

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 II. Derives de l'Octamethyl-2,2,3,3,7,7,8,8 Tetraoxa 1,4,6,9 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 Cédex, France

To cite this Article Gonçalves, H. and Majoral, J. P. (1978) 'HYDROLYSE DE SPIROPHOSPHORANES II. Derives de l'Octamethyl-2,2,3,3,7,7,8,8 Tetraoxa 1,4,6,9 Phospha V-5 Spiro 4,4 Nonane', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 357 — 372

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069850

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069850>

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

II. Dérives de l'Octamethyl-2,2,3,3,7,7,8,8 Tetraoxa 1,4,6,9 Phospha V-5 Spiro 4,4 Nonane

H. GONÇALVES et J. P. MAJORAL

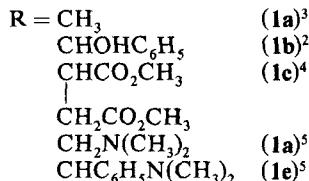
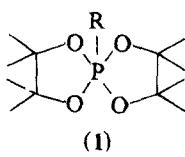
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier 118, route de
Narbonne 31077 Toulouse Cédex (France)

(Received January 18, 1978)

L'étude de l'hydrolyse de tetraoxaspirophosphoranes dérivés du pinacol et à liaison P-C extracyclique a permis de mettre en évidence des équilibres esters cycliques-esters acycliques dépendant de différents facteurs (substituants, solvant, température, nature du milieu etc. ...). Les réactions d'hydrolyse peuvent être orientées sélectivement vers la formation soit de diesters soit de monoesters phosphoniques, cycliques ou acycliques.

Cyclic-acyclic esters equilibria have been found in the study of pinacol derivated tetraoxaspirophosphorans hydrolysis. These equilibria depend on different factors (substituents, solvent, temperature, basicity etc. ...). Hydrolysis reactions can be directed towards the formation of either diesters or cyclic and acyclic phosphonic monoesters.

Lors d'un précédent mémoire¹ nous avons étudié l'hydrolyse de tetraoxaspirophosphoranes dérivés du glycol et de trioxazaspriophosphoranes. Nous décrirons ici l'hydrolyse des tetraoxaspirophosphoranes (**1a-e**) dérivés du pinacol et porteurs des mêmes groupements R extracycliques que les dérivés précités, afin de pouvoir étudier l'effet de substituant de cycle sur la stabilité vis-à-vis de l'eau de l'ensemble de ces composés.



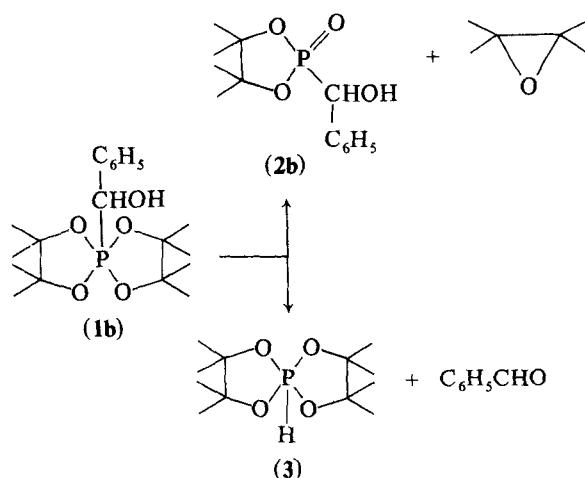
Les réactions ont été effectuées, soit dans un solvant (tétrahydrofurane ou acetonitrile) à partir d'un équivalent de spirophosphorane et de un, deux ou dix équivalents d'eau, soit en l'absence de solvant avec un large excès d'eau ($20\text{H}_2\text{O}$). Dans le cas où ils n'ont pu être isolés purs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

Comme pour les trioxazaspriophosphoranes précédemment étudiés¹ l'hydrolyse des composés (**1a-e**) est très lente à température ambiante dans le tétrahydrofurane ou l'acetonitrile; amenés à effectuer ces réactions à 70 et 80°C nous avons

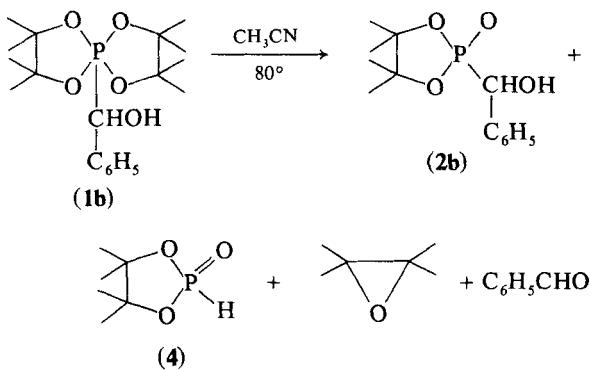
préalablement étudié l'influence de la température sur leur stabilité.

1 THERMOLYSE DES SPIROPHOSPHORANES (**1**)

Germa et Burgada² ont déjà signalé l'instabilité du spirophosphorane (**1b**) qui se décompose pour donner le phosphonate (**2b**) et le tétraméthyl oxirane. Savignac *et al.*³ ont montré que ce même phosphorane, se décompose par chauffage dans le benzène en donnant l'hydrospirophosphorane (**3**) et du benzaldéhyde:



Lors du chauffage à 80°C du phosphorane (**1b**) dans l'acétonitrile nous observons la formation de phosphonate (**2b**) et d'hydrophosphonate (**4**) provenant de la décomposition de l'hydrospiroporphorane (**3**).



Par contre chauffé 9 heures à 70°C dans le THF le spirophosphorane (**1b**) reste inchangé. Il en est de même pour le spirophosphorane (**1a**) R = CH₃, qui est stable dans le THF et se décompose avec formation de phosphonate (**2a**) par chauffage dans l'acétonitrile.

Le spirophosphorane (**1e**) a dans l'acétonitrile ou le THF un comportement analogue à celui de (**1b**) dans le benzène: (**1e**) se décompose pour donner l'hydrospiroporphorane (**3**).

En revanche les spirophosphoranes (**1c**) et (**1d**) sont stables à 70 et 80°C dans les deux solvants utilisés pour l'hydrolyse.

Mis à part le cas particulier du dérivé (**1e**) que nous traiterons séparément, la dégradation thermique étant beaucoup plus lente que les réactions d'hydrolyse, ces résultats n'altèrent pas ceux que nous allons décrire.

TABLEAU I
Hydrolyse du spirophosphorane (**1a**)

	Solvants	Temps de réaction		
1H ₂ O	THF	42h	70%	15%
	CD ₃ CN	10h	60%	40%
2H ₂ O	THF	12h	20%	80%
	CD ₃ CN	5h	25%	75%
10H ₂ O	THF	4h	10%	90%
	CD ₃ CN	2h	60%	40%

TABLEAU II
Hydrolyse du spirophosphorane (**1b**)

	Solvants	Temps de réaction			
1H ₂ O	THF	9h	90%	0	10%
	CD ₃ CN	5h	80%	0	0
2H ₂ O	THF	4h	80%	10%	10%
	CD ₃ CN	2h	80%	10%	10%
10H ₂ O	THF	1h	15%	5%	80%
	CD ₃ CN	45'	70%	0	30%

2 HYDROLYSE DES SPIROPHOSPHORANES (1)

2.1 Resultats

Nous avons rassemblé dans les Tableaux I à IV la composition en produits phosphorés des mélanges réactionnels résultant des hydrolyses avec 1, 2 ou $10\text{H}_2\text{O}$ lorsque la quantité de spirophosphorane restant dans le mélange est inférieure à 15% ou nulle (sauf exception pour l'hydrolyse avec $1\text{H}_2\text{O}$ de **1d**).

2.1.1 Réaction entre une mole d'eau et une mole de spirophosphorane (1)

2.1.1a L'hydrolyse de **(1a)** conduit aux dérivés **(2a)** et **(5a)** (Tableau I). Dans le tétrahydrofurane à 70°C la réaction est très lente (Tableau V). Après 42h de chauffage le mélange réactionnel est laissé à température ambiante durant une semaine: à ce moment là l'hydrolyse est terminée et on note l'apparition d'un nouveau composé **(6a)**. La composition du mélange réactionnel est alors: **(2a)** 70%; **(5a)** 15%; **(6a)** 15%. Après 3 semaines à température ambiante la composition du mélange a évolué: **(2a)** 85%, **(6a)** 15% et on note la disparition de **(5a)**.

Dans l'acétonitrile la réaction est plus rapide (Tableau V): **(1a)** disparaît du milieu après 10 h de chauffage. Après 19h de chauffage un seul dérivé est présent: **(2a)**.

2.1.1b L'hydrolyse conduit essentiellement à la formation du composé cyclique **(2b)** (Tableau II). Dans l'acétonitrile on observe en outre la formation de l'hydroxyphosphorane **(3)** (10%) et de l'hydroxyphosphonate **(4)** (10%) provenant tous deux de la décomposition thermique de **(2b)**.

2.1.1c L'évolution de la réaction d'hydrolyse n'est pas la même dans les deux solvants bien qu'on observe à chaque fois la formation des dérivés **(2c)**, **(5c)** et **(6c)** (Tableau III)

Dans le tétrahydrofurane la réaction est beaucoup plus lente que dans l'acétonitrile. Les composés **(5c)** et **(6c)** apparaissent en même temps dans le mélange après 4h de chauffage (Tableau VI)

Dans l'acétonitrile la réaction commence après 75 minutes de chauffage par semble-t-il la formation de **(2c)** (10% environ) et se termine après 105 minutes (Tableau III).

Si l'on poursuit le chauffage, une fois **(1c)** disparu, on observe plusieurs phénomènes identiques dans les deux solvants: diminution de la proportion de

TABLEAU III		
Hydrolyse du spirophosphorane (1c)		
	Solvants	Temps de réaction
(1c)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ CHCO_2CH_3	6h 105'
H_2O	THF CD_3CN	20% 50%
2 H_2O	THF CD_3CN	0 50%
10 H_2O	THF CD_3CN	0 20%
(2c)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ CHCO_2CH_3	30% 20%
(5c)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ CHCO_2CH_3	20% 10%
(6c)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ CHCO_2CH_3	50% 30%

TABLEAU IV
Hydrolyse du spirophosphorane (**1d**)

	Solvants	Temps de réaction	
1H ₂ O	THF	2 jrs	30%
	CD ₃ CN	2 jrs	
2H ₂ O	THF	3 jrs	90%
	CD ₃ CN	3 jrs	
10H ₂ O	THF	12h	100%
	CD ₃ CN	12h	

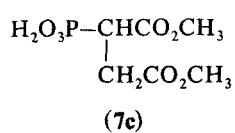
TABLEAU V
Evolution de l'hydrolyse de (**1a**) en présence d'une mole d'eau

Solvant	Temps de chauffage en heure	% Des dérivés phosphorés		
		(1a)	(5a)	(2a)
THF	10	80	20	20
	18	40	40	
	24	20	20	
	42	15	15	
CD ₃ CN	3	90	10	15
	6	50	35	
	8	40	40	
	10	0	40	

TABLEAU VI
Evolution de la réaction d'hydrolyse de (**1c**) dans le THF (1H₂O) à 70°C

Temps de chauffage en heure	% Des dérivés phosphorés			
	(1c)	(5c)	(6c)	(2c)
4	60	20	20	10
5	20	30	40	
6	0	30	50	

(**2c**) et (**5c**), augmentation de la proportion de (**6c**), apparition de l'acide (**7c**)



Le chauffage prolongé provoque la disparition de (**5c**), puis une diminution des proportions de (**2c**) et

(**6c**) tandis que la quantité d'acide (**7c**) croît. Après 30h le mélange réactionnel contient le seul dérivé phosphoré (**7c**).

2.1.1d L'hydrolyse, très lente, conduit au bout de 2 jours au mélange 70% de (**1d**), 30% de (**6d**).

2.1.2 Réaction entre deux moles d'eau et une mole de spirophosphorane (**1**)

2.1.2a Contrairement au cas de l'hydrolyse de (**1a**) avec une mole d'eau, (**5a**) est ici obtenu de façon prépondérante (Tableau I). Notons également que dans le tétrahydrofurane, (**2a**) apparaît dans le mélange réactionnel après 10 heures de chauffage, alors qu'il apparaît en faible quantité mais en même temps que (**5a**) dans l'hydrolyse dans l'acetonitrile. L'évolution du mélange réactionnel après la disparition de (**1a**) est représentée sur le Schéma 1.

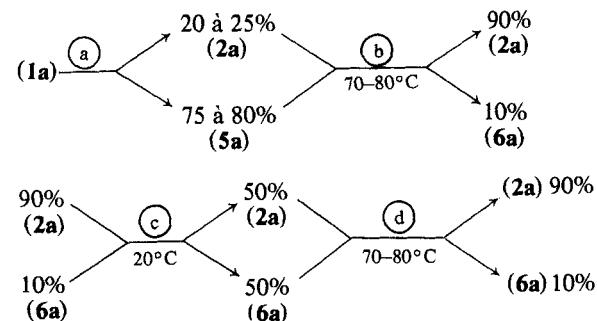


SCHÉMA 1 Hydrolyse de (**1a**) en présence de 2 moles d'eau (THF, CD₃CN) ① hydrolyse de (**1a**); ② évolution par chauffage (70 ou 80°C) du mélange réactionnel jusqu'à disparition de (**5a**); ③ retour du milieu à température ambiante; ④ chauffage du mélange (**2a**-**6a**) (70-80°C).

2.1.2b Par rapport à l'hydrolyse avec une mole d'eau, on note deux différences: d'une part apparition de (5b), d'autre part absence de décomposition thermique de (1b), le temps de réaction étant plus court.

2.1.2c Les produits majoritaires sont les mêmes que lors de l'hydrolyse effectuée avec une mole d'eau: (2c) dans l'acétonitrile, (6c) dans le tétrahydrofurane. Notons, ici aussi, que lorsque la réaction commence, (5c) et (6c) apparaissent en quantités égales dans le mélange en solution dans le tétrahydrofurane (10%). Un chauffage prolongé provoque l'augmentation de la proportion de (6c) aux dépens de (2c) et l'apparition de (7c).

2.1.2d Il y a formation comme avec une mole d'eau d'un seul dérivé (6d) (Tableau IV). Après 3 jours de chauffage, il reste 10% de phosphorane (1d) non hydrolysé.

2.1.3 Réaction entre dix moles d'eau et une mole de spirophosphorane (1)

2.1.3a On observe toujours la formation de deux composés (2a) et (5a) (Tableau I). Le tétrahydrofurane favorise la formation de (5a) et l'acétonitrile celle de (2a). Si on poursuit le chauffage après la disparition totale de (1a) les mélanges réactionnels évoluent différemment en fonction du solvant bien qu'on note dans tous les cas la disparition du monoester (5a). Dans un premier temps on remarque comme au cours de la réaction avec 2H₂O, la formation de (2a) aux dépens de (5a) et une réaction d'hydrolyse conduisant à (6a). Lorsque le composé (5a) a disparu les mélanges réactionnels ont la composition suivante: 40% de (2a), 60% de (6a) dans le tétrahydrofurane; 70% de (2a), 30% de (6a) dans l'acétonitrile. La poursuite du chauffage conduit à de nouvelles proportions de (2a) et (6a) dans les mélanges: 10% de (2a), 90% de (6a) dans le tétrahydrofurane, 90% de (2a) et 10% de (6a) dans l'acétonitrile. Après retour à la température ambiante la composition du mélange évolue dans l'acétonitrile seulement et se stabilise à 50% de (2a) et 50% de (6a).

2.1.3b Alors que dans les deux premières études d'hydrolyses (1 et 2H₂O) la nature du produit majoritaire formé est indépendante du solvant nous observons ici une influence du solvant puisque c'est le dérivé (2b) qui prédomine dans l'acétonitrile et

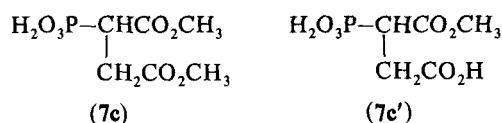
(6b) dans le tétrahydrofurane. Après retour à la température ambiante les mélanges réactionnels évoluent différemment.

Dans le tétrahydrofurane (5b) disparaît au profit de (6b) et le pourcentage de (2b) diminue. Quand le mélange n'évolue plus sa composition est la suivante: 5% de (2b) 95% de (6b).

Dans l'acétonitrile le pourcentage de (2b) diminue, celui de (6b) augmente mais lorsque le mélange n'évolue plus il a une composition différente de celui obtenu dans le tétrahydrofurane: 50% de (2b), 50% de (6b).

En revanche si nous poursuivons le chauffage, les mélanges dans les deux solvants évoluent dans le même sens. On observe d'abord une diminution du pourcentage de (6b), une augmentation de celui de (2b), puis l'apparition de l'acide (7b). Après 2 heures 30 de chauffage les mélanges ont sensiblement la même composition: 50% (7b).

2.1.3c La formation du monoester phosphonique (6c) est favorisée dans les deux solvants. La poursuite du chauffage du mélange réactionnel dans l'acétonitrile durant une heure conduit à l'obtention de 100% de (6c), suivie par l'apparition rapide d'un acide (7c) (50% de (7c) en trente minutes). La réaction devient lente par la suite et 100% de (7c) sont obtenus en 5 heures. L'étude de ce dernier dérivé en résonance magnétique protonique indique qu'il s'agit d'un mélange des deux composés (7c) et (7c'). Il y a donc eu en milieu acide hydrolyse de la fonction ester en β de l'atome de phosphore.



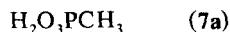
2.1.3d Nous observons la formation unique de (6d) (comme avec 1 ou 2H₂O) mais avec un rendement de 100%.

2.1.4 Réaction entre l'eau et les spirophosphoranes en l'absence de solvant

Dans le but d'essayer d'une part d'obtenir les acides (7a, b, d) et d'autre part d'hydrolyser la liaison P-C de ces acides nous avons réalisé l'hydrolyse à partir de 20 moles d'eau et en l'absence de solvant.

2.1.4a Après trente minutes de chauffage le milieu réactionnel a la composition suivante: 20% de

(5a), 40% de (6a), 40% de (2a). Si l'on poursuit le chauffage (7a) se forme progressivement et est obtenue seul au bout de 3 heures.



Il est intéressant de noter que le dérivé (2a) est minoritaire lorsqu'on effectue l'hydrolyse à 40°C: 40% de (5a), 40% de (6a), 20% de (2a).

2.1.4b Nous observons uniquement la formation de l'acide (7b) (100% après 45 minutes de chauffage).



2.1.4c L'évolution de la réaction est indiquée dans le Tableau VII. La formation rapide de l'acide (7c) est accompagnée de réactions secondaires: hydrolyse des fonctions esters en α puis en β de l'atome de phosphore.

2.1.4d L'hydrolyse très lente conduit à 100% de (6d) après dix sept heures de chauffage et à 100% de (7d) après quarante huit heures de chauffage.

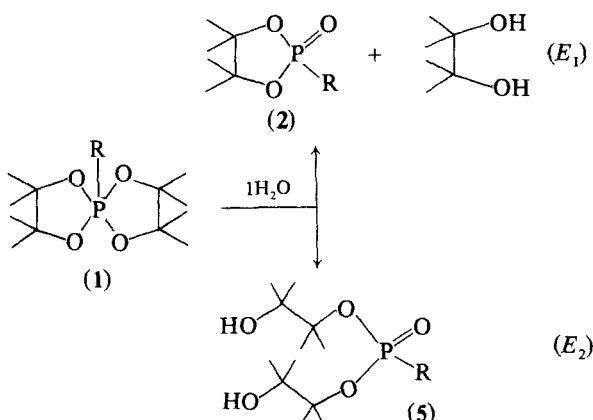


Les différents acides (7) sont très stables: après une centaine d'heures de chauffage à 80°C dans l'eau on n'observe pas de coupure de la liaison P—C.

2.2 Discussion

2.2.1 Réaction entre une mole d'eau et une mole de spirophosphorane (1)

2.2.1a Nous pouvons expliquer la formation de (2a) et (5a) par les réactions d'hydrolyse suivant E_1 et E_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$)



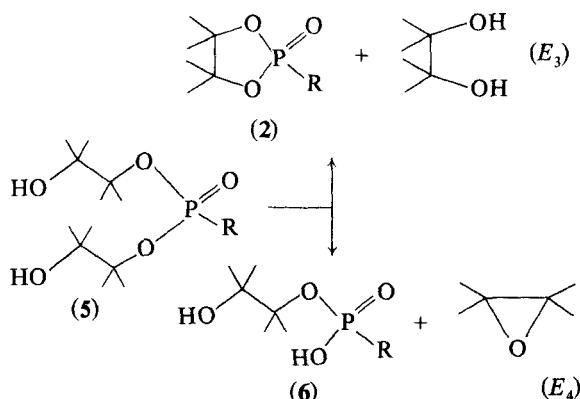
L'étude de l'évolution de cette réaction nous a montré que dans un premier temps c'est le diester

(5a) qui est majoritaire (Tableau V) alors qu'il est minoritaire en fin d'hydrolyse (Tableau I).

L'évolution de mélange réactionnel (CD_3CN) par chauffage, lorsque l'hydrolyse de (1a) est terminée, montre aussi que (5a) disparaît progressivement du mélange au profit de (2a).

Ceci nous laisse donc supposer que l'hydrolyse s'effectuerait essentiellement suivant la réaction E_2 , la formation de (2a) étant dû principalement à la décomposition thermique de (5a) (E_3 , $\text{R} = \text{CH}_3$).

La formation de (6a) par chauffage du mélange réactionnel quand l'hydrolyse est terminée ne peut s'expliquer que par la décomposition thermique de (5a) suivant la réaction E_4 ($\text{R} = \text{CH}_3$)



2.2.1b La réaction majoritaire semblerait se faire ici aussi avec conservation d'un cycle dioxaphospholane (E_1 , $\text{R} = \text{CHOHC}_6\text{H}_5$).

Comme dans le cas de (1a) le temps de réaction étant long on peut supposer qu'il se fait du diester (5b) intermédiaire qui conduirait à (2b) par la réaction E_3 ($\text{R} = \text{CHOHC}_6\text{H}_5$). Etant donné qu'il ne reste pas de (1b) non hydrolysé, on ne peut de toute façon expliquer la formation de (6b), en faible quantité, que par la décomposition thermique du diester (5b) intermédiaire suivant la réaction E_4 ($\text{R} = \text{CHOHC}_6\text{H}_5$).

2.2.1c Nous obtenons les trois dérivés (2c), (5c) et (6c).

La formation de (2c) et de (5c) s'explique par les réactions E_1 et E_2 sans cependant exclure la possibilité de la réaction E_3 ($\text{R} = \text{CHCO}_2\text{CH}_3$)

puisque (2c) apparaît dans le THF après 5 heures de chauffage (Tableau VI).

Par chauffage le mélange de ces trois composés conduit à l'acide (7c).

L'étude en RMN de ^1H des mélanges réactionnels

TABLEAU VII

Evolution de la réaction d'hydrolyse de (1c) (% de dérivés phosphorés) en présence de 20 moles d'eau et en l'absence de solvant

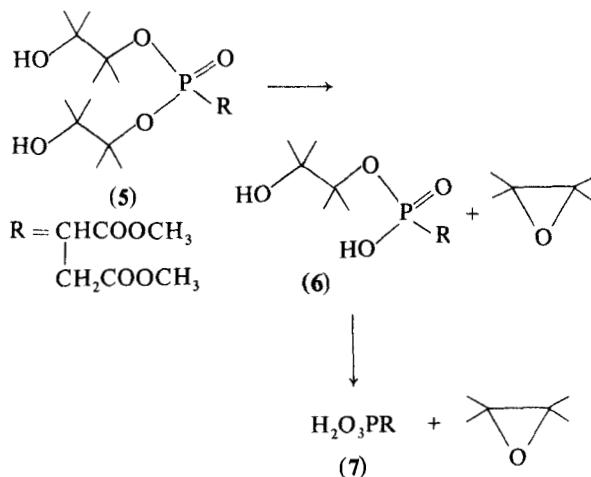
Temps de chauffage	(6c)	(7c)	(7c')	(7c'')
5'	60	30	10	
30'		70	30	
2h			100	
48h				100

contenant d'une part (2c), (5c) et (6c) et d'autre part (7c) indique qu'il y a décomposition partielle du pinacol formé au cours de la réaction avec formation de composés insaturés et d'eau (voir partie expérimentale).

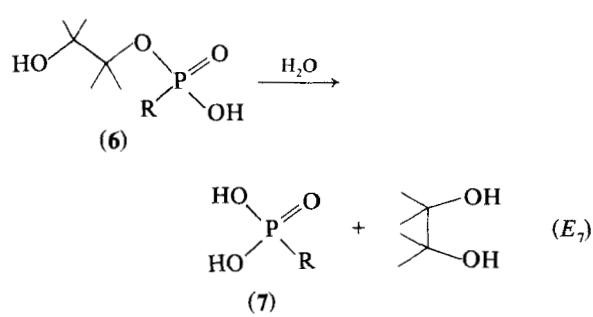
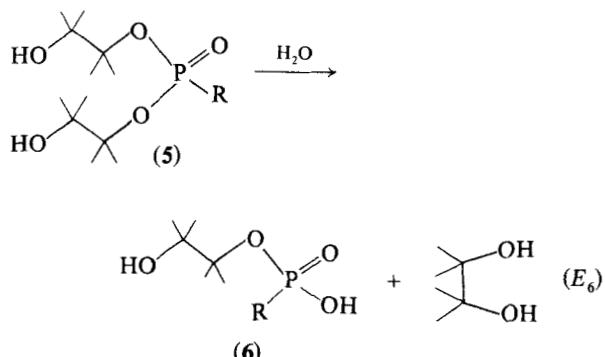
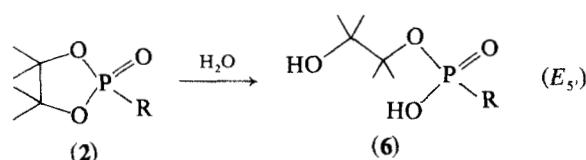
Cet apport d'eau supplémentaire peut provoquer une hydrolyse de (2c) et de (5c) pour donner (6c) et (7c).

Nous avons donc deux hypothèses pour la formation de (6c) et de (7c):

1) La décomposition thermique de (5c) conduit à (6c) et ensuite à (7c):



2) (6c) se forme par hydrolyse de (2c) et de (5c) et (7c) par hydrolyse de (6c).



Pour essayer de choisir entre ces deux hypothèses nous avons effectué une hydrolyse dans CD_3CN avec $1/2\text{H}_2\text{O}$. Après 4 heures de chauffage à 80°C , (1c) disparaît du mélange réactionnel qui contient en produits phosphorés 80% de (2c) et 20% de (5c). Il n'y a pas ici formation de (6c), alors qu'avec $1\text{H}_2\text{O}$ et dans un temps de réaction beaucoup plus court (105') on obtenait 30% de (6c). Nous pouvons donc conclure que la formation de (6c) ne provient pas de la décomposition thermique de (5c) mais d'une réaction d'hydrolyse (E_5 , E_6).

2.2.1d On obtient avec un faible rendement uniquement le dérivé (6d). Etant donné qu'il reste

70% de (**1d**) non transformé, il y a assez d'eau dans le milieu réactionnel pour qu'après une première hydrolyse les réactions E_5 et E_6 ($R = \text{CHC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$) se produisent pour conduire au dérivé (**6d**).

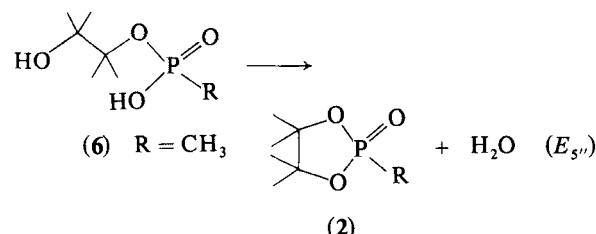
2.2.2 Réaction entre deux moles d'eau et une mole de spirophosphorane (**1**)

2.2.2a Même avec $2\text{H}_2\text{O}$ on observe les réactions E_1 et E_2 mais ici c'est le diester phosphonique (**5a**) qui est majoritaire par rapport à (**2a**). Les résultats obtenus par la poursuite du chauffage (Schéma 1) nous amènent à faire les commentaires suivants:

Il y a dans le mélange réactionnel la quantité d'eau nécessaire pour provoquer l'hydrolyse de (**2a**) et de (**5a**) et conduire au dérivé (**6a**) (E_5 , E_6); or nous observons essentiellement la formation de (**2a**) (90% (**2a**), 10% (**6a**)). En revanche lorsqu'il y a retour à la température ambiante on observe alors dans le THF une hydrolyse de (**2a**) pour donner (**6a**) (50% (**2a**), 50% (**6a**)). Ceci nous amène à faire deux hypothèses:

a) comme dans la première hydrolyse (**2a**) peut provenir de la cyclisation de (**5a**) (E_3)

b) l'hydrolyse de (**5a**) donne (**6a**) (E_6) qui peut se cycliser par chauffage pour donner (**2a**) ($E_{5''}$; $R = \text{CH}_3$)

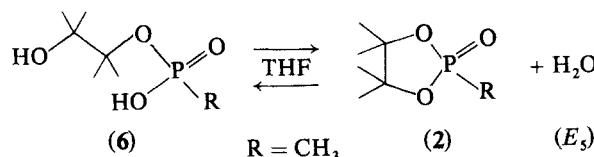


Les expériences décrites dans le schéma 1 montrent qu'il y a formation de (**2a**) à partir de (**6a**) par chauffage et de (**6a**) à partir de (**2a**) par hydrolyse.

Nous pouvons donc conclure:

1) (**2a**) peut se former par cyclisation de (**5a**) (E_3) et de (**6a**) ($E_{5''}$)

2) la réaction $E_{5''}$ est dans le tétrahydrofurane une réaction équilibrée E_5 . L'équilibre est déplacé vers (**2a**) par chauffage



2.2.2b La présence majoritaire de (**2b**) semble indiquer ici aussi qu'il y a eu essentiellement la réaction E_1 ; cependant alors qu'il y a suffisamment d'eau dans le mélange pour obtenir le composé (**6b**) nous obtenons essentiellement le dérivé (**2b**); la présence en faible quantité des dérivés (**5b**) et (**6b**) dans le mélange réactionnel nous permet d'émettre l'hypothèse que (**5b**) et (**6b**) pourraient être deux intermédiaires réactionnels pour la formation de (**2b**) suivant les réactions E_3 et $E_{5''}$.

La présence de (**5b**) en fin de réaction d'hydrolyse avec $2\text{H}_2\text{O}$ et son absence en fin d'hydrolyse avec $1\text{H}_2\text{O}$ confirme son rôle d'intermédiaire dans la formation de (**2b**) ou de (**6b**) (E_3 , E_4). Ici les temps de réaction beaucoup plus courts ne permettent pas la décomposition thermique totale de (**5b**).

2.2.2c D'après les conclusions de l'hydrolyse avec une mole d'eau on pouvait s'attendre à ce que l'excès d'eau favorise la formation du dérivé (**6c**) aux dépens de (**2c**) et (**5c**); c'est ce que nous observons de façon très nette lors de l'hydrolyse dans le THF.

2.2.2d On observe comme pour l'hydrolyse avec $1\text{H}_2\text{O}$ uniquement la réaction de formation de (**6d**).

2.2.3 Réaction entre dix moles d'eau et une mole de spirophosphorane (**1**)

2.2.3a Nous obtenons comme pour l'hydrolyse avec 1 et $2\text{H}_2\text{O}$ uniquement les produits (**2a**) et (**5a**) provenant de l'hydrolyse avec $1\text{H}_2\text{O}$. L'excès d'eau ne provoque pas une hydrolyse complémentaire et diminue seulement le temps de réaction. La poursuite du chauffage conduit comme dans le cas de $2\text{H}_2\text{O}$ à des mélanges de (**2a**) et de (**6a**).

La comparaison de l'évolution des réactions d'hydrolyse avec 2 et $10\text{H}_2\text{O}$ nous amène aux conclusions suivantes:

— Avec $2\text{H}_2\text{O}$ dans CD_3CN et $10\text{H}_2\text{O}$ dans le THF nous observons respectivement les réactions décrites par les équations $E_{5''}$ et $E_{5''}$.

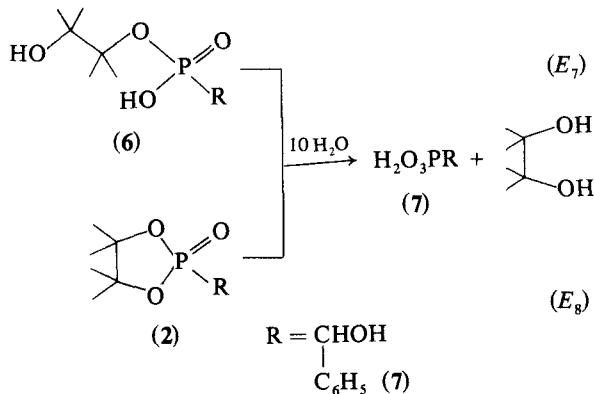
— Avec $2\text{H}_2\text{O}$ dans le THF et $10\text{H}_2\text{O}$ dans CD_3CN nous observons à la température ambiante la même réaction équilibrée E_5 .

L'équilibre est dans les deux cas déplacé vers (**2a**) ($R = \text{CH}_3$) par chauffage.

2.2.3b L'étude de l'évolution du mélange par chauffage et à température ambiante montre que nous avons des réactions analogues à celles que

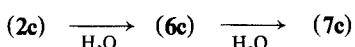
nous avons observées dans le cas de (1a) à partir des mélanges (2a) et (6a). C'est à dire les réactions $E_{5'}$ dans le THF et l'équilibre E_5 dans CD_3CN (avec $R = CHOHC_6H_5$).

Par chauffage on observe par rapport à (1a) une réaction supplémentaire: l'hydrolyse des composés (2b) et (6b) qui conduit à l'acide (7b).



2.2.3c Dans les deux solvants il y a essentiellement formation du dérivé (6c). La poursuite du chauffage dans le cas de CD_3CN provoque l'hydrolyse de (2c) en (6c) et ensuite l'hydrolyse de (6c) en (7c).

En résumé si nous comparons les 3 réactions d'hydrolyse de (1c) (1, 2 et $10H_2O$) nous voyons qu'elles évoluent toutes de la même façon avec la séquence de transformation suivante en ce qui concerne (2), (6c) et (7c)

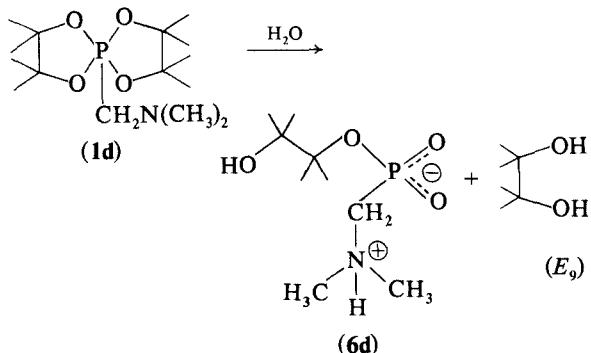


Nous n'avons jamais observé comme dans le cas des hydrolyses de (1a) ou de (1b) le passage: (6) \rightarrow (2) + H_2O .

Pour voir si ce passage existe nous avons éliminé l'eau et le solvant des milieux réactionnels contenant 80 et 100% de (6c). Après addition d'acetonitrile ou de THF, nous avons un mélange de 50% de (6c) et 50% de (2c); il y a donc eu formation de (2c), à partir de (6c). L'addition de $10H_2O$ au mélange précédent conduit à 100% de (6c).

Il y a donc ici en l'absence d'un excès d'eau l'équilibre $(6c) \rightleftharpoons (2c) + H_2O$. L'excès d'eau provoque quelque soit le solvant un déplacement de l'équilibre vers (6c). Alors que l'équilibre est déplacé vers (2a) ou (b) par chauffage dans le cas de (1a) et (1b), nous obtenons dans les mêmes conditions pour (1c) un déplacement vers (6c).

2.2.3d On obtient 100% de (6d). Nous avons observé quelle que soit la quantité d'eau (1, 2 ou $10H_2O$) la seule réaction suivante:

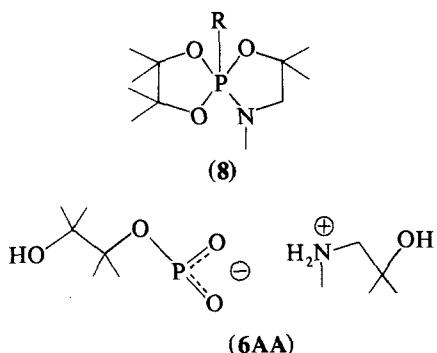


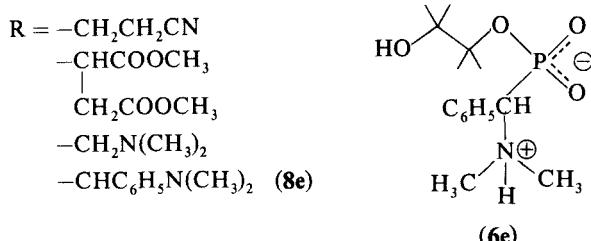
Lorsqu'on veut essayer d'isoler les monoesters et diesters phosphoniques (5) et (6) (a, b, c), l'évaporation de l'eau et du solvant du mélange réactionnel à une température ne dépassant pas 20°C entraîne une décomposition de ces esters suivant les réactions E_3 , E_4 et $E_{5'}$.

On n'observe pas ce phénomène avec (6d). Nous avons pensé que le comportement particulier du spirophosphorane (1d) était dû à la présence du groupement basique $CH_2N(CH_3)_2$. Ceci nous a amené à étudier l'influence des bases d'une part sur l'hydrolyse des spirophosphoranes (1) et d'autre part sur les produits obtenus (2), (5) et (6).

2.2.4 Influence de la basicité du milieu sur les réactions d'hydrolyse

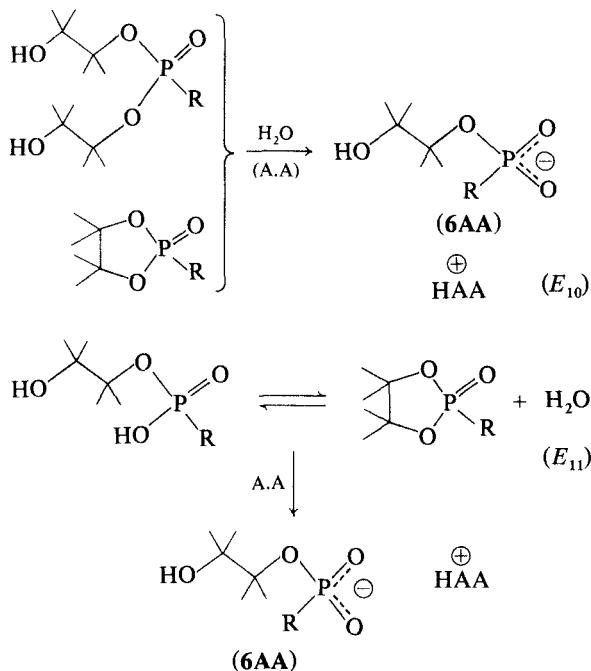
Nous avons vu dans un précédent mémoire¹ que l'hydrolyse des trioxazaspriophosphoranes (8) conduisait essentiellement aux sels d'aminoalcool des phosphonates (6) soit (6AA). Ces esters sont stables en l'absence d'eau et dans le cas particulier où $R = CHC_6H_5N(CH_3)_2$ nous avons isolé pur le composé (6e) analogue à (6d).



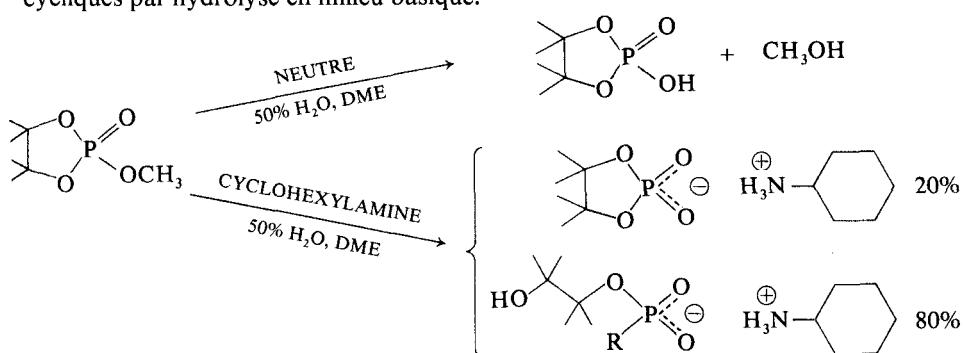


L'addition d'aminoalcool aux mélanges réactionnels aqueux (résultant des hydrolyses des spirophosphoranes **1**) contenant (**2**), (**5**) et (**6**) ou essentiellement (**6**), conduit uniquement aux dérivés (**6AA**).

La base catalyse les réactions d'hydrolyse de (5) et de (2) pour donner (6).



Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par J. R. Cox Jr. et M. G. Newton⁷ qui ont isolé des sels de phosphates du pinacol à partir de phosphates cycliques par hydrolyse en milieu basique.



Le milieu basique favorise donc l'ouverture des cycles des phosphates cycliques par hydrolyse. En revanche si nous voulons effectuer l'hydrolyse des spirophosphoranes (1) en présence d'aminoalcool, cette hydrolyse n'est pas commencée après 24 heures de chauffage. Ces remarques permettent d'expliquer les résultats figurant dans les Tableaux I, II, III et IV ainsi que l'évolution des mélanges réactionnels à température ambiante et par chauffage.

Le milieu basique ralentit l'hydrolyse des spirophosphoranes.

a) nous voyons que toutes les réactions d'hydrolyse sont plus lentes, quand il n'y a pas excès d'eau, dans le THF que dans CD_3CN (Tableaux I, II et III); nous pouvons expliquer ceci par le fait que le THF est un solvant plus basique que CD_3CN .⁸

b) dans le cas du dérivé (1d) l'hydrolyse est indépendante du solvant car c'est la présence du groupement R basique qui est prépondérante et qui ralentit considérablement l'hydrolyse.

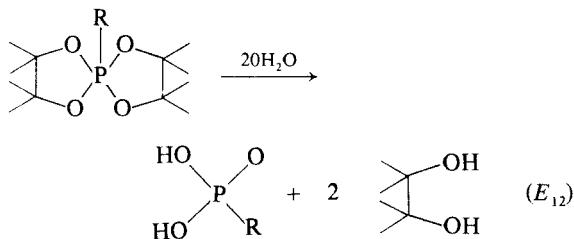
Le milieu basique favorise l'hydrolyse des phosphates cycliques

a) ceci explique pourquoi lorsqu'il y a l'eau nécessaire à la formation de (6) cette dernière est favorisée dans le THF.

b) dans le cas du dérivé (1d) il y a toujours la quantité d'eau nécessaire à la formation de (6) et on obtient uniquement (6d)

2.2.5 Réactions entre l'eau et les spirophosphoranes (**1**) en l'absence de solvant

Nous observons dans tous les cas la même réaction:



Dans le cas de (1a) l'étude de l'évolution de la réaction d'hydrolyse effectuée à deux températures différentes (40 et 80°C) montre que (2a) peut se former par cyclisation de (5a) (E₃) puisque (5a) est majoritaire dans la réaction à 40°C et (2a) dans celle à 80°C.

L'hydrolyse du dérivé (1d) est très lente, résultat en accord avec ce qui précède.

2.2.6 Cas particulier de l'hydrolyse de (1e)

Les résultats de l'hydrolyse effectué avec 1, 2 ou 10 moles d'eau sont rassemblés dans le Tableau VIII. La formation de l'hydroxyphosphorane (3) est suivie de celle du sel de l'hydroxyphosphonate (9).

Les réactions d'hydrolyse étant lentes la formation de (3) se fait et par hydrolyse et par décomposition thermique lors des réactions avec une, deux ou dix moles d'eau. L'excès d'eau accélère la réaction: le spirophosphorane (1a) est totalement hydrolysé en deux heures en présence de 10 moles d'eau.

Le chauffage prolongé du mélange réactionnel obtenu après disparition de (1e) ((3), (9)) provoque la formation successive des sels des monoesters phosphoniques (6eX) et (6e) (Tableau IX).

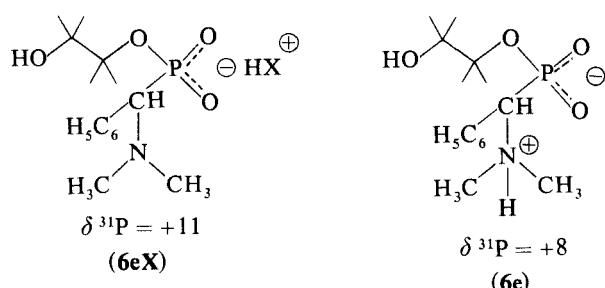
TABLEAU VIII
Hydrolyse du spirophosphorane (1e)

(1e)	Solvant	Temps de réaction en heure	%	
			(3)	(9)
1H ₂ O	THF	14	70%	30%
	CD ₃ CN	14	70%	30%
2H ₂ O	THF	8	75%	25%
	CD ₃ CN	8	75%	25%
10H ₂ O	THF	2	25%	75%
	CD ₃ CN	2	20%	80%

TABLEAU IX

Evolution par chauffage à 80° du mélange réactionnel obtenu après hydrolyse de (1e) (CD₃CN, 2H₂O)

Temps de réaction en heure	% Des dérivés phosphores			
	(3)	(9)	(6eX)	(6e)
10	75	25	25	
18	50	25		
36	30	70		
56	10	30	30	60
				100



Nous retrouvons une évolution semblable à celle que nous avions observée lors de l'hydrolyse du trioxazaspriophosphorane (8e)¹

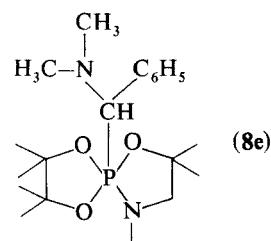
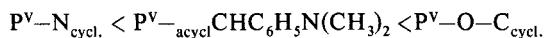


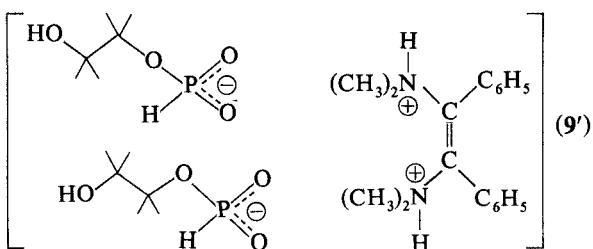
TABLEAU VIII

Hydrolyse du spirophosphorane (1e)

La comparaison des résultats obtenus pour (1e) et (8e) nous permet de proposer une échelle de stabilité vis-à-vis de l'eau des liaisons autour de l'atome de phosphore pentavalent

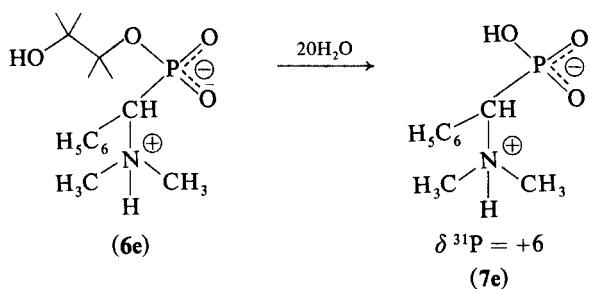


Comme dans le cas du dérivé (8e) on peut postuler que l'hydrolyse de la liaison P-C extracyclique s'accompagne de la formation d'un gem amino alcool instable qui se réarrange en dérivé éthylénique.¹ Nous n'avons pu préciser la nature de X. D'après les spectres de r.m protonique une des structures possibles de (9) pourrait être (9')



La formation ultérieure de (6eX) s'expliquerait par une réaction de la liaison P-H sur la double liaison C=C,¹⁰ (6e) se formant au fur et à mesure de la disparition de X.

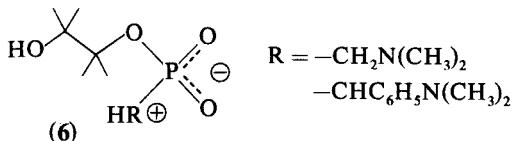
Le dérivé (6e) chauffé en milieu aqueux (20H₂O) et en l'absence de solvant se transpose lentement en diacide (7e) (100% de 7e en 72h)



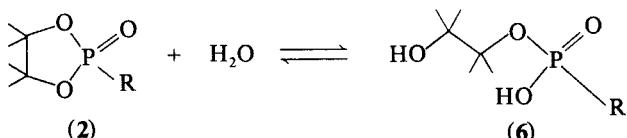
3 CONCLUSION

Les réactions d'hydrolyse des octamethyl spirophosphoranes sont complexes. Les résultats obtenus montrent que la nature du groupement extracyclique est responsable de leur diversité réactionnelle.

— Lorsqu'il y a un groupement R basique (d et e) on obtient seulement des dérivés du type (6).

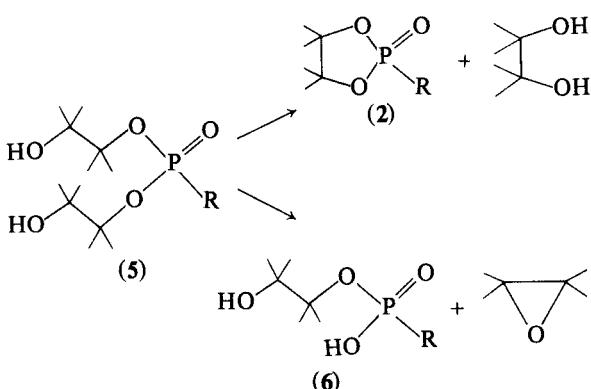


— Pour les autres dérivés, l'ensemble des faits expérimentaux met en évidence un équilibre entre les phosphonates (2) et (6)

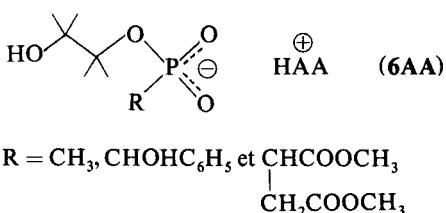


Le déplacement de cet équilibre varie non seulement en fonction de la température, de la nature du solvant et de la quantité d'eau mais aussi en fonction du groupement R [ex.: par chauffage et avec excès d'eau, l'équilibre est déplacé vers la formation de (2) pour les dérivés (a) et (b) (R = CH₃ et CHOHC₆H₅) et vers celle de (6) pour le dérivé (c) (R = CHCOOCH₃)].

— Les dérivés (5a, b, c) peuvent être des intermédiaires lors de la formation des composés (2) et (6).



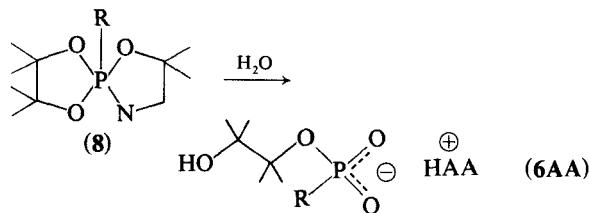
— Le groupement R intervient aussi sur la stabilité des monoesters (5) et (6). Seuls les dérivés comportant un groupement basique (d) et (e) peuvent être isolés du milieu réactionnel; quant aux autres ils se cyclisent pour donner le phosphonate (2). Les composés (6a, b et c) ne sont stables que sous forme de sels (par exemple d'aminooalcool 6AA)



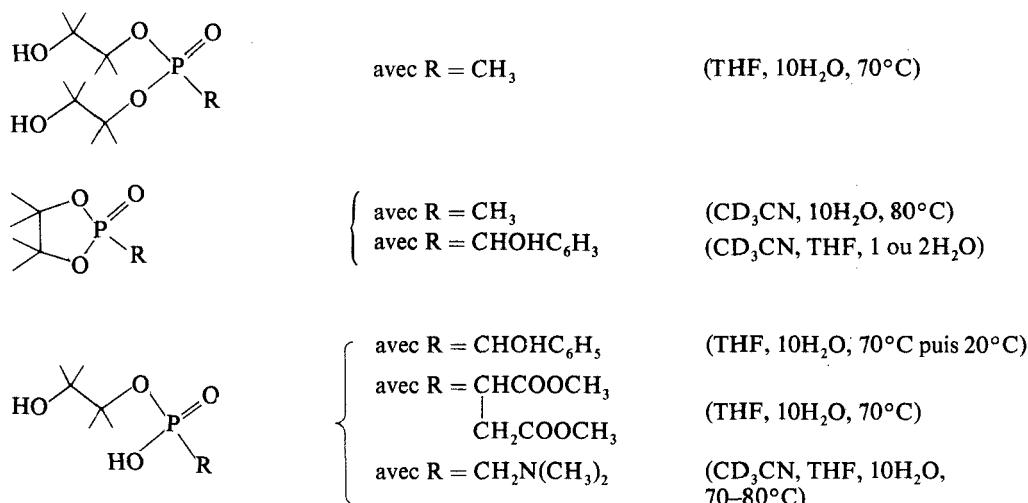
— La nature du solvant intervient aussi sur les réactions d'hydrolyse des spirophosphoranes (**1a**, **b** et **c**). Le THF plus basique que CD_3CN ralentit l'hydrolyse des spirophosphoranes mais favorise l'ouverture des phosphonates cycliques (**2**) pour donner les monoesters acycliques (**6**). Pour les spirophosphoranes (**d**) et (**e**) c'est le rôle du groupement R basique qui est prépondérant et l'hydrolyse est indépendante du solvant.

— Dans tous les cas on observe une certaine stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse de la dernière liaison ester $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ des dérivés (**6**).

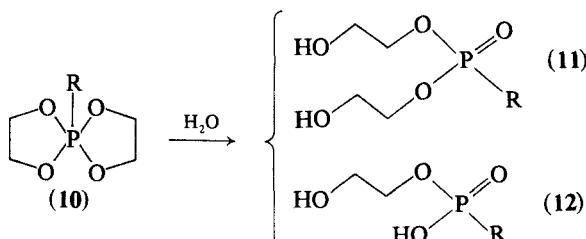
— La liaison $\text{P}-\text{C}$ extracyclique est très stable et n'a pu être hydrolysée sauf dans le cas de la liaison $\text{P}^{\text{V}}-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ qui s'avère plus labile que les liaisons $\text{P}^{\text{V}}-\text{O}-\text{C}$ cycliques.



Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus à partir des octamethyl spirophosphoranes, (**1**), nous voyons que l'intérêt et la spécificité des dérivés (**1**) vient du fait que l'on peut orienter l'hydrolyse en jouant sur 4 facteurs: la température, le solvant, la quantité d'eau et le groupement extracyclique R et par la même obtenir essentiellement soit un diester, soit un monoester cyclique ou acyclique:



Ceci fait suite à un premier mémoire consacré à l'étude de l'hydrolyse de tétraoxaspirophosphoranes dérivés du glycol (**10**) et de trioxazaspriophosphoranes (**8**).¹ Les résultats obtenus ont montré que l'hydrolyse des spirophosphoranes (**8**) et (**10**) est indépendante du groupement extracyclique (sauf pour $\text{R} = \text{CHC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$) et du solvant et conduit essentiellement à trois familles



PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses (C.H.N.P.) ont été effectuées par le service central de microanalyses du CNRS de Thiais. La mention de la formule brute après le nom signifie que les analyses centésimales ont fourni des résultats correspondants à cette formule à $\pm 0,3\%$ au plus.

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

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 millionièmes 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 millionièmes à partir du signal du TMS, positivement vers les champs faibles.

Les spirophosphoranes **1** ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature^{2,4}

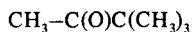
TABLEAU X
Paramètres de RMN ^1H et ^{31}P des composés (6), (6AA) et (7)

R	(6)			(6AA)			(7)		
	^{31}P	^1H	^{31}P	^1H	^1H	^1H	^1H	^{31}P	^1H
CH ₃ (a)	+27	1,16 1,46	(6H) (6H)	CH ₃ { $J_{\text{p}-\text{CH}_3} = 18$	+21	1,10 1,38	(6H) (6H)	(CH ₃) ₂ C-CH ₂ CH ₂ 2,96	+30
CHOH C ₆ H ₅	+18	1,00 1,32	(6H) (6H)	CH { $J_{\text{p}-\text{CH}} = 13$	+15	0,98 1,26	(6H) 1,30	NCH ₃ 2,70 CH { $J_{\text{p}-\text{CH}} = 13$	+20
CHCOOCH ₃ (e)	+15	1,12 1,44	(6H) (6H)	CHCH ₂ 2,7,3,40 CH ₂ CO ₂ CH ₃ 3,55	+10	1,10 1,40	(6H) (6H)	CHCH ₂ 2,5,2,8 CH ₂ CO ₂ CH ₃ 3,54 CHCO ₂ CH ₃ 3,58	+17
CH ₂ N(CH ₃) ₂ (d)	+7	1,16 1,18	{ (6H) $J_{\text{p}-\text{CH}_2} = 3,02$	N(CH ₃) ₂ 2,78 P-CH ₂ 3,02	$J_{\text{p}-\text{CH}_3} = 0,7$	$J_{\text{p}-\text{CH}_3} = 0,7$		$J_{\text{p}-\text{CH}_3} = 0,7$	+7
		1,38	(6H)	$J_{\text{p}-\text{CH}_2} = 13$				$J_{\text{p}-\text{CH}_3} = 13$	$N(\text{CH}_3)_2$ 2,98 P-CH ₂ 3,28
									$J_{\text{p}-\text{CH}_2} = 13$
									R

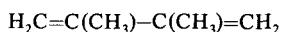
δ en ppm; J en Hz; () : nombre de protons; (6a), (6b), (6c) et (6AA) dans THF-D₈; (6d) et (6bAA) dans CD₃CN; (7a) et (7b) dans C₆D₅N; (7c) et (7d) dans D₂O.

— (7a) $R = CH_3$, déjà identifié par ailleurs.¹¹
 — (7b) $R = CHOHC_6H_5$, la formation de (7b) est accompagnée d'une réaction de déshydratation en milieu acide, du pinacol qui conduit à la pinacolone et au 2-3 diméthylbutadiène qui ont été identifiés de la façon suivante.

A 0,04 mole de phosphorane (1b) on additionne 0,7 mole d'eau: le phosphorane reste insoluble dans l'eau. Après 45 minutes de chauffage à 80°C le mélange est homogène et le spectre de RM du ^{31}P indique un seul signal à $\delta +20$ (7b). Le mélange ainsi obtenu est chauffé à une température ne dépassant pas 110°C, et à pression ordinaire nous recueillons une *fraction liquide* (2g) dont l'analyse en chromatographie en phase gazeuse indique qu'elle est constituée de trois produits. Par chromatographie on sépare, et on identifie par spectrographie IR et RMN, deux composés de ce mélange: la pinacolone et le butadiène.



Analyse: $C_6H_{12}O$ (C, H).



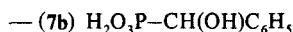
Analyse: C_6H_{10} (C, H).

Après 4 jours à température ambiante, le résidu de la distillation précipite; le composé solide est filtré, lavé avec de l'acétonitrile et séché sous vide. On obtient 3g d'hydrate de pinacol, identifié par son spectre de RM du 1H

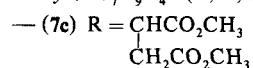


Bilan réactionnel en produit non phosphorés: pinacol 40%, autres produits 60%.

Le filtrat est concentré sous vide, et le résidu solide formé est lavé au chloroforme et à l'acétonitrile puis filtré et séché sous vide. On isole le diacide phosphonique (7b) avec un rendement de 60%. F = 183-184°C



Analyse: $C_7H_9O_4P$ (C, H, P)



Toutes les réactions d'hydrolyses du spirophosphorane (1c) sont accompagnées d'une réaction de déshydratation du pinacol qui conduit essentiellement à la formation de benzène. En l'absence de solvant ce sont comme dans le cas précédent la pinacolone et le 2,3 diméthylbutadiène qui sont majoritaires: de plus on observe l'hydrolyse en milieu acide des fonctions esters en β et en α de l'atome de phosphore (paragraphe 2.1.4).

Lorsque (1c) est totalement dissous dans l'eau il se forme 2 phases.

La *phase aqueuse inférieure* à la composition indiquée dans le Tableau VII et évolue par chauffage pour conduire successivement à (7c') et (7c''). Les caractéristiques spectrales des 3 acides sont les suivantes: δ ^{31}P identiques pour (7c), (7c') et (7c'') = +17; δ 1H dans D_2O : $CH-CH_2$ 2,7 à 3,4 (7c', 7c''); CH_3 3,7; J_{p-CH_3} = 0,7 Hz (7c'')

L'hydrolyse des fonctions esters est accompagnée de la formation de méthanol que l'on met en évidence sur le spectre de RM du 1H .

La *phase supérieure* est distillée sous 760mm de Hg. On recueille une seule fraction liquide entre 70 et 80°C dont la composition déterminée par RM du 1H est la suivante:

$CH_3C(O)C(CH_3)_3$	37%
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	37%
C_6H_6	25%

La pinacolone et le butadiène ont été isolés par ailleurs (hydrolyse de 1b). Le benzène a été identifié au sein du mélange par chromatographie en phase gazeuse et par ses données caractéristiques en spectrographie IR, UV et RMN.

La pinacolone et le butadiène proviennent de la déshydratation en milieu acide du pinacol formé dans ces réactions. Le benzène peut lui aussi provenir de cette même réaction et devrait être accompagné de butène que nous n'avons pu mettre en évidence à cause de son faible point d'ébullition.

— (7d) $R = CH_2N(CH_3)_2$ (Tableau X)
 — (7e) $R = CHC_6H_5N(CH_3)_2$ (Paragraphe 2.2.6)

Le pinacol formé lors des réactions d'hydrolyse des spirophosphoranes (1) a été identifié en RMN de 1H par addition de pinacol pur à l'échantillon étudié.

Les auteurs remercient Mme Willson, MM. R. Burgada et J. Navech pour leur participation à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Gonçalves et J. P. Majoral, *Phosphorus and Sulfur*. Part I Même volume **4**, 357 (1978).
2. H. Germa et R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France* p. 2607 (1975).
3. Ph. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometallic. chem.* **93**, 331 (1975).
4. M. Willson, Thèse Université Paul Sabatier, Toulouse (1977).
5. C. Laurenço, Thèse Université de Paris VI (1975).
6. M. Wieber et H. U. Werther, *Monatsh. chem.* **99**, 1153 (1968).
7. J. R. Cox Jr et M. G. Newton, *J. Org. Chem.* **34**, 2600 (1969).
8. G. Agami et M. Caillot, *Bull. Soc. Chim.* p. 1990 (1969).
9. M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. France* p. 773 (1968).
10. R. Burgada et J. Roussel, *Bull. Soc. Chim.* **1**, 192 (1970).
11. K. Moedritzer, L. Maier et L. C. D. Groeneweghe, *J. Chem. Eng. Data* **7**, 307 (1962).