

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

HYDROLYSE DE SPIROPHOSPHORANES I. Dérivés du Tétraoxa-1,4,6,9 Phospha V-5 Spiro (4-4) et de l'Heptaméthyl-2,2,4,7,7,8,8 Trioxa-1,6,9 aza 4 Phospha V-5 Spiro (4,4) Nonane

H. Gonçalves^a; J. P. Majoral^a

^a Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier-118, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Gonçalves, H. and Majoral, J. P. (1978) 'HYDROLYSE DE SPIROPHOSPHORANES I. Dérivés du Tétraoxa-1,4,6,9 Phospha V-5 Spiro (4-4) et de l'Heptaméthyl-2,2,4,7,7,8,8 Trioxa-1,6,9 aza 4 Phospha V-5 Spiro (4,4) Nonane', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 343 — 355

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069849

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069849>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

HYDROLYSE DE SPIROPHOSPHORANES

I. Dérivés du Tétraoxa-1,4,6,9 Phospha V-5 Spiro (4-4) et de l'Heptaméthyl-2,2,4,7,7,8,8 Trioxa-1,6,9 aza 4 Phospha V-5 Spiro (4,4) Nonane

H. GONÇALVES et J. P. MAJORAL

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier—118, route de Narbonne 31077 Toulouse Cedex (France)

(Received January 18, 1978)

L'hydrolyse de tétraoxaspirophosphoranes (1) et de trioxazaspirophosphoranes (2) conduit essentiellement soit à des mono et des diesters phosphoniques (cas de 1) soit à des monoesters phosphoniques (cas de 2). Le rôle de différents facteurs sur la réaction d'hydrolyse (solvant, température, groupements R extracycliques, nature du cycle) a été précisé. Un cas particulier de labilité de liaison P—C a été mis en évidence.

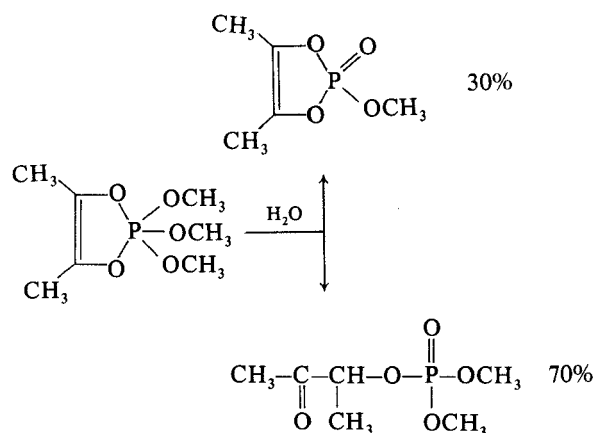
Tetraoxaspirophosphoranes (1) and trioxazaspirophosphoranes (2) hydrolysis lead mainly and respectively to phosphonic mono or diesters and to phosphonic monoesters. The effect of different factors (solvent, temperature, extracyclic R groups, nature of the ring) has been examined. In one case the P—C bond has been found to be particularly labile.

Si jusqu'à présent la chimie des phosphoranes a été largement exploitée en ce qui concerne leur synthèse et leur étude structurale, l'étude de leurs propriétés chimiques n'a été abordée que récemment et laisse entrevoir de vastes possibilités. En effet ces dérivés présentent deux caractéristiques particulièrement intéressantes: une grande réactivité d'une part, une sélectivité chimique et stérique de leurs réactions de formation et de décomposition d'autre part.

A ce jour l'étude des coupures par hydrolyse des liaisons autour de l'atome de phosphore des spiroposphoranes étant peu développée, il nous a paru particulièrement intéressant de chercher quels facteurs favorisent la sélectivité de ces coupures (nature des ligands, influence du solvant, de la température, etc. ...).

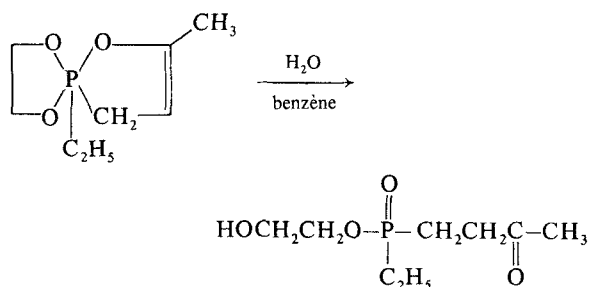
Ce programme de recherche élaboré par R. Burgada a été mené dans le cadre d'un axe de travail défini par le Groupement de Recherches Coordonnées sur la chimie du Phosphore.

Ramirez *et al.*¹ ont montré que l'hydrolyse ménagée des pentaoxyphosphoranes conduit aux composés phosphorylés, le cycle étant, soit conservé, soit coupé:

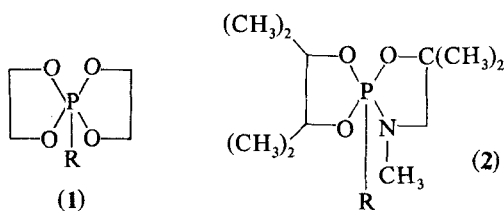


Seuls exemples, à notre connaissance, d'hydrolyse de spiroposphoranes, celle d'éthyl et de phényl spiroposphoranes qui conduit par ouverture des deux cycles à des phosphinates.²

Nous allons successivement aborder dans ce premier mémoire les réactions d'hydrolyse de tétraoxaspirophosphoranes dérivés du glycol (1) puis de trioxazaspirophosphoranes (2); les composés

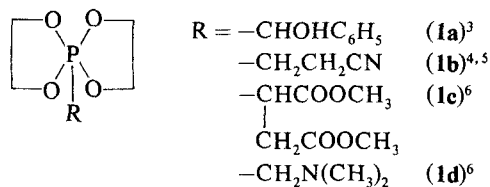


étudiés possèdent tous une liaison P—C extracyclique.



Les réactions ont été effectuées, soit dans un solvant (THF ou CH_3CN) à partir d'un équivalent de spiroposphorane et de un, deux ou dix équivalents d'eau, soit en l'absence de solvant avec un large excès d'eau ($20\text{H}_2\text{O}$). Dans le cas où ils n'ont pu être isolés purs du milieu réactionnel, l'identification des produits formés est faite à partir des spectres de résonance magnétique du phosphore et du proton.

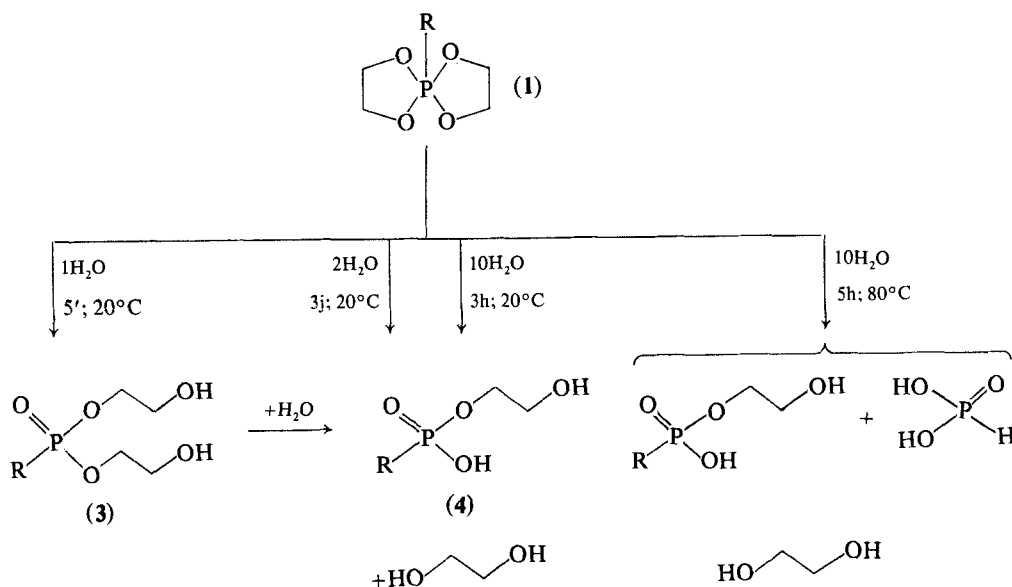
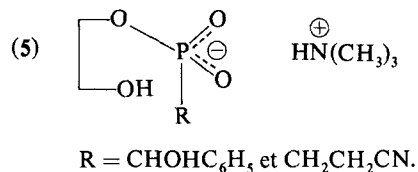
1 HYDROLYSE DES TÉTRAOXASPIROPHOSPHANES DÉRIVÉS DU GLYCOL



Les spiroposphoranes (1) réagissent à la température ambiante avec une ou deux moles d'eau pour conduire aux dérivés (3) et (4) (Schéma 1).

La première hydrolyse instantanée et exothermique se fait avec ouverture des deux cycles.

La deuxième hydrolyse lente pour (1a), (1b), et (1c), et instantanée pour (1d) conduit à l'acide (4), avec formation de glycol. La rapidité de l'hydrolyse de (1d) peut être expliquée par catalyse basique du groupement $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. En effet en présence de triméthylamine l'hydrolyse de (1a) et (1b) est immédiate et exothermique et conduit aux sels d'ammonium correspondants (5):



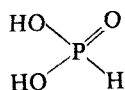
SCHEMA 1 Hydrolyse des spiroposphoranes (1)

Pour essayer de réaliser l'hydrolyse totale des spirophosphoranes (1a), (1b) et (1c), nous avons effectué ces réactions avec $10\text{H}_2\text{O}$.

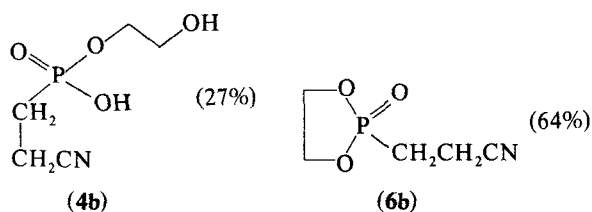
— A température ambiante l'excès d'eau a pour seul effet de rendre plus rapide la deuxième hydrolyse.

— A 80°C après un chauffage de plusieurs heures, on observe une hydrolyse totale pour seulement 10% du produit de départ (Schéma 1).

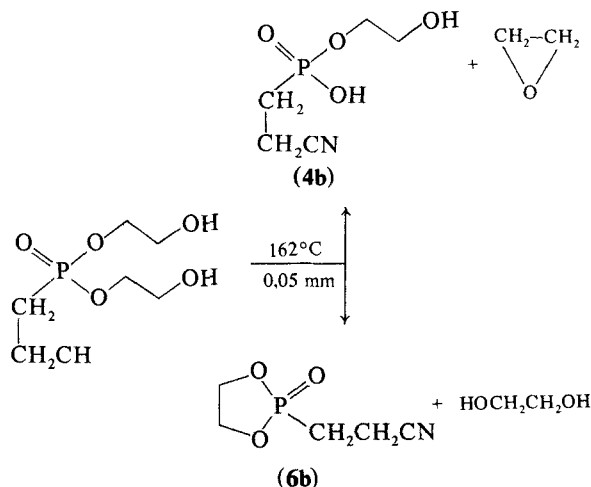
L'hydrolyse totale s'avérant difficile en présence de solvant, nous avons effectué la réaction en l'absence de solvant avec un large excès d'eau ($20\text{H}_2\text{O}$). Après un chauffage prolongé de 24 heures à 80°C les réactions d'hydrolyse des spirophosphoranes (1a) et (1b) ne sont pas totales: on obtient seulement 30% d'acide phosphonique:



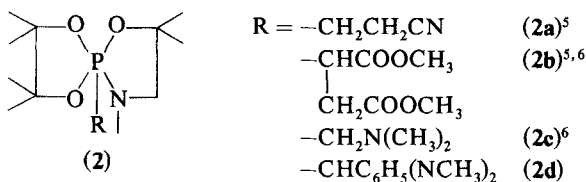
Les diesters et monoesters phosphoniques n'ont jamais pu être isolés purs, les essais de distillation ont conduit à leur décomposition. La distillation du diester (3b) met en évidence deux voies de dégradation thermique: la fraction recueillie, qui distille sous vide à 162°C , est en fait un mélange de deux composés du phosphore tétracoordiné et de 9% d'éthylène glycol. Le mélange est constitué de 27% de monoester phosphonique, (4b), et de 64% du phosphonate cyclique, (6b):



Les travaux de Cherbuliez *et al.*⁷ ont montré que les esters phosphoriques de diol-1,2 peuvent se cycliser sous l'action de la chaleur par déshydratation intramoléculaire. Il est possible d'invoquer ce même mécanisme réactionnel avec désalcoylation intramoléculaire pour expliquer la formation du phosphonate (6b). Par contre en l'absence d'eau la formation du composé (4b) est due à une dégradation thermique dans laquelle l'élément partant serait l'oxyde d'éthylène:



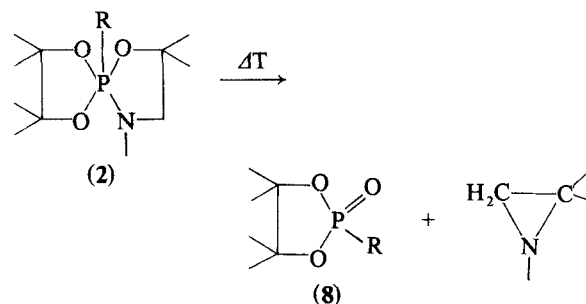
2 HYDROLYSE DES TRIOXAZASPIROPHOSPHORANES



En quantité stoechiométrique après plusieurs jours de contact des réactifs à température ambiante, les spirophosphoranes (2) ne sont pas hydrolysés dans le THF ou CD_3CN . Les réactions ont donc été effectuées à 70°C dans le THF et à 80°C dans l'acétonitrile car, même à plus basse température (40°C) les réactions sont lentes et incomplètes. Nous avons alors préalablement étudié la stabilité thermique de ces composés dans les solvants utilisés pour les hydrolyses.

2.1 Thermolyse des Spirophosphoranes (2)

Chauffés à 70°C dans le THF ou à 80°C dans l'acétonitrile, les spirophosphoranes (2) se



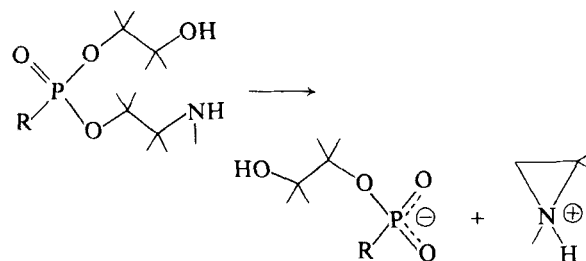
décomposent après plusieurs heures en dioxaphospholanes-1,3,2, (**8**), et en triméthyl-2,2,1 aziridine. L'ensemble des résultats (voir Tableau IV part. expérimentale) met en évidence la labilité des liaisons P—O et P—N du cycle oxazaphospholane déjà observée par Laurenço et Burgada⁸ lors de l'essai de purification par distillation du spiroposphorane, (**2**), $R = CH_2N<$.

Il est important de noter que ces réactions de thermolyse étant plus lentes que les réactions d'hydrolyse, ces résultats n'altèrent pas ceux des hydrolyses.

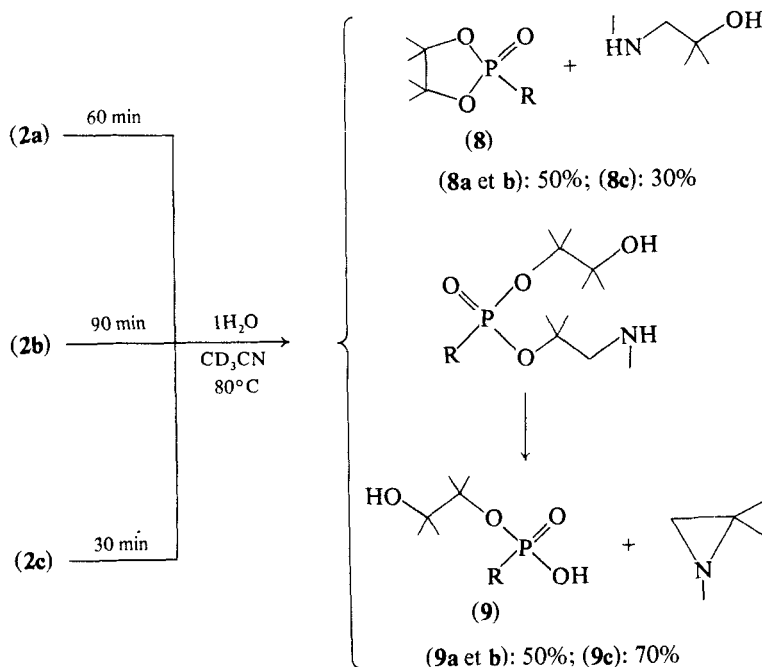
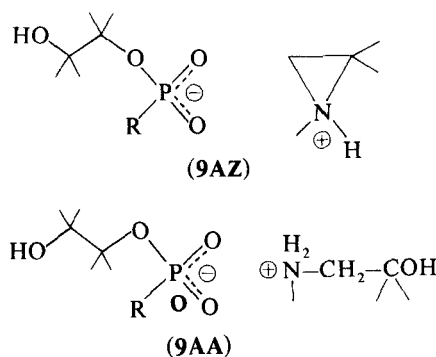
2.2 Réaction entre une mole d'eau et une mole de Trioxazaspirophosphorane (**2a**), (**2b**) et (**2c**).

En solution dans CD_3CN et par chauffage à $80^\circ C$, il se forme dans les trois cas un dioxaphospholane, (**8**), et un phosphonate, (**9**). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Schéma 2.

Les diesters phosphoniques d'amino alcool-1,2, attendus pour l'action d'un mole d'eau n'ont pas été décelés dans le milieu réactionnel. Cette constatation est à relier avec les résultats décrits par Brown et Osborne⁹ qui ont montré l'instabilité des diesters phosphoniques d'amino alcools-1,2 qui se décomposent pour donner le sel d'aziridinium correspondant.



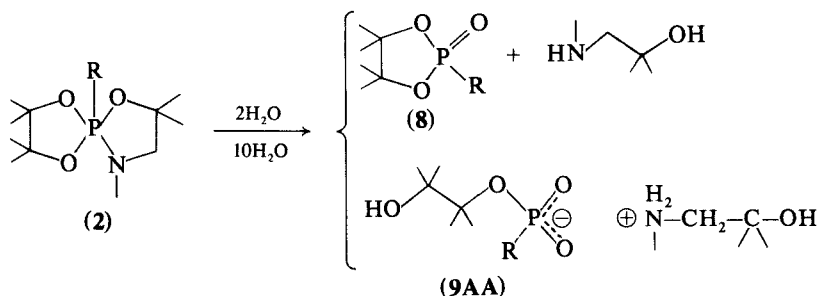
Le phosphonate (**9**) obtenu à partir des spiroposphoranes (**2**) se trouve en présence d'amino alcool et d'aziridine. Nous n'avons pas pu déterminer à partir des spectres de résonance magnétique du proton s'il s'était formé le sel d'amino alcool ou le sel d'aziridine du phosphonate (**9**).



SCHEMA 2 Hydrolyse des spiroposphoranes (**2**) (Ière partie)

2.3 Réaction entre deux ou dix moles d'eau et une mole de Trioxazaspirophosphorane (2a), (2b) et (2c).

L'analyse des spectres de résonance magnétique du proton des mélanges réactionnels en fin de réaction montre qu'il y a formation de dioxaphospholane (8), du monoester phosphonique (9) et d'amino alcool:



Les pourcentages de (8) et de (9AA) en fonction du groupement R et les températures auxquelles ont été effectués les hydrolyses sont indiqués dans le Tableau I.

Par rapport à la première hydrolyse (Schéma 2) nous voyons que l'excès d'eau provoque l'hydrolyse totale du cycle oxazaphospholane et l'ouverture du cycle dioxaphospholane puisqu'il y a ici au maximum 15% de dioxaphospholane (8).

2.4 Réaction entre l'eau et les spiroposphoranes (2a), (2b) et (2c) en l'absence de solvant.

Pour essayer d'obtenir une hydrolyse complète des spiroposphoranes (2), nous avons effectué la

réaction avec un excès d'eau (20H₂O), en l'absence de solvant et à une température de 80°C.

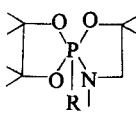
Dans un premier temps on observe la formation des monoesters (9aAA), (9bAA) et (9cAA). Ensuite après plusieurs heures de chauffage, l'hydrolyse de la liaison P—O—C des monoesters (9aAA) et (9bAA) conduit aux acides (10aAA) et (10bAA) (Schéma 3).

L'hydrolyse de la liaison P—C des acides (10aAA) et (10bAA) n'est jamais observée, même après un chauffage prolongé d'une centaine d'heures. Le monoester (9cAA) n'est pas hydrolysé après 72 heures de chauffage et ceci même si on opère en présence d'un ou deux équivalents d'acide chlorhydrique.

Remarque Si l'on prolonge le chauffage dans l'eau de l'acide (10bAA), on observe l'hydrolyse progressive des groupements COOCH₃. Suivie, en résonance magnétique du proton, l'hydrolyse aisée de ces fonctions esters en milieu acide, montre d'abord l'hydrolyse du groupement COOCH₃ porté

TABLEAU I

Etude de l'hydrolyse des spiroposphoranes (2) en fonction du solvant et de la quantité d'eau (2ème partie)

|  | t (°C) | Solvant | Temps de réaction | 2H ₂ O | | Temps de réaction | 10H ₂ O | |
|---|-----------|--------------------|----------------------|-------------------|-------|----------------------|--------------------|-------|
| | | | | (8) | (9AA) | | (8) | (9AA) |
| CH ₂ CH ₂ CN (2a) | 20 | THF | 54h | 10% | 90% | <24h | 10% | 90% |
| | 20 | CD ₃ CN | 96h | 10% | 90% | <24h | 10% | 90% |
| CHCOOCH ₃ | 40 | THF | 24h | 5% | 95% | 12h | 0% | 100% |
| CH ₂ COOCH ₃ (2b) | 40 | CD ₃ CN | 24h | 15% | 85% | 12h | 0% | 100% |
| CH ₂ N(CH ₃) ₂ (2c) | 70 | THF | 45' | 0% | 100% | | | |
| | 80 | CD ₃ CN | 30' | 0% | 100% | 10' | 0% | 100% |

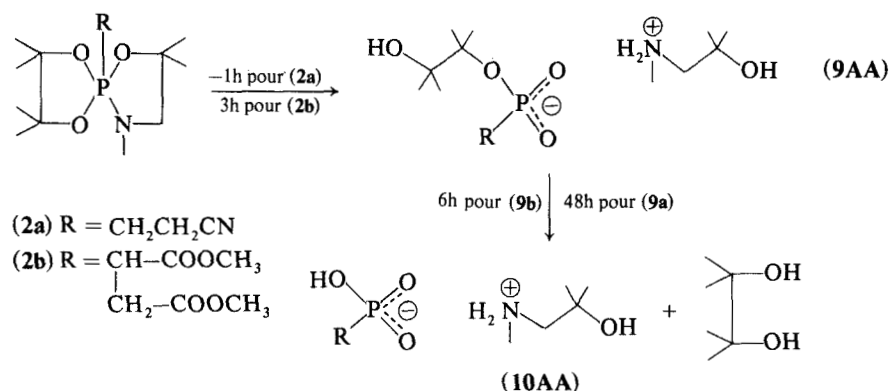
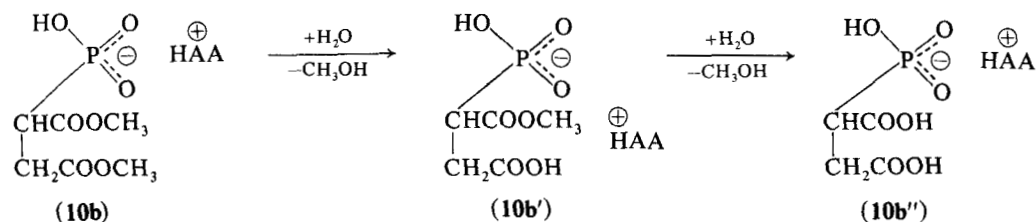


SCHÉMA 3 Hydrolyse des spiroposphoranes (2a) et (2b) à 80°C avec excès d'eau (20H₂O) et en l'absence de solvant.

par l'atome de carbone en β de l'atome de phosphore.

Avec 2 ou 10 équivalents d'eau en solution dans l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane on obtient en

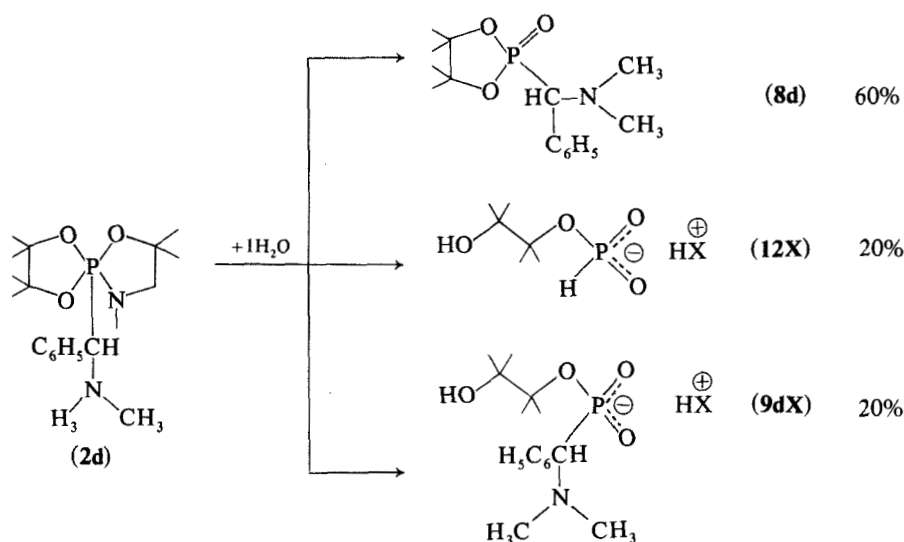


2.5 Cas Particulier de (2d)

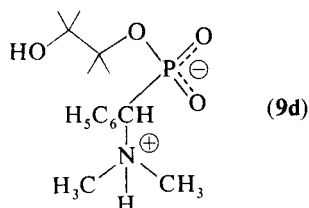
En quantité stoechiométrique avec l'eau, ce spiroposphorane en solution dans l'acétonitrile est totalement transformé après quinze minutes de chauffage à 80°C suivant:

douze minutes un seul composé, le sel du monoester (12) ($\delta^{31}\text{P} = -3$).

Un chauffage prolongé de (12X) (obtenu avec 2H₂O) fait apparaître progressivement (9dX) ($\delta^{31}\text{P} = +11$) se transformant ensuite en (9d) ($\delta^{31}\text{P} = +8$)

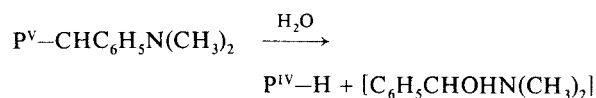


(voir Tableau VIII partie expérimentale). Les spectres de RMN du phosphore font bien apparaître pour ces deux dérivés un doublet dû au couplage $^2J_{P-CH} = 17$ Hz; le spectre de RMN du proton et les analyses du monoester phosphonique (**9d**) obtenu pur permettent de lui attribuer la structure suivante:

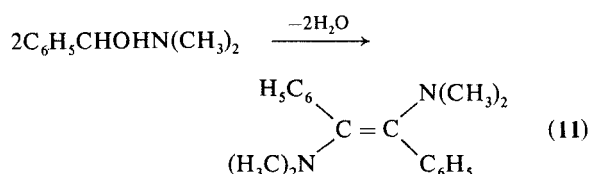


Le chauffage du spirophosphorane (**2d**) sans solvant et avec excès d'eau ($20H_2O$) fournit en 4 heures 90% de sel de monoester (**12**) et 10% de (**9d**).

Discussion L'hydrolyse avec une, deux ou dix moles d'eau fait apparaître outre les coupures classiques des liaisons P—N—C ou P—O—C intracycliques, une coupure P^V-C^\dagger extracyclique avec formation d'une liaison $P^{IV}-H$



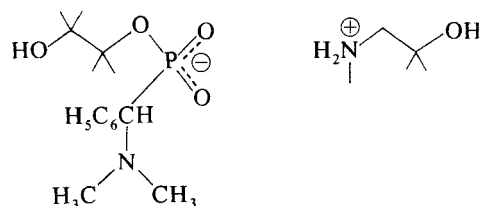
On peut penser que le gem aminoalcool formé, très instable, se réarrange par déshydratation en dérivé éthylénique (**11**) selon:



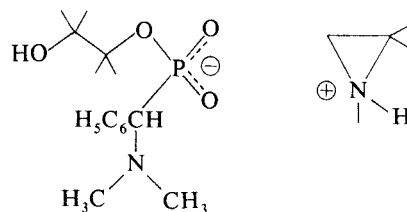
La formation de (**9d**) pourrait alors s'expliquer par la réaction classique¹⁰ d'un dérivé $P^{IV}-H$ sur une liaison éthylénique. Nous n'avons pu préciser pour le moment la nature de X. Notons qu'une addition de triméthyl aminoalcool 2,2,1 ou de triméthyl 2,2,1 aziridine sur le monoester phosphonique (**9d**) ne conduit pas à (**9dX**) mais respectivement aux sels (**9dAA**) et (**9dAZ**).

On observe la formation du sel (**9dAA**) en petite quantité lors de l'hydrolyse avec deux ou dix moles d'eau, la présence d'aminoalcool s'expliquant par

[†] Le chauffage prolongé de (**9dX**) en présence d'un excès d'eau ne provoquant pas de coupure de la liaison $P^{IV}-C$ on peut penser que le dérivé (**12X**) provient uniquement de l'hydrolyse du spirophosphorane (**2d**) et non de (**8d**) ou de (**9dX**).



(9dAA) $\delta^{31}P = +13$

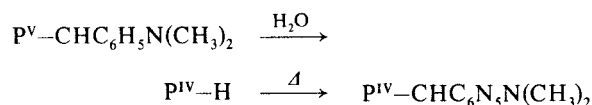


(9dAZ) $\delta^{31}P = +14$

l'hydrolyse d'une petite partie de l'aziridine formée au cours de la réaction.

La transformation (**9dX**) → (**9d**) pourrait s'expliquer par une décomposition thermique de X.

La transformation



observée au cours de l'hydrolyse de (**2d**) met donc en évidence d'une part la labilité de la liaison $P^V-CHC_6H_5N(CH_3)_2$ due certainement à un phénomène de mésométrie, d'autre part la grande stabilité des liaisons $P^{IV}-CHC_6H_5N(CH_3)_2$ et $P^{IV}-O-C$ du monoester phosphonique (**9d**).

3 CONCLUSION

— La thermolyse des trioxazaspirophosphoranes étudiés s'avère une bonne voie d'accès à des dioxaphospho(IV)lanes porteurs de groupements extracycliques R différents.

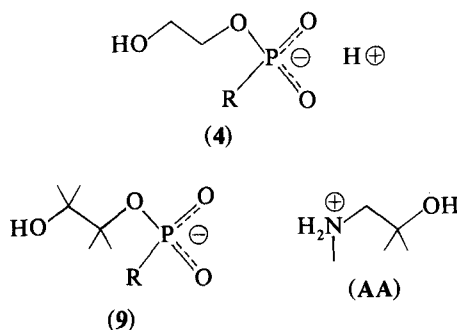
— Les réactions d'hydrolyse étudiées sont indépendantes du solvant utilisé.

— A la température ambiante l'hydrolyse des tétraoxaspirophosphoranes (**1**) est une réaction exothermique avec ouverture immédiate des deux cycles; ceci démontre la grande labilité vis-à-vis de l'eau des deux liaisons phosphoraniques P—O—C intracycliques.

Dans les mêmes conditions, l'hydrolyse des trioxazaspirophosphoranes (**2**) est une réaction très

lente. Cette dernière est accélérée par chauffage et quelles que soient les quantités d'eau utilisées, on observe 100% d'ouverture du cycle oxazaphospholane. Vis-à-vis de l'hydrolyse la différence de stabilité entre les cycles oxazaphospholanes et dioxaphospholanes tétraméthylés va dans le même sens que ce que l'on connaît déjà par l'étude de la réactivité chimique des composés organiques du phosphore: une plus grande stabilité des liaisons P—O des cycles tétraméthylés.

— Dans les hydrolyses des spiroposphoranes (1) et (2) par deux (ou dix) équivalents d'eau en présence de solvant, les produits majoritaires en fin de réaction sont des monoesters phosphoniques (4) et (9AA) (sauf pour $R = \text{CHC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, seulement (9)).



— Si la présence d'un groupement basique favorise l'hydrolyse des spiroposphoranes (1d) et (2c), il empêche en revanche l'hydrolyse des monoesters phosphoniques (9). En effet alors que les esters phosphoniques (9aAA) et (9bAA) sont hydrolysés en acide (10aAA) et (10bAA), le monoester (9cAA) n'est pas hydrolysable.

— Dans tous les cas on observe une grande stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse de la dernière liaison ester P—O—C.

— La liaison P—C extracyclique est très stable sauf dans le cas de $\text{P}^V\text{—CHC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

PARTIE EXPERIMENTALE

— Les analyses (C.H.N.P.) ont été effectuées par le Service Central de Microanalyses du C.N.R.S. de Thiais. La mention de la formule brute après le nom signifie que les analyses centésimales ont fourni des résultats correspondant à cette formule à $\pm 0,3\%$ au plus.

— Les points de fusion sont pris en tube capillaire non scellé avec un appareil Büchi.

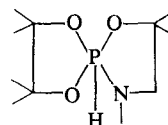
— Les spectres de RMN du ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle R 10 à 24,3 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés en millièmes à partir du signal d'une solution d'acide phosphorique à 85%, positivement vers les champs faibles.

— Les spectres de RMN du ^1H ont été enregistrés sur un appareil Varian modèle HA 100 à 100 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés en millièmes à partir du signal de TMS, positivement vers les champs faibles.

Les tétraoxaspiroposphoranes (1a) à (1d) et les trioxaspiroposphoranes (2a), (b) et (c) ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature (3 à 6).

Synthèse du Trioxaza 1,4,6,9 Spiroposphorane (2d)

Un mélange de 3 g (0,012 mole) de



et de 2,15 g (0,012 mole) de benzyldène bis (diméthylamine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ sont chauffés en bain d'huile à 80°C . On dose 100% de la quantité théorique d'amine en 2 h. Le produit

TABLEAU II

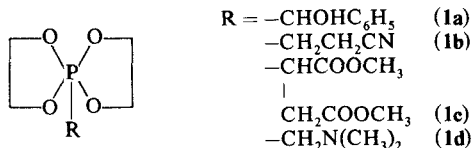
Paramètres de RMN, ^1H et ^{31}P du trioxaza 1,4,6,9 spiroposphorane (2d) (dans CDCl_3).

| RMN de ^{31}P | RMN de ^1H | | | |
|-------------------------|---|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | P—CH | P—N—CH ₃ | N(CH ₃) ₂ | (CH ₃) ₂ C< |
| Isomère α —36 | 4,14 $J_{\text{P—CH}} = 13 \text{ Hz}$ | 2,83 $J_{\text{P—CH}_3} = 8$ | 2,18 | |
| Isomère β —40 | 3,70 $J_{\text{P—CH}} = 28 \text{ Hz}$ | 1,94 $J_{\text{P—CH}_3} = 8$ | 2,42 | 1,14—1,30 |

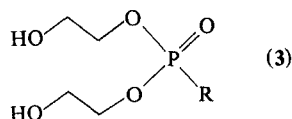
brut est constitué des deux diastéréoisomères possibles ($\delta^{31}\text{P}$ —36 et—40). Une recrystallisation dans le benzène permet d'obtenir l'un d'entre eux ($\delta^{31}\text{P}$ = —40) pur. $F = 152$ – 154°C . $R_{\text{dt}} = 40\%$.

Analyses $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$ (C, H, N, P). Les paramètres structuraux de ces composés sont donnés dans le Tableau II.

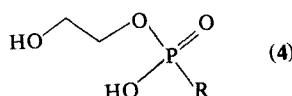
1 HYDROLYSE DES SPIROPHOSPHORANES (1)



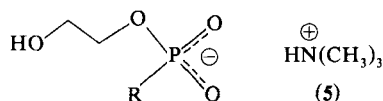
Avec $1\text{H}_2\text{O}$ A 1/1000 de mole de spirophosphorane (1), dans 0,5 ml de CD_3CN (ou 0,5 ml de THF) on additionne à température ambiante un équivalent d'eau. Le contact des réactifs est exothermique et les spectres de RM de ^{31}P , pris quelques minutes après lorsque la température du mélange est stabilisée, indique pour chaque mélange réactionnel un seul signal correspondant au diester phosphonique (3).



Avec $2\text{H}_2\text{O}$ A 1/1000 de mole de spirophosphorane (1), dans 0,5 ml de CD_3CN (ou 0,5 ml de THF), on additionne à température ambiante deux équivalents d'eau. Le contact des réactifs est exothermique et comme précédemment le spectre en RM de ^{31}P , après quelques minutes, indique un seul signal correspondant au diester phosphonique (3) pour les composés (a), (b) et (c) et au monoester phosphonique (4) pour le composé d. La transformation de (3) en (4) est totale pour (a), (b) et (c) après environ 3 jours à la température ambiante.



Avec $2\text{H}_2\text{O}$ en présence de $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ A 1/1000 de mole de phosphorane (1a) ou (b) dans 0,5 ml de CD_3CN on additionne à 0°C , 1/1000 de mole de $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ et 2/100 mole d'eau. La réaction est immédiate. On obtient les sels d'amine (5a) ou (b)



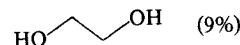
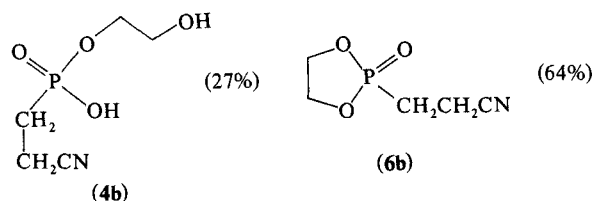
Avec $10\text{H}_2\text{O}$ A 1/1000 de mole de phosphorane, (1a), (b) ou (c), dans 0,5 ml de CD_3CN (ou 0,5 ml de THF) on additionne à température ambiante 1/1000 de mole d'eau. Après 3 heures les spectres de RM de ^{31}P et de ^1H des mélanges réactionnels confirment la formation des monoesters phosphoniques (4a), (b) ou (c). Les mélanges réactionnels ainsi obtenus sont chauffés 5 heures à 80°C , il apparaît alors 10% d'acide phosphonique ($\delta = +4$ ppm).

Avec $20\text{H}_2\text{O}$ 1/1000 de mole de phosphorane (1a) ou (b), et 2/100 de mole d'eau sont chauffés pendant 24 heures à 80°C . Dans les deux cas les spectres de RMN montrent la formation de 70% de (4a) ou (b) et 30% d'acide phosphonique.

Distillation du diester phosphonique (3b)

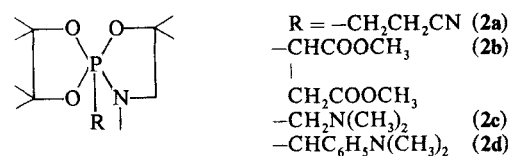
2 g de diester phosphonique (3b) sont distillés sous un vide de 0,05 mm de mercure. On recueille une seule fraction liquide à 162°C (90% de rendement). Le spectre de RM de ^{31}P donne deux signaux à + 26 et + 43 ppm. La RM de ^1H permet de retrouver les signaux caractéristiques de (4b) et de (6b) dans les proportions respectives de 27 et 64%; 9% d'éthylène glycol sont également mis en évidence.

Les analyses pondérales effectuées sur ce mélange sont en bon accord avec l'analyse spectrale



Les paramètres de RMN des composés (3), (4) et (5) qui ont permis leur identification sont rassemblés dans le Tableau III.

2 HYDROLYSE DES SPIROPHOSPHORANES (2)



2.1 Thermolyse.

1/100 de mole de spirophosphorane (2) dans 0,5 ml de THF (ou de CD_3CN) sont maintenus à 70°C (ou 80°C) à l'aide d'un bain d'huile thermostaté. L'évolution de la réaction est suivie en RM de ^{31}P . Les pourcentages des produits phosphorés présents dans le mélange réactionnel: spirophosphorane de départ (2) et dioxaphospholanes formés (8) sont indiqués dans le Tableau IV.

Ces réactions de thermolyse ont permis d'identifier et d'isoler dans le cas de (b), les dioxaphospholanes (8).

Les paramètres de RMN des composés (8a), (b) et (c) sont rassemblés dans le Tableau 5.

Le composé (8c) précipite au sein du milieu réactionnel après retour à la température ambiante. Par recrystallisation dans du THF anhydre on obtient des cristaux blancs. $F = 127$ – 128°C .

Analyses $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{P}$ (C, H, P).

2.2 Hydrolyse de (2a) (b) et (c)

Les hydrolyses avec 1, 2 et $10\text{H}_2\text{O}$ sont effectuées à partir de 1/1000 de mole de spirophosphorane dans 0,5 ml de THF ou de CD_3CN . Les mélanges sont chauffés à 40 , 70 ou 80°C suivant les composés à l'aide d'un bain d'huile thermostaté. L'évolution des réactions est suivie par résonance magnétique du ^1H et du ^{31}P .

Downloaded At: 14:37 30 January 2011

Downloaded At: 14:37 30 January 2011

Downloaded At: 14:37 30 January 2011

Downloaded At: 14:37 30 January 2011

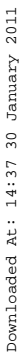
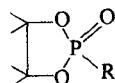
Downloaded At: 14:37 30 January 2011

TABLEAU V
Paramètres de RMN ^{31}P et ^1H des dérivés (8) dans CD_3CN



| R | ^{31}P | R.M.N. de ^1H | |
|---|-----------------|-------------------------------------|--|
| | | $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | Divers (R) |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (a) | +39 | 1,33 (6H) 1,42 (6H) | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 2 à 3 |
| CHCO_2CH_3 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (b) | +32 | 1,31 (3H) 1,33 (3H) 1,40 (6H) | CHCH_2 2,6 à 3,5 $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 3,58 CHCOOCH_3 { 3,64 $J_{\text{P} \dots \text{CH}_3} = 0,7$ |
| $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (c) | +36 | 1,34 (6H) 1,42 (6H) | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2,3 CH_2 { 2,8 $J_{\text{P}-\text{CH}_2} = 9$ |

δ en ppm; J en Hz; () nb de protons.

Avec $1\text{H}_2\text{O}$ (Schéma 2)
Réaction effectuée à 80°C .

Avec $2\text{H}_2\text{O}$ et $10\text{H}_2\text{O}$ (Tableau I)

Réaction effectuée à 20°C pour (a) $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

Réaction effectuée à 40°C pour (b) $\text{R} = \text{CHCOOCH}_3$



Réaction effectuée à 70 et 80°C pour (c) $\text{R} = \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

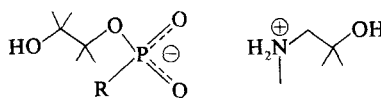
L'identification des produits à partir des spectres de résonance magnétique du ^1H a été faite de la manière suivante:

Phosphonates (8) Déjà identifié dans les

réactions de thermolyse (paragraphe 1), leurs données spectrales ont permis de les caractériser dans les réactions d'hydrolyse.

Aminoalcool Par addition d'amino alcool pur à l'échantillon étudié.

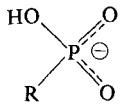
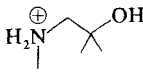
TABLEAU VI
Paramètres de RMN ^{31}P et ^1H des sels d'amino alcool (9AA)



| R | ^{31}P | RMN de ^1H | | | | |
|---|-----------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| | | $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2$ | $\text{HN}-\text{CH}_3$ | CH_2NH | Divers (R) |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (a) | +17,5 | 1,14 (6H) 1,30 (6H) | 1,24 | 2,60 | 2,84 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 1,6-1,9 2,3-2,7 |
| CHCO_2CH_3 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (b) | +10 | 1,10 (6H) 1,40 (6H) | 1,32 | 2,62 | 2,88 | $\text{CH}-\text{CH}_2$ 2,5 à 2,8 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 3,54 CHCO_2CH_3 { 3,58 $J_{\text{P}-\text{CH}_3} = 0,7$ |
| $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (c) | +12 | 1,18 (6H) 1,42 (6H) | 1,24 | 2,62 | 2,90 | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2,5 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ { 2,78 $J_{\text{P}-\text{CH}} = 12$ |

δ en ppm; J en Hz; (a) et (b) dans CD_3CN ; (c) dans D_2O ; () nb de protons.

TABLEAU VII
Paramètres de RMN ^{31}P et ^1H des sels d' amino alcool (**10AA**)

| R | ^{31}P | RMN de ^1H | | | |
|--|-----------------|----------------------------|-----------------|-------------------------|---|
| | | $(\text{CH}_3)_2\text{-C}$ | N-CH_3 | $\text{CH}_2\text{-N-}$ | Divers (R) |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (a) | +19 | 1,28 | 2,70 | 2,98 | CH_2CH_2 1,70 à 2,05 2,50 à 2,80 |
| CHCOOCH_3 $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (b) | +13 | 1,30 | 2,76 | 3,02 | CHCH_2 2,5 à 3,1 $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 3,66 CHCOOCH_3 { 3,72 $J_{\text{P-CH}_3} = 0,7$ |

δ en ppm; J en Hz; solvant D_2O .

Phosphonates (9) Identifiés par leurs sels d' amino alcools dans les réactions où ils se forment à 90 et 100 % (Tableau VI).

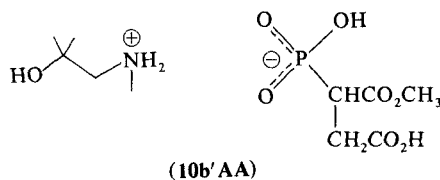
Avec $20\text{H}_2\text{O}$ A partir de 1/1000 de mole de spirophosphorane et 2/100 de mole de D_2O .

— (2c) conduit seulement au dérivé (**9cAA**) et ceci après 72 heures de chauffage à 80°C .

— (2a) et (2b) conduisent aux acides (**10aAA**) et (**10AA**) (Schéma 3) Les paramètres de RMN qui ont permis leur identification sont rassemblés dans le Tableau VII. Les signaux correspondant au pinacol et à l' amino alcool libérés dans le milieu réactionnel sont identifiés par addition d' amino alcool et de pinacol dans le mélange analysé en RMN.

Remarque La formation de l'acide (**10bAA**), est accompagnée de l'hydrolyse de la fonction ester portée par l'atome de carbone en β de l'atome de phosphore. Après 9 heures de chauffage à 80°C , bien que l'on observe en RM de ^{31}P un seul signal à + 13 ppm, le spectre en ^1H met en évidence le signal du méthanol (identifié par addition de méthanol pur dans le milieu). La quantité de méthanol formé est égale à la quantité de méthyle du COOCH_3 ($\delta = 3,66$ ppm) qui a disparu: 30%.

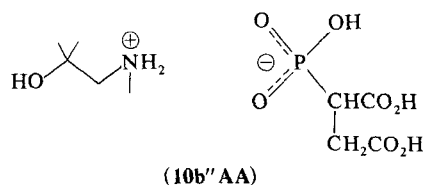
Après 64 heures à 80°C le CH_3 à 3,66 ppm disparaît entièrement, et l'on trouve sur le spectre en ^1H la quantité équivalente de méthanol; on a le composé (**10b'AA**)



^{31}P $\delta = +13,5$ ppm
RMN
 ^1H CH_3OOCHC 3,72 ppm

Après une centaine d'heures de chauffage à 80°C dans D_2O , les signaux CH_3 des fonctions esters ont entièrement disparu, la

RM du ^{31}P donne toujours un seul signal à $\delta + 13,5$ ppm. On a le composé (**10b''AA**)



2.3 Hydrolyse de (2d)

Les hydrolyses avec un, deux, dix équivalents d'eau ou sans solvant et vingt équivalents d'eau s'effectuent dans les mêmes conditions expérimentales que les précédentes. L'évolution du mélange réactionnel avec la température lors de l'hydrolyse de (2d) en solution dans l'acétonitrile en présence de deux équivalents d'eau est représentée dans le Tableau VIII.

Nous avons isolé seulement (**9d**) qui précipite sous forme de cristaux blancs au sein du milieu réactionnel (CD_3CN , $2\text{H}_2\text{O}$). F. $185\text{--}186^\circ\text{C}$.

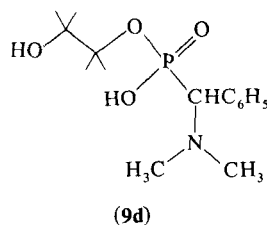
Analyses $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{P}$ (C, H, N, P).

TABLEAU VIII

Hydrolyse de (2d) en solution dans l'acétonitrile à 80°C avec 2 équivalents d'eau

| Temps | % de 12X | % de 9dX | % de 9d |
|-------|----------|----------|---------|
| 12' | 100 | 0 | 0 |
| 3h30 | 90 | 10 | 0 |
| 39h | 60 | 30 | 10 |
| 138h | 40 | 50 | 10 |
| 168h | 30 | 10 | 60 |

RMN $^{31}\text{P} = +8$ ppm; ^1H = dans CHCl_3 ; δ en ppm.



| | |
|----------------------------------|---|
| $\delta \text{C}(\text{CH}_3)_2$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,84 \text{ (3H)} \\ 1,00 \text{ (3H)} \\ 1,22 \text{ (3H)} \\ 1,30 \text{ (3H)} \end{array} \right.$ |
| $\delta \text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 2,84 |
| CH | $\left\{ \begin{array}{l} \delta = 4,15 \\ J_{\text{P-CH}} = 17 \text{ Hz} \end{array} \right.$ |

Les auteurs remercient Mme M. Willson et M. R. Burgada pour leur participation à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Ramirez, O. P. Madan and C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 670 et références incluses (1965).
2. M. P. Gruk, N. A. Razumova et A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim* **45**, 1697 (1975); N. A. Kurshakova, N. A. Razumova, A. A. Petrov et V. Yunov *Zh. Obshch. Khim.* **46**, 1742 (1976). Zh. L. Evtikhov, N. A. Razumova et A. A. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk* **181**, 1385 (1968).
3. R. Burgada et H. Germa, *C.R. Acad. Sci., France* **267c**, 270 (1968).
4. N. P. Grechkin et G. S. Gubanova, *Izvst. Akad. Nauk. SSSR* **12**, 2803 (1970).
5. M. Willson, Thèse Université Paul Sabatier, Toulouse, 1977.
6. C. Laurenço, Thèse Université de Paris VI, 1975.
7. E. Cherbuliez, H. Prolst et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1377 (1959).
8. C. Laurenço et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2089 (1976).
9. D. M. Brown et G. O. Osborne, *J. Chem. Soc.* 2590 (1957).
10. Voir par exemple: R. Burgada et J. Roussel, *Bull. Soc. Chim.* **1**, 192 (1970).