcools correspondants, sauf dans deux cas, ainsi que nous le verrons plus loin.

A. *Monoesters phosphoreux d'alcools terpéniques*. MILOBEDZKI [4] a déjà préparé l'acide menthylphosphoreux par chauffage du menthol avec PCl_3 en solution dans le toluène, suivi d'une hydrolyse sélective du mélange. Nous avons obtenu cet ester en chauffant tout simplement, sous vide, des quantités équimoléculaires de menthol et d'acide phosphoreux.

Menthylphosphite de sodium. 0,05 mole de menthol et 0,05 mole d'acide phosphoreux sont chauffés 20 h à 78° , sous vide (trompe à eau). A ce moment, l'estérification est de l'ordre de 50%. Après refroidissement, on dissout le mélange dans le minimum d'alcool et verse cette solution dans de l'eau glacée. Il se forme un dépôt visqueux; on décante le mélange eau-alcool et triture le résidu plusieurs fois avec ce même mélange, ce qui permet l'élimination intégrale de l'acide phosphoreux qui n'a pas réagi. On met ensuite le résidu en suspension dans H_2O et neutralise à pH 4,5-5 par NaOH dilué, en agitant continuellement la suspension. On obtient une sorte d'émulsion que l'on évapore à sec sous vide. Repris par de l'acétone (qui dissout le menthol encore présent) le résidu se transforme en un précipité de menthylphosphite de Na, que l'on filtre et sèche sous vide sur P_2O_5 . Rendement: 3,7 g (30%). Ce produit ne consomme pas de base entre méthylorange et phénolphthaléine, ce qui montre bien qu'il s'agit d'un monoester.

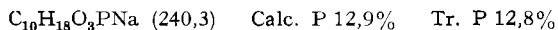


Le géraniol et le bornéol, traités par l'acide phosphoreux de la façon déjà décrite, ne se laissent estérifier qu'à raison de 10%, même au bout de 70 h, ce qui rend l'isolement des monoesters phosphoreux correspondants très laborieux, voire impossible.

La réaction entre POCl_3 et PCl_3 avec les alcools terpéniques non cycliques, en présence de base tertiaire, étant déjà connue [5], nous avons étudié uniquement celle de PCl_3 avec le bornéol.

Nous n'avons pas étudié l'action de H_3PO_3 sur d'autres alcools terpéniques non cycliques, à cause de nombreuses transformations (p. ex. cyclisation) que ceux-ci subissent sous l'effet d'acides forts.

Bornylphosphite de sodium. Dans un ballon à 3 cols muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'une ampoule à robinet, on introduit 7,7 g (0,05 mole) de PCl_3 et 30 ml d'éther. On place le ballon dans un bain de glace et ajoute petit à petit, sous bonne agitation, 70 ml d'une solution étherée contenant 7,7 g de bornéol (0,05 mole) et 6 g de triéthylamine (léger excès). L'addition terminée, on enlève le bain de glace et laisse revenir le mélange, toujours sous agitation, à température ambiante. On ajoute alors lentement une solution concentrée d'hydrogénocarbonate de Na, élimine la phase étherée (qui ne contient que du bornéol: soit env. 1 g) et acidifie la phase aqueuse par HCl. Il se forme un dépôt visqueux qu'on lave plusieurs fois à l'eau glacée, jusqu'à élimination complète des ions chlorure, pour le neutraliser ensuite à pH 4,5-5 par NaOH dilué. La solution obtenue est évaporée à sec sous vide. Le résidu (partiellement soluble dans l'acétone), traité à plusieurs reprises par de l'éther anhydre, fournit finalement un précipité de bornylphosphite de Na pur. Rdt: 2,4 g (20%). Pas de consommation au titrage entre méthylorange et phénolphthaléine.



B. *Monoesters phosphoreux d'alcools non saturés, du diméthyl-2,2-propanediol-1,3 et du difluoro-1,3-propanol-2*. L'estérification de l'alcool allylique et du butynediol-1,4 par l'acide phosphoreux se fait normalement; après 24 h de chauffe, on note déjà une estérification de l'ordre de 20 à 40%. Il en est de même du difluoro-1,3-

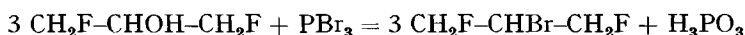
propanol-2 et du diméthyl-2,2-propanediol-1,3. Avec le butynediol-1,4, on obtient un mélange de monoester phosphoreux et de diester diphosphoreux diprimaire, soit $\text{HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OPO}_2\text{H}$ et $\text{HO}_2\text{POCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OPO}_2\text{H}$ alors que le diméthyl-2,2-propanediol-1,3 conduit au monoester exclusivement, quelle que soit la quantité d'acide phosphoreux mise en œuvre.

Mode opératoire: 0,1 à 0,2 mole d'alcool et 0,1 à 0,3 mole de H_3PO_3 sont chauffés 14–90 h, à 60–75° (sous vide lorsque l'alcool est peu volatil). Après refroidissement, on reprend la masse par une suspension de carbonate d'un métal alcalinoterreux et neutralise ce mélange par l'hydroxyde correspondant à pH 8,2. On traite éventuellement par du noir animal, ajoute 1 vol. d'alcool, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, repris par du méthanol anhydre, laisse déposer un précipité du sel alcalinoterreux du diester diprimaire (dans le cas d'un diol où les 2 groupements hydroxyle seraient estérifiés par 2 molécules d'acide phosphoreux), alors que le sel alcalinoterreux du monoester (soit du diol, soit d'un monoalcool) y est soluble. On filtre le diester diprimaire, lave avec peu de méthanol et sèche le précipité sous vide sur P_2O_5 . Le filtrat est évaporé à sec sous vide. Le résidu, repris par de l'acétone, donne un précipité du sel alcalinoterreux du monoester phosphoreux, qui est d'emblée pur. Rdt: 15 à 50%.

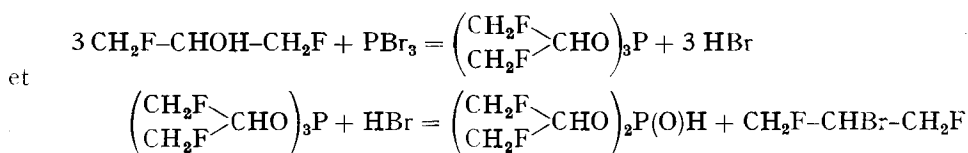
Quant à l'alcool propargylique, il n'est estérifié qu'à raison de 10 à 15%, même au bout de 24 h. Les esters phosphoreux d'alcools α -acétyléniques présentent par ailleurs des possibilités de réarrangements en dérivés allène- ou alcyne-phosphoniques (v. p.ex. PUDOVIK & ALADZHEVA [6]), sur lesquels nous reviendrons dans un prochain mémoire.

Les conditions d'estérification et les rendements obtenus figurent dans le tableau I. Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau II.

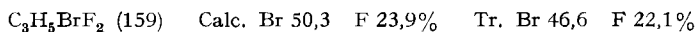
Nous avons préparé le difluoro-1,3-propyl-2-phosphite de Ca par hydrolyse partielle du di- et triester phosphoreux correspondant. En effet, lorsque nous avons fait réagir le difluoro-1,3-propanol-2 avec PBr_3 , en vue d'obtenir le dérivé bromé correspondant selon:



il s'est formé, à côté du dérivé bromé voulu, un mélange de di-(difluoro-1,3-propyl-2)-phosphite et de tri-(difluoro-1,3-propyl-2)-phosphite, probablement selon:



Bromo-2-difluoro-1,3-propane et difluoro-1,3-propyl-2-phosphite de calcium. On ajoute goutte à goutte et sous bonne agitation 100 g (0,37 mole) de PBr_3 à 97 g (1,01 mole) de difluoro-1,3-propanol-2, en maintenant la température à 15–20°. S'il y a dégagement de HBr, on plonge le ballon dans de l'eau glacée. Après adjonction de la totalité du PBr_3 , on continue l'agitation pendant 2 h à température ambiante. On distille ensuite le mélange sous vide de 80 à 100 Torr jusqu'à ce que la température des vapeurs atteigne 60°. Le distillat est lavé deux fois par H_2SO_4 conc. et deux fois par H_2O , séché ensuite sur Na_2CO_3 et CaCl_2 , filtré et fractionné (colonne VIGREUX) à pression atmosphérique. On obtient 22,0 g de bromo-2-difluoro-1,3-propane, Eb. 102–103°/720 Torr.



Le résidu de la première distillation est filtré, et le filtrat, fractionné sous vide poussé. On obtient 46 g d'une fraction Eb. 125–132°/1 Torr, constituée par un mélange de diester et de triester phosphoreux (P tr. 11,3%; P calc.: triester 9,8%, diester 13,0%).

Par hydrolyse partielle de ce mélange (ou du résidu avant fractionnement), on obtient le monoester difluoro-1,3-propyl-2-phosphoreux.

Tableau I. *Esters phosphoreux d'alcools*

Alcool de départ	g	(mole)	H ₃ PO ₃ g	(mole)	Température °C	Durée de la réaction h	Pression Torr
H ₂ C=CH-CH ₂ OH	11	(0,2)	8,2	(0,1)	60	16	740
HOCH ₂ -C≡C-CH ₂ OH	8,6	(0,1)	8,2	(0,1)	60	90	20
	8,6	(0,1)	16,4	(0,2)	60	90	20
	8,6	(0,1)	24,6	(0,3)	75	45	20
FCH ₂ -CHOH-CH ₂ F	9,6	(0,1)	8,2	(0,1)	75	20	740
HOCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OH	4,2	(0,04)	6,6	(0,08)	70	16	20
HC≡C-CH ₂ OH	5,6	(0,1)	8,2	(0,1)	70	14	740

*) La présence de la liaison P-H a été vérifiée par spectroscopie IR.

Tableau II. *Analyses*

Ester	Formule brute	P. M.
H ₂ C=CH-CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , H ₂ O	C ₃ H ₆ O ₃ PBa _{0,5} , H ₂ O	207,8
HOCH ₂ -C≡C-CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , 0,5 diol	C ₄ H ₆ O ₄ PBa _{0,5} , 0,5 C ₄ H ₆ O ₂	260,9
HO ₂ POCH ₂ -C≡C-CH ₂ OPO ₂ H, 1 diol -----Ba----- 	C ₄ H ₆ O ₆ P ₂ Ba, C ₄ H ₆ O ₂	435,7
(CH ₂ F) ₂ CH-OPO ₂ HCa _{0,5}	C ₃ H ₆ O ₃ F ₂ PCa _{0,5}	179
HOCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OPO ₂ HCa _{0,5}	C ₅ H ₁₂ O ₄ PCa _{0,5}	187
HC≡C-CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , H ₂ O	C ₃ H ₄ O ₃ PBa _{0,5} , H ₂ O	205,8

Tableau III. *Monoester phosphoreux obtenus*

Hydroxynitrile	g	(mole)	H ₃ PO ₃ g	(mole)	Température °C	Durée de la réaction h
CH ₃ -CHOH-CN	3,55	(0,05)	4,1	(0,05)	100	16
N≡C-CH ₂ -CH ₂ OH	3,55	(0,05)	8,2	(0,1)	70	16
	3,55	(0,05)	12,3	(0,15)	85	15
	7,1	(0,1)	4,1	(0,05)	85	14
N≡C-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,7	(0,02)	1,65	(0,02)	85	18
N≡C-C(CH ₃) ₂ -OH	4,3	(0,05)	4,1	(0,05)	80	18
NC-(CH ₂) ₁₄ -CH ₂ OH	2,5	(0,01)	1,5	(0,02)	80	19

*) Mélange d'amide et de nitrile d'après les spectres IR.

Tableau IV. *Analyses*

Monoester	Formule brute	P. M.
CH ₃ -CH(OPO ₂ HBa _{0,5})-CONH ₂ , H ₂ O	C ₃ H ₇ O ₄ NPBa _{0,5} , H ₂ O	238,9
N≡C-CH ₂ CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , 2H ₂ O	C ₃ H ₅ O ₃ NPBa _{0,5} , 2H ₂ O	238,9
N≡C-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , H ₂ O	C ₄ H ₇ O ₃ NPBa _{0,5} , H ₂ O	234,9
(CH ₃) ₂ C(OPO ₂ HBa _{0,5})-CONH ₂ , H ₂ O	C ₄ H ₉ O ₄ NPBa _{0,5} , H ₂ O	252,9
N≡C-(CH ₂) ₁₄ CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , 4H ₂ O	C ₁₆ H ₃₁ O ₃ NPBa _{0,5} , 4H ₂ O	456,3


non saturés, d'un diol et d'un alcool fluoré

Monoester obtenu	Rdt		Diester diprimaire obtenu	Rdt	
	g	%		g	%
H ₂ C=CH-CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , H ₂ O	3,6	17			
HOCH ₂ -C≡C-CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , 0,5 diol*)	3,6	14	HO ₂ POCH ₂ -C≡C-CH ₂ OPO ₂ H, 1 diol*)	2,6	12
			└─────────── Ba ───────────┘		
	3,6	14		4,4	20
FCH ₂ -CH(OPO ₂ HCa _{0,5})-CH ₂ F	2,3	9		10,5	48
HOCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OPO ₂ HCa _{0,5}	4,5	25			
HC≡C-CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , H ₂ O	1,0	13			
	1,3	7			

des esters du tableau I

Analyses					
F _{calc.} %	F _{tr.} %	P _{calc.} %	P _{tr.} %	Métal _{calc.} %	Métal _{tr.} %
		14,9	15,4	33,0	31,4
		11,9	12,1	26,3	24,5
		14,2	14,2	31,6	31,2
21,2	21,0	17,3	17,2	11,2	11,2
		16,6	17,1	10,7	10,4
		15,0	14,8	33,3	32,9

par action de H₃PO₃ sur des hydroxynitriles

Monoester obtenu	Rendement		Remarques Spectres IR. -C≡N	
	g	%		
CH ₃ -CH(OPO ₂ HBa _{0,5})-CONH ₂ , H ₂ O	2,0	17	-	+
NC-CH ₂ CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , 2H ₂ O*)	1,4	12	+	+
	5,2	43		
	2,2	18	+	+
NC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , H ₂ O*)	1,0	20	+	+
(CH ₃) ₂ C(OPO ₂ HBa _{0,5})-CONH ₂ , H ₂ O	6,7	53	-	+
NC-(CH ₂) ₁₄ CH ₂ OPO ₂ HBa _{0,5} , 4H ₂ O*)	0,45	11	+	+

des esters du tableau III

Analyses					
N _{calc.} %	N _{tr.} %	P _{calc.} %	P _{tr.} %	Ba _{calc.} %	Ba _{tr.} %
5,9	5,9	12,9	13,3	28,7	27,7
5,9	6,0	12,9	13,1	28,7	26,3
6,0	5,8	13,1	12,6	29,1	28,1
5,5	5,4	12,2	12,3	27,0	26,7
3,1	3,1	6,8	6,2	15,0	14,3

23,0 g du mélange sont repris par une suspension aqueuse de carbonate de calcium. En présence de phénolphthaléine, on ajoute ensuite de la chaux (solide ou lait de chaux) par petites portions jusqu'à persistance de la coloration rose. On ajoute alors 1 vol. d'alcool, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu est généralement constitué par le sel calcique pur du monoester. Sinon, on le dissout dans du méthanol, filtre s'il y a lieu et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu pulvérulent est constitué par du difluoro-1, 3-propyl-2-phosphite de calcium pur. Rdt 10 g (66%).

$C_3H_6O_3F_2PCa_{0,5}$ (179) Calc. F 21,2 P 17,3 Ca 11,2% Tr. F 20,1 P 17,2 Ca 11,2%

C. *Monoesters phosphoreux d'hydroxynitriles*. Les hydroxynitriles sont relativement facilement estérifiés par l'acide phosphoreux, mais non les cyanophénols. C'est ainsi que le salicylonitrile est tout simplement transformé en salicylamide lorsqu'on le chauffe avec un léger excès de H_3PO_3 (par mole d'hydroxynitrile 1,5 mole de H_3PO_3 , 16 h à 70°) et traite le mélange réactionnel par H_2O . Nous reviendrons sur l'estérification des phénols par l'acide phosphoreux dans un prochain mémoire.

Quant aux hydroxynitriles, ils conduisent aux monoesters carbamido- ou cyano-alcoylphosphoreux correspondants, selon la position du groupement $-CN$ par rapport à la fonction hydroxyle à estérifier (lorsqu'on les isole de la façon habituelle). C'est ainsi que les α -cyano-alcools sont transformés en acides α -carbamido-alcoylphosphoreux exclusivement, alors que les β , γ , etc. cyano-alcools sont transformés principalement en acide cyano-alcoylphosphoreux, à côté d'une quantité plus ou moins grande de dérivé carbamidé (formé soit par hydrolyse partielle du groupe $-CN$ au cours des opérations d'isolement, soit par attaque du groupe $-CN$ par H_3PO_3 lorsqu'on utilise un excès de ce dernier). Nous avons déjà observé un phénomène analogue lors de la phosphorylation des hydroxynitriles par les anhydrides phosphoniques [7] (ancienne désignation: oxydes phosphoniques).

Réaction entre hydroxynitriles et acide phosphoreux. 0,1 mole d'hydroxynitrile et 0,1 à 0,3 mole d'acide phosphoreux sont chauffés 14 à 19 h à 70–100°. Après refroidissement, on reprend la masse par une suspension aqueuse de carbonate de Ba et neutralise ce mélange à pH 8,2 par de la baryte. On ajoute 1 à 2 vol. d'alcool, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. On dissout le résidu dans le minimum de méthanol, filtre s'il y a lieu et précipite le sel barytique du monoester phosphoreux par addition de 2 à 3 vol. d'acétone. Le cas échéant, on répète cette dernière opération. Rdt: 8 à 60% en monoester.

Pour isoler le cyano-15-pentadécyl-1-phosphite de baryum, on chauffe le mélange réactionnel brut à reflux avec 50 ml d'éther, filtre et traite le filtrat par une solution de chlorure de baryum et de baryte, en ayant soin de ne pas dépasser le pH 4,5 (méthylorange). Il se forme un précipité de cyano-15-pentadécyl-1-phosphite de baryum, que l'on filtre, lave à l'eau et à l'éther et sèche sous vide sur P_2O_5 . Si on continue la neutralisation à pH 8,2 du mélange eau-éther, il se forme un précipité important (constitué évidemment par des sels barytiques de produits d'hydrolyse et d'hydratation: phosphite de baryum, amide et surtout acide dérivant de l'hydroxynitrile de départ).

Les hydroxynitriles traités, les conditions d'estérification et les rendements obtenus sont indiqués dans le tableau III. Les résultats analytiques figurent dans le tableau IV.

La présence respective des groupes $-CN$ et $C-OH_2$ a été vérifiée par spectroscopie IR.

Notons déjà ici que l'acétone-cyanhydrine, un hydroxynitrile à fonction alcool tertiaire, est très facilement estérifié par cette méthode.

Les auteurs remercient sincèrement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME à Bâle de l'aide qu'elle a bien voulu leur accorder pour ce travail.

SUMMARY

Menthol, unsaturated alcohols, and cyano alcohols are very easily esterified by phosphorous acid and yield the corresponding phosphorous monoesters.

α -Cyano alcohols yield the corresponding carbamidoalkylphosphorous monoesters, whereas β , γ , etc. cyano alcohols yield mixtures containing the corresponding cyano and carbamidoalkyl phosphorous monoesters.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LI^e Communication: Helv. 47, 1602 (1964).
- [2] E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, Helv. 46, 2464 (1963).
- [3] E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, Helv. 46, 2996 (1963).
- [4] T. MILOBEDZKI & R. RENC, Roczniki Chemji 77, 834 (1931).
- [5] V. p.ex. J. D. SURMATHIS, Brevet U.S. 2,840,583 (1958).
- [6] A. N. PUDOVNIK & I. M. ALADZHEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 157, 1110 (1963).
- [7] E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, Helv. 45, 2660 (1962).

179. Recherches sur la formation et la transformation des esters LIII [1]¹⁾**Monoesters phosphoreux d'alcools tertiaires et de phénols**

par Emile Cherbuliez, R. Prince et J. Rabinowitz

(23 V 64)

Pour des raisons stériques (encombrement) et électroniques (facilité de la déshydratation intramoléculaire en alcènes) les alcools tertiaires ne se laissent en général transformer que difficilement en leurs esters. En ce qui concerne les dérivés de l'acide phosphoreux, les monoesters d'alcools tertiaires ne sont guère connus; il en est de même pour ceux des phénols. Or, nous allons montrer que ces monoesters phosphoreux peuvent être obtenus, selon les cas, par estérification directe par l'acide phosphoreux, ou bien par hydrolyse ménagée des di- et triesters [HP(O)(OR)₂ et P(OR)₃] engendrés par action de trihalogénure de phosphore sur les alcools tertiaires.

I. *Estérification directe par l'acide phosphoreux.* Dans le cas des alcools tertiaires à fonction nitrile fixée sur le C hydroxylé (cyanhydrines de cétones), l'acétone-cyanhydrine a été transformée facilement en monoester phosphoreux par simple chauffage avec HP(O)(OH)₂ [1]. Or, un groupement –CN fixé sur le C porteur du groupement –OH tertiaire stabilise ce dernier, au point que nous avons même pu obtenir l'ester phosphorique correspondant [2] par action d'acide polyphosphorique (quoiqu'avec un rendement plus faible), alors que ce réactif déshydrate normalement les alcools tertiaires en alcènes.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1659.