

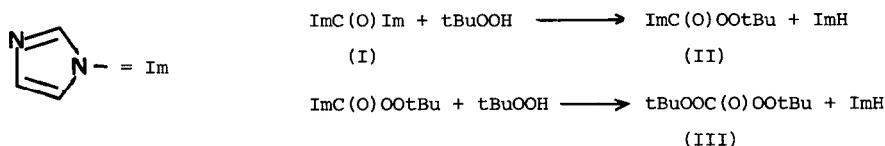
SYNTHESE ET REACTIVITE DE L'IMIDAZOLYLPERCARBOXYLATE DE t-BUTYLE

M.J. BOURGEOIS, C. FILLIATRE, R. LALANDE, B. MAILLARD et J.J. VILLENAVE
Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux,
351, cours de la Libération, 33405 TALENCE CEDEX (France)

Dans diverses réactions chimiques, le N,N'-carbonyldiimidazole (I) a souvent remplacé le phosgène, en raison de sa facilité de mise en oeuvre (1). En particulier, l'action de l'alcool t-butylque sur I conduit à l'imidazolylcarboxylate de t-butyle qui est utilisé comme réactif de t-butylcarboxylation (2).

En remplaçant l'alcool t-butylque par l'hydroperoxyde de t-butyle, nous avons préparé, de façon analogue, l'imidazolylpercarboxylate de t-butyle (II) qui permet de réaliser les réactions de t-butylpercarboxylation de différents composés à hydrogène mobile.

L'action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le N,N'-carbonyldiimidazole peut se traduire par les deux réactions ci-dessous :



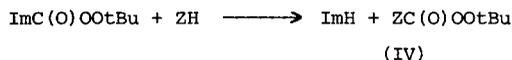
En utilisant des quantités équimoléculaires d'hydroperoxyde et de N,N'-carbonyldiimidazole, il se forme l'imidazolylpercarboxylate de t-butyle (II) souillé de 5 à 10% de diperoxycarbonate de t-butyle (III). Ce dernier résulte de l'action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur II.

L'imidazolylpercarboxylate de t-butyle est purifié par recristallisation dans le pentane. Son indice de peroxyde est de 10 600 (I.P. théorique = 10 870).

L'imidazolylpercarboxylate de t-butyle étant un réactif nouveau il importait, avant de l'utiliser, de connaître sa stabilité thermique. Celle-ci a été étudiée par microcalorimétrie différentielle en programmation de température (3). On peut estimer le temps de demi-décomposition de II à environ 120 heures à 50°C.

L'imidazolylpercarboxylate de t-butyle peut donc être utilisé à température ambiante sans décomposition notable.

Nous avons examiné l'aptitude de II à réagir avec divers composés à hydrogène mobile selon le schéma suivant :



Z = tBuOO, RO, PhO, RC(O)O, PhC(O)O, RS, RNH, R₂N

Les conditions opératoires généralement utilisées sont les suivantes : à une suspension de 0,02 mole de N,N'-carbonyldiimidazole dans 20 cm³ de THF, refroidie à 0°, on ajoute, goutte à goutte, 0,02 mole d'hydroperoxyde de t-butyle. Le mélange est maintenu 3 heures à 0°. On ajoute ensuite, par petites fractions, 0,02 mole du réactif (ZH) pur ou dissous dans le minimum de THF (dans le cas des acides, on emploie 0,06 mole de réactif pour tenir compte de la formation d'un sel avec l'imidazole). Après 12 heures, on évapore le THF et le résidu est repris à l'éther. L'imidazole est éliminé par lavage à l'eau.

La purification du produit IV ou la séparation des différents produits formés (cas des acides) est effectuée par distillation, recristallisation ou chromatographie sur silice.

Les résultats obtenus, consignés dans le tableau I, font l'objet de l'analyse ci-dessous :

- l'hydroperoxyde de t-butyle donne, comme indiqué précédemment, le diperoxy-carbonate de t-butyle (III).

- les butanols primaire et secondaire conduisent aux peroxycarbonates correspondants avec de bons rendements.

- la condensation du t-butanol avec II ne s'effectue pratiquement pas, même si l'on utilise l'imidazolysodium comme catalyseur (4). Ceci n'est pas surprenant si l'on considère que la réaction du t-butanol avec le N,N'-carbonyldiimidazole s'arrête à la première étape (1).

- L'action du phénol conduit à un mélange de peroxycarbonate de OO-t-butyle et O-phényle (60%), et de diperoxycarbonate de t-butyle (40%).

- Dans le cas des acides, on identifie le perester de t-butyle correspondant et le composé III. Avec les acides aliphatiques, le perester est majoritaire ; avec l'acide benzoïque c'est l'inverse.

WINDHOLZ (5), STANLEY et TARBELL (6), ont montré que le chauffage des anhydrides mixtes d'acide carbonique et carboxylique, en présence d'ammine, conduisait aux ester, carbonate et anhydride selon le schéma :

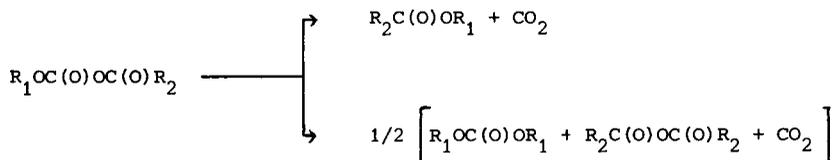
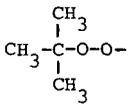
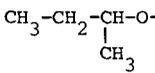
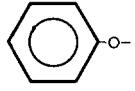
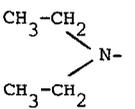


Tableau I : Caractéristiques ^a des dérivés ΣC(O)OObu

Σ	Rdt % ^b	Eb/ mmHg ou F°C	n _D ²⁰	RMN
	92	80 (pentane)	-	m 7,87 (1H) ; m 7,20 (1H) m 6,92 (1H) ; s 1,41 (9H)
	90	55/0,5 Litt. (7) 54/0,5	1,4170 n _D ²⁵ = 1,4139	s 1,33
CH ₃ (CH ₂) ₃ -O-	70	65/1,5	1,4152	t 4,11 (2H) J = 6 Hz
	60	60/1,5	1,4148	m 4,7 (1H)
	25	<u>c</u>	1,4880	m 7,16 (5H) s 1,36 (9H)
CH ₃ -CH ₂ -NH-	60	41 (pentane) Litt. (8) 39-40	-	m 6,65 (1H) q 3,20 } (2H) J = 7 Hz q 3,31 }
	55	-	1,4318 <u>d</u>	q 3,2 (4H) J = 7 Hz

a : les microanalyses des produits décrits ont fourni les résultats correspondant aux formules à ± 0,3% près.

b : rendements déterminés par rapport au N,N'-carbonyldiimidazole mis en jeu.

c : le diperoxycarbonate est éliminé par distillation et le résidu purifié par chromatographie sur silice.

d : mesuré sur le produit brut à cause de sa faible stabilité (8).

Par analogie on peut penser que IV (RC(O)OC(O)OotBu) s'est formé mais n'est pas stable dans les conditions de la réaction (présence d'imidazole).

- Les thiols semblent décomposer l'imidazolylpercarboxylate de t-butyle ; en effet, aucun produit peroxydique n'a pu être mis en évidence.

- L'éthylamine et la diéthylamine réagissent pour donner les peroxy-carbamates de t-butyle attendus.

En conclusion, l'imidazolylpercarboxylate de t-butyle, préparé par action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le N,N'-carbonyldiimidazole, apparaît comme un intermédiaire de synthèse intéressant. En effet, le mélange réactionnel brut traité par l'hydroperoxyde de t-butyle, le phénol, les alcools et les amines primaires et secondaires permet d'obtenir directement les percarbonates et percarbammates correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.A. STAAB, *Angew. Chem., Internat. Edit.*, 1, 351 (1962).
- (2) W. KLEE et M. BRENNER, *Helv. Chim. Acta*, 44, 2151 (1961).
- (3) M.J. BOURGEOIS, C. FILLIATRE, B. MAILLARD et J.J. VILLENAVE, résultats non publiés.
- (4) H.A. STAAB, W. ROHR and A. MANNSCHRECK, *Angew.* 73, 143 (1961).
- (5) T.B. WINDHOLZ, *J. Org. Chem.*, 25, 1703 (1960).
- (6) R.L. STANLEY et D.S. TARBELL, *J. Org. Chem.*, 42, 3686 (1977).
- (7) A.G. DAVIES et K.J. HUNTER, *J. Chem. Soc.*, 1808 (1953).
- (8) C.J. PEDERSEN, *J. Org. Chem.*, 23, 252 (1958).

(Received in France 15 June 1978; received in UK for publication 7 July 1978)