

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] IUPAC-Symposium, Kyoto, 1964, Abstr. of Papers, S. 75.
 [2] Übersichtsreferate: L. RETI in ZECHMEISTER'S «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe», Band VI, S. 242 (1950); MANSKE-HOLMES, «The Alkaloids», Band IV, S. 23 (1954).
 [3] Bulletin on Narcotics 11, 22 (1959).
 [4] T. A. HENRY in «The Plant Alkaloids», 4. Auflage, S. 154 (1949).
 [5] W. E. DIXON, J. Physiol. 25, 69 (1899); A. CLERC, M. M. JANOT & R. PARIS, Compt. rend. Soc. Biol. 119, 828 (1935); E. PFANKUCH in J. HOUBEN'S «Fortschritte der Heilstoffchemie», 2. Abt., Band III, S. 244 (1939).
 [6] E. SPÄTH & H. RÖDER, Mh. Chem. 43, 93 (1922); E. SPÄTH & F. BECKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 2100 (1934).
 [7] E. SPÄTH & F. BECKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 944 (1935); Y. INUBUSHI & K. FUJITANI, J. pharmaceut. Soc. Japan 78, 486 (1958).
 [8] R. H. F. MANSKE & H. L. HOLMES, J. Amer. chem. Soc. 67, 95 (1945).
 [9] S. KARADY, J. org. Chemistry 27, 3720 (1962).
 [10] A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKI & I. M. HUNSBERGER, J. Amer. chem. Soc. 82, 5057 (1960).
 [11] Erste Synthese: E. SPÄTH, Mh. Chem. 43, 477 (1922).
 [12] E. SPÄTH & F. BECKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 266 (1934).
 [13] H. T. OPENSHAW & N. WHITTAKER, J. chem. Soc. 1963, 1461.
 [14] J. KNABE & A. SCHEPERS, Arch. Pharmaz. 295, 482 (1962).
 [15] W. SCHNEIDER & R. MENZEL, Arch. Pharmaz. 297, 65 (1964).
 [16] A. HEFFTER, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3004 (1901).

**233. Recherches sur la formation et la transformation
des esters LV [1]¹⁾
Esters d'alcools polyhalogénés avec des acides du phosphore
par Emile Cherbuliez, M. Gowhari et J. Rabinowitz
(1 VIII 64)**

I. *Dihalogéno-2,3-propène-2-ols-1 et tétrahalogéno-2,2,3,3-propanols-1*. Dans la série des alcools dihalogéno-2,3-allyliques, les dérivés du chlore et du brome ont été obtenus par addition des halogènes correspondants à l'alcool propargylique [2] [3]. C'est de cette manière que nous avons préparé le diiodo-2,3-propène-2-ol-1 (CHI=CI-CH₂OH), obtenu déjà de manière indirecte [4]. (Le dérivé difluoré est encore inconnu.)

Diiodo-2,3-propène-2-ol-1. On introduit dans un ballon 2,0 g (0,035 mole) d'alcool propargylique, 100 ml de tétrachlorure de carbone et 14 g (0,055 mole) d'iode et abandonne le tout 10 à 14 h à la lumière. On élimine l'excès d'iode en agitant la solution organique avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. Si l'alcool diiodé commence à précipiter, on ajoute du tétrachlorure de carbone jusqu'à dissolution; si la solution est encore trouble, on filtre, décante et sèche la phase organique sur Na₂SO₄ anhydre. On filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu solide est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone. On obtient 8,3 g (75%) de diiodo-2,3-propène-2-ol-1, F. 53°.

C₃H₄OI₂ (310) Calc. C 11,6 H 0,97 I 82,0% Tr. C 12,4 H 1,10 I 81,2%

Les tétrahalogéno-2,2,3,3-propanols-1 peuvent être obtenus d'une manière analogue avec le chlore et le brome [5] [6], mais non avec l'iode, comme nous l'avons constaté nous-mêmes.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2105.

Le dérivé tétrafluoré a été obtenu par télomérisation du tétrafluoréthylène avec l'alcool méthylique [7] (où il est le premier terme de la série $\text{HCF}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ avec $n = 1$).

II. *Esters d'acides du phosphore avec ces alcools.* Les esters phosphoriques et phosphoniques du tétrafluoro-1,1,2,2-propanol-3 ont été déjà étudiés [8]; dans ce mémoire nous décrivons quelques esters phosphoriques et phosphoniques des types $(\text{HCX}=\text{CX}-\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{HCX}=\text{CX}-\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{R}$ (où $\text{X} = \text{Cl}$, Br ou I) et $(\text{HCX}_2-\text{CX}_2-\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{HCX}_2-\text{CX}_2-\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{R}$ (où $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br).

Nous n'avons pas tenté d'estérifier directement les alcools correspondants (restes encombrants au voisinage de la fonction alcoolique, risque de réactions secondaires, etc.); nous avons d'abord préparé les esters propargyliques des acides du P, pour les halogéner par la suite. Cela ne représente aucune difficulté pour les dérivés du P^V, mais dans le cas d'esters d'acides du P^{III} avec des alcools α -acétyléniques il peut y avoir transposition en dérivés phosphoniques (P^V) déjà à froid, tandis que les dérivés allyliques sont stables à froid et ne sont transposés en dérivés phosphoniques qu'à des températures relativement élevées [9].

A. *Esters propargyliques d'acides du phosphore pentavalent.* Nous avons obtenu facilement ces esters par action des chlorures des acides du P en question sur l'alcool propargylique en présence de base tertiaire.

Dans un ballon de 2 l, à 3 cols, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'une ampoule à robinet, on introduit 0,2 mole d'alcool propargylique (0,3 mole dans le cas de POCl_3), 0,2 mole de triéthylamine (0,3 mole dans le cas de POCl_3) et 500 ml d'éther anhydre. On plonge le ballon dans un bain réfrigérant (glace + sel) et introduit petit à petit, sous bonne agitation, 0,1 mole de chlorure de l'acide du P. L'addition du chlorure d'acide terminée (5 à 6 h), on enlève le bain réfrigérant et continue l'agitation pendant 26 à 50 h. On filtre alors le chlorhydrate de triéthylamine formé et évapore le filtrat sous vide (trompe à eau) dans un bain à 20–30°. Le résidu huileux, fractionné sous vide poussé (pompe à huile), fournit l'ester propargylique désiré avec un rendement de 23 à 73%.

Les conditions d'estérification, les esters obtenus ainsi que les rendements figurent dans le tableau I. Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau II.

Les rendements pourraient certainement être améliorés; nous n'avons pas étudié systématiquement dans chaque cas les conditions optima.

Il est indispensable de fractionner ces esters sous vide poussé et d'éviter des surchauffes locales pendant la distillation, afin de prévenir une polymérisation parfois explosive de ces produits (polymérisation catalysée par les acides).

Nous avons ainsi préparé les esters propargyliques des acides chlorométhane-phosphonique, benzène-phosphonique, cyclohexane-phosphonique et orthophosphorique. Dans tous les cas, nous avons vérifié par spectroscopie IR. la conservation de la triple liaison $-\text{C}\equiv\text{CH}$.

B. *Addition d'halogènes aux esters propargyliques de l'acide phosphorique et d'acides phosphoniques.* Les esters propargyliques traités par la quantité voulue d'halogène, en solution chloroformique (ou dans du CCl_4), fournissent avec de très bons rendements les esters halogénés correspondants.

Dans le cas du chlore (a), on obtient facilement les dérivés di- et tétra-chlorés par reste propargyle; dans le cas du brome (b), on obtient rapidement les dérivés dibromés par reste propargyle, et seulement très lentement les dérivés tétrabromés par reste; alors que dans le cas de l'iode (c), chaque reste propargyle ne fixe que 2 atomes d'halogène quelle que soit la durée de la réaction et l'excès d'iode mis en œuvre.

Tableau I. Esters propargyliques de quelques acides du phosphore

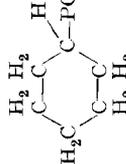
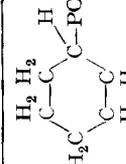
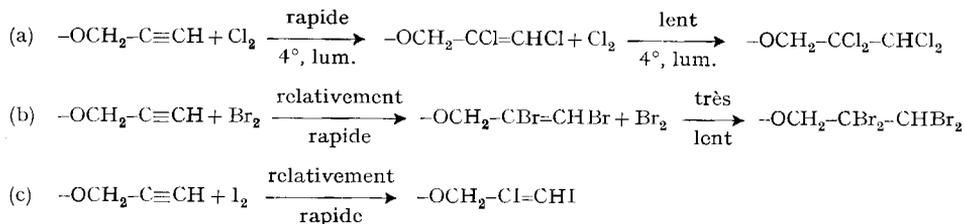
Chlorure d'acide	g (mole)	Alcool propargylique		Triéthylamine	Durée de la réaction à 0° puis à 20°		Ester obtenu	Eb. Temp.	Rendement		
		g	(mole)		g	(mole)			h	h	°C
$\text{ClCH}_2\text{POCl}_2$	35 (0,21)	24 (0,42)	42 (0,42)	42 (0,42)	5	43	$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_2$	122-124	0,5	31,5	73
	39 (0,2)	22,4 (0,4)	40 (0,4)	40 (0,4)	6	45	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_2$	129-133	0,15	24,4	52
	40,2 (0,2)	22,4 (0,4)	40 (0,4)	40 (0,4)	6	50	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_2$	155-157	1,2	19,2	40
POCl_3	30,7 (0,2)	33,6 (0,6)	60 (0,6)	60 (0,6)	5	41	$\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_3$	124	0,5	19,0	45

Tableau II. Analyses des esters du tableau I

Ester	Formule brute	P. M.	Analyses			Spectres IR.	
			Clcalc. %	Cltr. %	P <tr. %<="" th=""> </tr.>		
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_2$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{ClP}$	206,5	17,2	17,8	15,0	14,7	$-\text{C}\equiv\text{CH}$ à 2130 cm^{-1}
	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{P}$	234			13,3	13,3	$-\text{C}\equiv\text{CH}$ à 2130 cm^{-1}
	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$	240			12,9	12,8	$-\text{C}\equiv\text{CH}$ à 2130 cm^{-1}
$\text{PO}(\text{OCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_3$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$	212			14,6	14,3	$-\text{C}\equiv\text{CH}$ à 2130 cm^{-1}



1° *Chlore et esters propargyliques d'acides du phosphore pentavalent.* On introduit dans un ballon taré 0,01 à 0,02 mole d'ester propargylique d'un acide du P et 50 ml de tétrachlorure de carbone. On plonge le ballon dans un bain de glace et y fait barboter, à la lumière naturelle ou artificielle, un courant de Cl_2 . Lorsqu'on désire obtenir le dérivé dichloré par reste propargyle, il faut suivre l'augmentation de poids du ballon; l'addition de chlore terminée, on arrête le courant gazeux et évapore le solvant sous vide. Le résidu huileux est constitué par le dérivé dihalogéné par reste propargyle (pas de bandes $-\text{C}\equiv\text{CH}$ dans le spectre d'absorption IR.), qui est généralement pur. Dans le cas du benzène phosphonate de propargyle, cette réaction dure 2,5 h env. (voir tableau III).

Pour obtenir le dérivé tétrachloré, on fait barboter généralement un excès de Cl_2 dans la solution précédente (6 à 16 h), puis évapore la solution de tétrachlorure de carbone sous vide. Le résidu visqueux est constitué par l'ester tétrahalogéné par reste propargyle. Certains de ces esters cristallisent lorsqu'on sèche ces résidus sous vide sur P_2O_5 et KOH; ceci est le cas du phosphate tri-(tétrachloro-2,2,3,3)-propylique. Les rendements sont presque quantitatifs.

Les esters propargyliques d'acides de P traités, les produits obtenus, les rendements ainsi que les résultats analytiques figurent dans le tableau III.

Dans le cas du cyclohexanephosphonate de propargyle, il faut arrêter le traitement par le chlore dès que 4 atomes de Cl sont fixés par reste propargyle; si on introduit un excès de chlore, il y a chloration du noyau; nous avons obtenu ainsi un produit où 3 atomes d'hydrogène du noyau cyclohexanique étaient substitués par des atomes de Cl (voir tableau III).

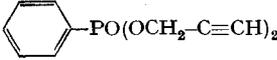
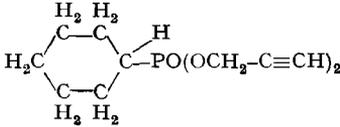
Dans le cas du benzèneposphonate de propargyle, nous n'avons pas réussi à obtenir par cette méthode le dérivé tétrachloré par reste propargyle correspondant pur, soit le benzèneposphonate di-(tétrachloro-2,2,3,3-propylique), car dès que le dérivé dichloré par reste propargylique est formé, il semblerait qu'il y a simultanément addition de chlore à la double liaison allylique et chloration du noyau benzénique. Nous avons obtenu, là aussi, un composé comportant 3 atomes de Cl (en moyenne) sur le noyau benzénique (voir tableau III). Nous avons déterminé la quantité de chlore fixé sur le noyau, en dosant respectivement le chlore total par combustion selon SCHÖNIGER et le chlore ionisable (Cl fixé sur les chaînes propyliques) par hydrolyse alcaline; la différence représente avec une bonne approximation le Cl fixé sur le noyau.

2° *Brome et esters propargyliques d'acides du phosphore pentavalent.* On introduit dans un ballon 0,01 mole d'ester propargylique et 50 à 100 ml de chloroforme. On ajoute petit à petit, à la lumière naturelle ou artificielle, 0,02 à 0,03 mole de Br_2 (soit 0,01 mole de Br_2 par reste propargyle: 2 restes dans le cas d'esters phosphoniques; 3 dans le cas de l'ester orthophosphorique) sous bonne agitation et abandonne le tout, à température ambiante, jusqu'à décoloration ou presque (16 à 54 h). On évapore le chloroforme sous vide, ce qui entraîne généralement l'excès éventuel de brome (on peut aussi d'abord décolorer la solution chloroformique en l'agitant avec une solution aqueuse de thiosulfate de Na, laver la solution chloroformique à l'eau, la déshydrater sur CaCl_2 , filtrer et évaporer le filtrat à sec sous vide de la trompe à eau à 40–50°) et sèche le résidu sous vide sur P_2O_5 . Ce résidu reste généralement huileux et est constitué par l'ester dibromo-2,3-allylique de l'acide du P. Les rendements sont presque quantitatifs.

Les esters dibromallyliques d'acides du P obtenus, les rendements ainsi que les résultats analytiques sont consignés dans le tableau IV.

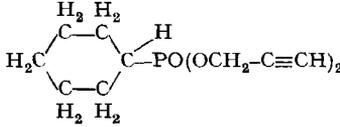
Pour obtenir le dérivé tétrabromé par reste propargyle, on travaille comme précédemment mais en présence d'un excès de brome (2,5 à 3,0 mole de brome par reste propargyle). L'addition de brome au dérivé dibromé formé d'abord est très lente et nécessite quelques centaines d'heures: dans le cas du benzèneposphonate de propargyle, elle ne se fait pas même au bout de 850 h à température ambiante (à 40°, elle est réalisée en 250 h env.).

Tableau III. *Produits d'addition de chlore à quelques*

Ester de départ	g (mole)	Durée de réaction à 0-5° h	Produit obtenu
	2,3 (0,01)	2,5	C ₆ H ₅ -PO(OCH ₂ -CCl-CHCl) ₂ ^{a)}
	2,3 (0,01)	12	[C ₆ H ₅ -PO(OCH ₂ -CCl ₂ -CHCl ₂) ₂ ?] ^{b)}
	3,45 (0,015)	24	C ₆ H ₂ Cl ₃ -PO(OCH ₂ -CCl ₂ -CHCl ₂) ₂
PO(OCH ₂ -C≡CH) ₃	3,2 (0,015)	16	PO(OCH ₂ -CCl ₂ -CHCl ₂) ₃
ClCH ₂ -PO(OCH ₂ -C≡CH) ₂	2,1 (0,01)	14	ClCH ₂ PO(OCH ₂ -CCl ₂ -CHCl ₂) ₂
	2,4 (0,01)	6	C ₆ H ₁₁ PO(OCH ₂ -CCl ₂ -CHCl ₂) ₂

a) Eb. 195°/0,9 Torr; rendement en produit distillé: 60%
 b) produit impur, halogéné en partie déjà dans le noyau aromatique, une partie seulement du chlore
 c) Cl non aromatique calculé: 46,3%

Tableau IV. *Produits d'addition de brome à quelques*

Ester de départ 0,01 mole de	Brome mole	Durée de réaction à 20° h	Produit obtenu	(g)
	0,02	16	C ₆ H ₅ PO(OCH ₂ -CBr-CHBr) ₂	(4,7)
	excès	240 à 40°	C ₆ H ₅ PO(OCH ₂ -CBr ₂ -CHBr ₂) ₂	(7,5)
PO(OCH ₂ -C≡CH) ₃	0,03	45	PO(OCH ₂ -CBr-CHBr) ₃	(6,2)
	excès	384	PO(OCH ₂ -CBr ₂ -CHBr ₂) ₃	(9,2)
ClCH ₂ PO(OCH ₂ -C≡CH) ₂	0,02	26	ClCH ₂ PO(OCH ₂ -CBr-CHBr) ₂	(5,3)
	excès	912	ClCH ₂ PO(OCH ₂ -CBr ₂ -CHBr ₂) ₂	(8,1)
	0,02	45	C ₆ H ₁₁ PO(OCH ₂ -CBr-CHBr) ₂	(5,3)
	excès	600	C ₆ H ₁₁ PO(OCH ₂ -CBr ₂ -CHBr ₂) ₂	(8,2)

a) produit huileux.

esters propargyliques d'acides du P^V (dans CCl₄)

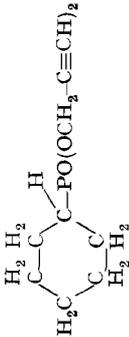
Rendement g	%	Formule brute	(P.M.)	Analyses				
				Cl _{calc.} %	Cl _{tr.} (com- bus- tion) %	Cl _{tr.} (hy- dro- lyse) %	P _{calc.} %	P _{tr.} %
3,6	98	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ Cl ₄ P	(376)	37,7	37,7	35,7	8,3	8,2
5,3	100	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ Cl ₆ P	(518)	54,8	55,6	41,2	6,0	5,6
7,8	84	C ₁₂ H ₈ O ₃ Cl ₁₁ P	(621,5)	62,6	62,8	42,0 ^c	5,0	4,8
9,5	100	C ₉ H ₉ O ₄ Cl ₁₂ P	(638)	66,7	65,2	63,7	4,9	4,8
4,9	100	C ₇ H ₈ O ₃ Cl ₉ P	(490,5)	65,1	63,2	62,5	6,3	6,2
4,8	91	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Cl ₈ P	(524)	54,2	53,7	54,2	5,9	5,2

pouvant être dosée par hydrolyse alcaline

esters propargyliques d'acides du P (dans le chloroforme)

Rdt %	F. °C	Formule brute	(P.M.)	Analyses				
				Br _{calc.} %	Br _{tr.} (com- bustion)	Br _{tr.} (hydro- lyse)	P _{calc.} %	P _{tr.} %
85	a)	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ Br ₄ P	(554)	57,7	60,5	60,9	5,6	5,2
89	132–133	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ Br ₈ P	(878)	73,4	73,6	70,5	3,6	3,6
89	a)	C ₉ H ₉ O ₄ Br ₆ P	(692)	69,2	66,0	71,8	4,5	4,4
78	145–147	C ₉ H ₉ O ₄ Br ₁₂ P	(1172)	81,7	80,0	79,0	2,7	3,1
100	a)	C ₇ H ₈ O ₃ Br ₃ ClP	(526,5)	60,9	58,6	57,2	5,9	5,7
95	70–72	C ₇ H ₈ O ₃ Br ₈ ClP	(846,6)	75,7	75,1	76,1	3,7	3,5
95	a)	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Br ₄ P	(560)	57,2	57,6	55,9	5,5	5,1
91	95–98	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Br ₈ P	(880)	72,5	72,2	72,5	3,5	3,6

Tableau V. Produits d'addition d'iode à quelques esters propargyliques d'acides du P (dans le chloroforme; 1 mole de I₂ ou excès par reste propargyle)

Ester de départ (0,01 mole)	Durée de la réaction à 20°	Dérivé iodé obtenu	(g)	Rdt %	F. °C	Formule brute	(P.M.)	Analyses		I ₂ (hydrolyse)	
								I _{calc.}	I _{tr.}	I _{calc.}	I _{tr.}
	h							%	%	%	%
	24	C ₆ H ₅ -PO(OCH ₂ -Cl=CHI) ₂	(4,4)	63	68-70	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ I ₂ P	(742)	68,5	66,0	70,7	4,2
	100	ClCH ₂ PO(OCH ₂ -Cl=CHI) ₂	(6,4)	90	67-69	C ₇ H ₉ O ₃ ClI ₂ P	(714,5)	71,1	73,1	70,5	4,3
	18	C ₆ H ₁₁ PO(OCH ₂ -Cl=CHI) ₂	(6,8)	91	102-105	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ I ₂ P	(748)	68,0	69,8	70,0	4,1
	16	PO(OCH ₂ -Cl=CHI) ₃	(6,9)	71	85-87	C ₉ H ₉ O ₄ IP	(974)	78,2	74,1	79,1	3,2

On isole le dérivé tétrabromé par reste propargyle de la même façon que le dérivé dibromé et le recrystallise dans l'acétone, ou dans un mélange d'acétone et de ligroïne. Les rendements sont presque quantitatifs.

Les dérivés obtenus, les rendements et les résultats analytiques figurent dans le tableau IV.

3° *Iode et esters propargyliques d'acides du phosphore pentavalent.* Dans un ballon exposé à la lumière (naturelle ou artificielle), on introduit 0,01 à 0,02 mole d'ester propargylique, 50 à 100 ml de chloroforme, un excès d'iode (1,1 à 2,5 mole d'iode par reste propargyle) et abandonne le tout 16 à 100 h. On élimine ensuite l'excès d'iode en agitant la solution chloroformique avec une solution aqueuse de thiosulfate de Na; dès que la coloration de l'iode a disparu, on lave la couche organique à l'eau, l'agite avec CaCl_2 anhydre, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, recrystallisé dans l'acétone ou dans un mélange d'acétone et de ligroïne, fournit l'ester diiodo-2,3-allylique de l'acide du phosphore, avec un rendement de 64 à 90% (v. tableau V).

On ne peut guère obtenir de dérivés tétraiodés par reste propargyle par cette méthode. Même si on travaille en présence d'un grand excès d'iode et même si on prolonge la durée de la réaction à quelques centaines d'heures; on aboutit à l'ester diiodo-2,3-allylique de l'acide du phosphore exclusivement.

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

SUMMARY

2,3-Diiodo-allyl alcohol is prepared by adding one mole of iodine to one mole of propargyl alcohol in chloroformic solution.

Neutral propargyl esters of various acids of pentavalent phosphorus are very easily prepared by the action of the chloride of the corresponding acid on an excess of propargyl alcohol, in the presence of a tertiary base, in ether and at 0° C.

Esters of the types $(\text{HCX}=\text{CX}-\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{HCX}=\text{CX}-\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{R})$, $(\text{HCX}_2-\text{CX}_2-\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ and $(\text{HCX}_2-\text{CX}_2-\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{R})$ are most conveniently synthesized by adding the corresponding amount of halogen to the neutral propargyl esters of phosphoric and phosphonic acids, $(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ and $(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{R})$. 2 or 4 atoms of Cl or Br respectively can be added to each $-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ group. With iodine, even in great excess, only the derivative diiodated per $-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ group is obtained.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LIV^e Communication: *Helv.* **47**, 1659 (1964).
- [2] L. HATCH, W. E. BLANKENSTEIN & S. H. CHU, *J. org. Chemistry* **23**, 397 (1958).
- [3] R. LESPIEAU, *Ann. Chim.* **7**, **11**, 265 (1897).
- [4] A. N. NESMEYANOV & N. K. KOCHETKOV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, 76 (1949).
- [5] H. SPÄNIG & J. BECK, brevet allemand N° 1 091 553 (1960).
- [6] T. HAGA & M. SATO, brevet japonais N° 18 270 (1960).
- [7] R. M. JOYCE, brevet U.S.A. N° 2 559 628 (1951).
- [8] A. F. BENNING, brevet U.S.A. N° 2 597 702 (1952).
- [9] A. N. PUDOVNIK & I. M. ALADZHEVA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.* **151**, 1110 (1963).