

PERCARBAMATE DE *t*-BUTYLE ET SES DÉRIVÉS *N*-ALKYLÉS, *N*, *N*-DIALKYLÉS ET *N*-AZACYCLANIQUES: PRÉPARATION ET THERMOLYSE EN SOLUTION

M. J. BOURGEOIS, M. CAMPAGNOLE, C. FILLIATRE,† B. MAILLARD,* C. MANIGAND et J. J. VILLENAVE†
Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence-Cédex,
France

(Received in France 14 January 1982)

Résumé—Trois séries de percarbammates de *t*-butyle correspondant à des amines primaires et secondaires acycliques et à des amines cycliques ont été préparés par réaction de ces substrats avec l'imidazolylpercarboxylate de *t*-butyle. La décomposition thermique des percarbammates en solution a conduit aux produits caractéristiques du processus d'homolyse de la liaison peroxydique. Des études cinétiques, réalisées par Analyse Microcalorimétrique Différentielle, ont montré l'influence de la substitution de l'atome d'azote sur la stabilité du percarbamate. Dans le cas des percarbammates d'amines cycliques l'effet très important de la taille du cycle sur la constante de vitesse de thermolyse a été expliqué par l'existence d'états de transition de niveaux énergétiques très différents. Un effet stéréoelectronique lié au recouvrement plus ou moins facile de l'orbitale *p* de l'atome d'azote et de l'orbitale π du carboxyle a été avancé pour rendre compte des différences.

Abstract—Several *tert*-butyl percarbammates have been prepared by the reaction of amines with *tert*-butyl imidazolylpercarboxylate. The thermal decomposition of these peresters in solution led to the characteristic products of homolytic processes. The kinetic study of the thermolysis has been performed by Differential Scanning Microcalorimetry. It showed the influence of the nitrogen atom substitution on the percarbamate stability. The kinetic study of the decompositions of percarbammates derived from cyclic amines showed an important effect of the cycle size on the rate constant. Very different transition state levels are responsible for this phenomenon. A stereoelectronic origin—from the overlapping of the *p*-orbital of the nitrogen atom and the π bond of the carboxyl—has been advanced to account for this result.

INTRODUCTION

Lors d'une étude de la réactivité de l'imidazolylpercarboxylate de *t*-butyle **1** avec des composés à hydrogène mobile,¹ nous avons constaté que l'action des amines sur cet intermédiaire de synthèse permet d'accéder, avec de bons rendements, à des percarbammates de *t*-butyle.

Disposant ainsi d'une méthode commode de préparation de ces composés, amorceurs radicalaires potentiels, nous avons envisagé d'étudier leur stabilité thermique. Il faut préciser que, si divers percarbammates ont été décrits,¹⁻¹³ des études cinétiques de décomposition n'ont été entreprises que pour les composés substitués à l'azote par un groupe phényle.^{4,5}

Dans le présent mémoire, nous nous intéressons successivement à la préparation et à la thermolyse du percarbamate de *t*-butyle **2** et de ses dérivés *N*-alkylés **3**, *N*, *N*-dialkylés **4** ou *N*-azacyclaniques **5**.

PRÉPARATION DES PERCARBAMATES

La méthode de préparation que nous avons adoptée, schématisée figure 1, présente un certain nombre d'avantages par rapport à celles décrites par d'autres auteurs.²⁻¹³

Utilisation de réactifs faciles à manipuler (amine, *N*, *N*'-carbonyldiimidazole et hydroperoxyde de *t*-butyle).

Synthèse sans séparation ni purification de produits intermédiaires.

Rendements élevés sauf dans le cas du percarbamate correspondant à la diisopropylamine qui n'a pu être obtenu même en utilisant l'imidazolylsodium comme catalyseur ou l'amine lithiée comme réactif.

Les différents percarbammates obtenus ont été facilement purifiés par cristallisation fractionnée ou par chromatographie liquide-solide. Leurs caractéristiques physiques et spectrales sont consignées dans le tableau 1.

THERMOLYSE DES PERCARBAMATES EN SOLUTION

Etude des produits de décomposition

Résultats expérimentaux. Les décompositions ont été réalisées dans le phtalate de *n*-butyle (PDB), solvant utilisé lors des études cinétiques. Nous n'avons cherché ni à doser ni même à identifier les produits de réaction dérivant du solvant. Nous intéressant uniquement aux produits dérivant du percarbamate, nous avons observé, dans tous les cas, la formation de quantités importantes d'anhydride carbonique et de *t*-butanol **6** et, dans certains cas, des traces d'amine (RR'NH) **7** et de *N*-*t*-butoxyamine [RR'NOC(CH₃)₂] **8**; en ce qui concerne les *N*-alkyl percarbammates de *t*-butyle **3**, le *t*-butanol était accompagné de quantités non négligeables d'acétone **6**. Souvent, nous avons également obtenu un produit insoluble dans le PDB; ce produit n'a pu être identifié que dans le cas des percarbammates **3**, il s'agissait d'une urée [R'NHC(O)NHR'] **9**.

A partir des résultats des analyses quantitatives, nous

†Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux.

Tableau I. Caractéristiques physiques et spectrales des percarbammates de *t*-butyle

Composé	Rdt %	n_D^{20} ou F(°C)	RMN $^1H(CCl_4)$; δ (ppm) par rapport au TMS
2	20	60 Litt.(2): 47-48	6,25, m, 2H(-NH ₂) ; 1,33, s, 9H -C(CH ₃) ₃
3a	70	34 Litt.(11):33-34	5,8, m, 1H(-NH-); 2,76, d(J=4,5 Hz), 3H, (CH ₃ -NH); 1,30, s, 9H -C(CH ₃) ₃ .
3b	65	42 Litt.(3): 39-40	6,65, m, 1H (-NH-); 3,27, m, 2H(-CH ₂ -NH-) ; 1,34, s, 9H -C(CH ₃) ₃ ; 1,17, t(J=7 Hz), 3H (CH ₃)-CH ₂ -NH-
3c	70	52	5,8, m, 1H (-NH-) ; 3,8, m, 1H(-CH-NH-) ; 1,34, s, 9H -C(CH ₃) ₃ ; 1,21, d(J= 7 Hz), 6H (CH ₃) ₂ CH-
3d	70	60	5,4, m, 1H (-NH) ; 1,36 et 1,33, s, 18H -C(CH ₃) ₃
4a	75	1,4303 Litt.(3):1,4303	2,9, s, 6H, (CH ₃ -N) ; 1,27, s, 9H C(CH ₃) ₃
4b	80	1,4315	3,23, q (J=7 Hz), 4H(CH ₃ -CH ₂ -) ; 1,27, s, 9H -C(CH ₃) ₃ ; 1,14, t(J= 7 Hz), 6H (CH ₃ -CH ₂ -)
4c	87	1,4360	3,1, t(J=7 Hz), 4H(-CH ₂ -CH ₂ N) ; 1,54, m, 4H(CH ₃ -CH ₂ -); 1,26, s, 9H -C(CH ₃) ₃ ; 0,9, t (J= 7 Hz), 6H(CH ₃ -CH ₂ -)
5a	70	1,4390	2,18, s, 4H (-CH ₂ -N) ; 1,31, s, 9H -C(CH ₃) ₃
5b	80	1,4523	3,95, t(J= 8 Hz), 4H (-CH ₂ -N) ; 2,32, m, 2H(-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂) ; 1,26, s, 9H -C(CH ₃) ₃
5c	80	1,4610	3,25, m, 4H (-CH ₂ -N) ; 1,85, m, N-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -; 1,25, s, 9H, -C(CH ₃) ₃
5d	80	1,4570	3,3, m, 4H (-CH ₂ -N) ; 1,56, m, 6H N-CH ₂ -(CH ₃) ₃ - ; 1,26, s, 9H -C(CH ₃) ₃
5e	85	1,4685	3,29, m, 4H (-CH ₂ -N) ; 1,57, m, 8H N-CH ₂ -(CH ₂) ₄ - ; 1,27, s, 9H -C(CH ₃) ₃
5f	90	1,4700	3,25, m, 4H (-CH ₂ -N) ; 1,56, m, 10H N-CH ₂ -(CH ₂) ₅ - ; 1,27, s, 9H -C(CH ₃) ₃

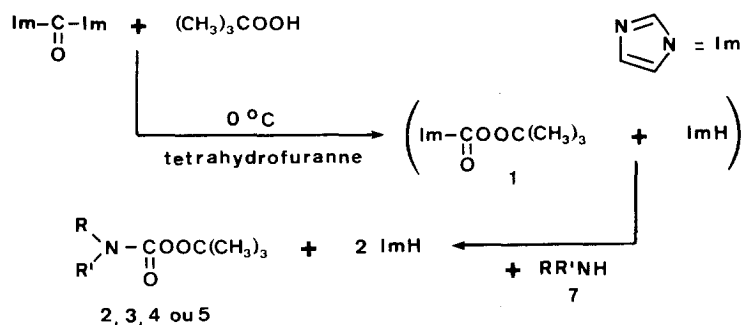
avons tenté de dresser des bilans en fragments des percarbammates issus du processus de décomposition. Si nous avons pu retrouver, dans tous les cas, de l'ordre de 90% des dérivés du fragment *t*-butoxyle, l'évaluation s'est avérée beaucoup plus difficile pour l'autre fragment. Nous avons identifié 70 à 80% de ses dérivés uniquement avec certains percarbammates de *N*-alkyle 3. Parmi les raisons à cette impossibilité de "boucler" convenablement la plupart des bilans, il faut citer les difficultés de dosage de certains produits légers ou le fait que tous les produits lourds, dans le cas des percarbammates 4 et 5 en particulier, n'ont pu être identifiés.

Mécanisme de formation des produits. La première question qui se pose est relative à la nature, homolytique ou hétérolytique, de la décomposition mais, en fait, de

nombreux éléments sont en faveur de l'homolyse. C'est ainsi que Danen¹¹ a photolysé des percarbammates de type 3 ou 4 et observé, par Résonance Paramagnétique Electronique, qu'il se formait les radicaux R'N'OC(CH₃)₃ ou RR'N'. Rawlinson¹³ a obtenu des produits résultant de l'évolution classique¹⁴ de radicaux libres en décomposant le percarbamate 4a dans le THF ou le cyclohexène en présence de sels de cuivre. Enfin, Pedersen³ a réussi à amorcer la polymérisation radicalaire du styrène avec le percarbamate 4a.

Les produits de décomposition que nous avons obtenus lors de nos études peuvent tous résulter de processus radicalaires comme le précise le schéma, Fig. 2.

Le *t*-butanol 6 et l'acétone 6' dérivent de radicaux



2 : R = R' = H

3 : R = H et R' = CH₃ [3a], C₂H₅ [3b], iso-C₃H₇ [3c],
= *t*-C₄H₉ [3d]

4 : R = R' = CH₃ [4a], C₂H₅ [4b], *n*-C₃H₇ [4c]

5 : $\boxed{(\text{CH}_2)_n\text{N}-}$ n = 2 [5a], 3 [5b], 4 [5c], 5 [5d], 6 [5e],
7 [5f]

Fig. 1. Préparation des percarbmates de *t*-butyle.

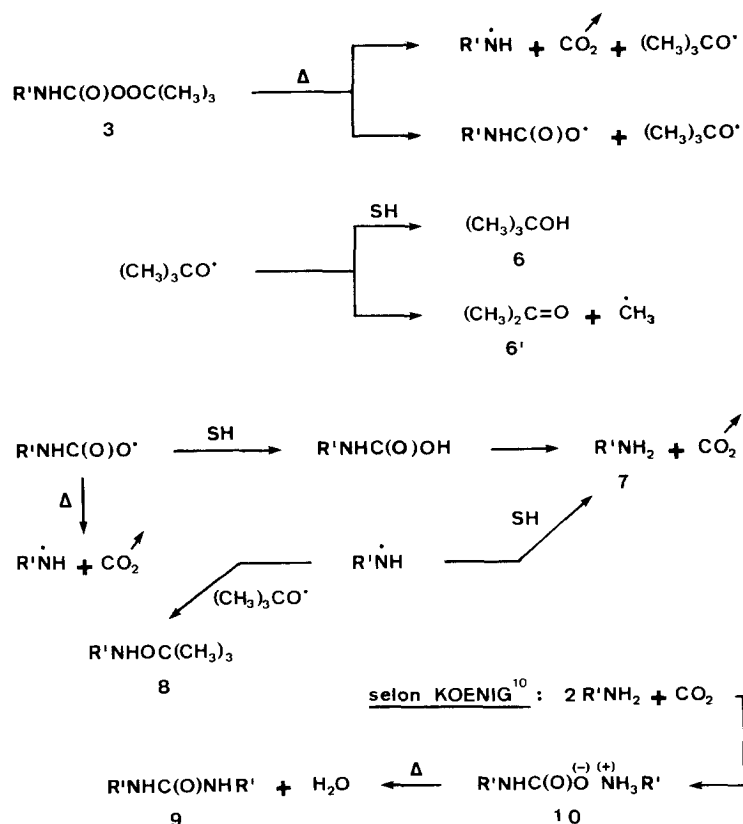


Fig. 2. Mécanismes de formation des divers produits obtenus lors de la thermolyse des percarbmates de *t*-butyle.

t-butoxyle qui évoluent, soit en arrachant de l'hydrogène au solvant, soit par scission en β du site radicalaire; cette dernière évolution est défavorisée aux basses températures ce qui explique l'absence d'acétone dans le cas des percarbamatés 4 thermiquement peu stables. Notons qu'en décomposant des percarbamatés 3 ou 4 dans le toluène nous avons obtenu du diphenyl-1, 2 éthane (produit de duplication des radicaux benzyle) ce qui est tout à fait en accord avec un processus radicalaire.

Les traces d'amine 7 peuvent correspondre à un arrachement d'hydrogène au solvant par des radicaux RR'N' ou RR'NCO₂ suivi, dans ce dernier cas, de la décomposition de l'acide carbamique formé.

La *N-t*-butoxyamine 8 peut provenir du couplage de radicaux aminyle et *t*-butoxyle.

Enfin, en ce qui concerne l'urée 9, elle peut résulter de l'évolution d'un carbamate d'aminium 10 intermédiaire analogue à celui qui a été proposé par Koenig¹⁰ à propos de la décomposition du *N*-propyl percarbamate de *t*-butyle; dans ce cas, la réaction, effectuée à température plus basse que celle où nous avons opéré, ne s'est pas poursuivie jusqu'à l'obtention de l'urée, produit d'évolution thermique du carbamate d'aminium.

Rappelons que l'urée 9 n'a été identifiée que dans le cas des percarbamatés 3. Avec leurs homologues 4 ou 5 aucune conclusion nette n'a pu être tirée, le produit solide obtenu contenant bien de l'oxygène (analyse centésimale) mais ne présentant pas toutes les caractéristiques, ni d'une urée, ni d'un carbamate d'aminium.

Etude cinétique

Conditions générales. Comme nous l'avons déjà précisé,^{15,16} les paramètres cinétiques de décomposition d'amorceurs radicalaires peuvent être déterminés en faisant appel à l'Analyse Microcalorimétrique Différentielle (AMD) à la condition de respecter certaines précautions. En particulier, en opérant avec des solutions de concentration initiale au plus égale à 0.1 *M*, on arrive généralement à rendre négligeables des phénomènes tels

que la décomposition des amorceurs induite par des radicaux libres.

La condition fondamentale lors de la réalisation d'études cinétiques par AMD est qu'il existe une proportionnalité constante entre vitesse de décomposition et vitesse de la thermogénèse;¹⁵ l'analyse des produits de thermolyses effectuées, en isotherme, à plusieurs températures permet de vérifier si cette condition est remplie. Avec les percarbamatés 3 (exemple choisi 3c), les proportions relatives de *t*-butanol 6, acétone 6' et urée 9 sont indépendantes de la température. On peut donc penser que le rapport de proportionnalité entre les vitesses de thermogénèse et de réaction est bien constant. Il en est de même avec les percarbamatés 4 et 5, la proportion du produit lourd non identifié étant invariable.

Résultats expérimentaux. L'exploitation des courbes d'AMD suivant la méthode que nous avons adoptée¹⁷ permet d'accéder aux constantes de vitesse de décomposition des divers percarbamatés étudiés; ces paramètres sont rassemblés dans les tableaux 2-4.

Les paramètres d'activation des décompositions sont obtenus à partir d'une analyse de régression linéaire;¹⁸ leurs valeurs sont rassemblées dans la Tableau 5.

Analyse des résultats. De la comparaison des résultats décrits tableaux 2 et 3, il ressort que la stabilité des percarbamatés de *t*-butyle diminue quand le nombre de substituants sur l'atome d'azote augmente. Dans la série 2, 3a-d, une progression similaire est enregistrée lorsque le nombre d'atomes de carbone du substituant croît; toutefois, cet effet est beaucoup moins net. Si l'on compare ces produits aux peresters qui leur sont homologues (remplacement de l'atome d'azote par un groupe C-H), on peut noter une moins grande stabilité des percarbamatés.

L'analyse du Tableau 4 montre une variation importante de la stabilité des percarbamatés avec la taille du cycle; dans le cas des peresters,^{19,20} ce phénomène avait déjà été enregistré mais l'effet était moindre.

La famille des percarbamatés, amorceurs radicalaires,

Tableau 2. Constantes de vitesse $k_d(10^{-4}s^{-1})$ de la thermolyse du percarbamate de *t*-butyle 2 et de ses dérivés *N*-alkylés 3 en solution diluée (<0.1 *M*) dans le PDB

Température (°C)	Percarbamate				
	2	3a	3b	3c	3d
105	-	-	-	-	1,61
107,5	-	-	1,23	1,48	2,1
110	-	1,54	1,64	1,93	2,9
112,5	1,34	2,1	2,2	2,6	3,9
115	1,81	2,8	3,1	3,4	5,2
117,5	2,5	3,7	4,2	4,6	7,0
120	3,3	5,1	5,7	6,2	9,3
122,5	4,4	6,8	7,8	8,4	12,1
125	6,0	9,1	10,6	11,0	15,8
127,5	7,8	12,4	14,5	14,9	20
130	10,4	16,7	19,6	19,6	-
132,5	13,9	22	-	-	-
135	18,0	-	-	-	-

Tableau 3. Constantes de vitesse $k_d(10^{-4}s^{-1})$ de la thermolyse des *N, N*-dialkyl percarbammates de *t*-butyle 4 en solution diluée (<0.1 M) dans le PDB

Percarbamate Température (°C)	4 a	4 b	4 c
75	-	1,26	1,44
77,5	-	1,79	2,1
80	1,57	2,6	3,1
82,5	2,2	3,8	4,4
85	3,3	5,5	6,2
87,5	4,8	7,7	8,3
90	7,0	10,9	11,5
92,5	10,0	15,2	15,8
95	14,0	19,7	22,0
97,5	19,2	-	-
100	25,0	-	-

Tableau 4. Constantes de vitesse $k_d(10^{-4}s^{-1})$ de la thermolyse des percarbammates 5 en solution diluée (<0.1 M) dans le PDB

Percarbamate Température (°C)	5 a	5 b	5 c	5 d	5 e	5 f
70	-	-	-	1,23	-	-
72,5	-	-	-	1,73	-	-
75	-	-	-	2,4	2,0	1,82
77,5	-	-	-	3,3	2,9	2,7
80	-	-	-	4,5	4,3	3,9
82,5	-	-	-	6,2	6,3	5,4
85	-	-	1,19	8,3	8,8	8,0
87,5	-	-	1,66	10,8	12,8	11,8
90	-	-	2,4	18,4	17,9	16,3
92,5	-	-	3,4	-	-	-
95	-	-	4,8	-	-	-
97,5	-	-	6,7	-	-	-
100	-	1,70	9,7	-	-	-
102,5	-	2,3	12,9	-	-	-
105	1,01	3,3	17,3	-	-	-
107,5	1,45	4,4	23	-	-	-
110	1,99	6,1	-	-	-	-
112,5	2,6	8,5	-	-	-	-
115	3,5	12,2	-	-	-	-
117,5	4,7	16,8	-	-	-	-
120	6,5	22,3	-	-	-	-
122,5	8,7	-	-	-	-	-
125	11,5	-	-	-	-	-
127,5	15,0	-	-	-	-	-
130	21,0	-	-	-	-	-

Tableau 5. Paramètres d'activation de la thermolyse des percarbammates 2-5

	E_a kcal.mol ⁻¹	lnZ	ΔH^\ddagger a kcal.mol ⁻¹	ΔS^\ddagger a cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG^\ddagger a kcal.mol ⁻¹
2	36,1 ± 0,6	38,2 ± 0,7	35,4 ± 0,6	+ 14,9 ± 1,4	29,7 ± 0,1
3 a	36,6 ± 0,7	39,3 ± 0,8	35,8 ± 0,7	+ 17,0 ± 1,7	29,3 ± 0,1
3 b	37,8 ± 0,8	40,9 ± 1,0	37,0 ± 0,8	+ 20,2 ± 2,1	29,3 ± 0,1
3 c	35,3 ± 0,5	37,8 ± 0,7	34,6 ± 0,5	+ 14,2 ± 1,3	29,1 ± 0,1
3 d	34,3 ± 0,6	36,9 ± 0,7	33,6 ± 0,6	+ 12,3 ± 1,4	28,8 ± 0,1
4 a	37,0 ± 0,6	44,0 ± 0,9	36,3 ± 0,6	+ 26,6 ± 1,8	26,9 ± 0,1
4 b	35,7 ± 0,8	42,6 ± 1,1	35,0 ± 0,8	+ 23,7 ± 2,1	26,6 ± 0,1
4 c	34,3 ± 0,9	40,8 ± 1,3	33,6 ± 0,9	+ 20,2 ± 2,5	26,5 ± 0,1
5 a	36,1 ± 0,5	38,9 ± 0,6	35,4 ± 0,5	+ 16,4 ± 1,2	29,3 ± 0,1
5 b	38,0 ± 0,9	42,6 ± 1,1	37,3 ± 0,9	+ 23,6 ± 2,3	28,5 ± 0,1
5 c	36,1 ± 0,6	41,6 ± 0,8	35,3 ± 0,6	+ 21,8 ± 1,6	27,2 ± 0,1
5 d	32,1 ± 0,8	38,1 ± 1,2	31,4 ± 0,5	+ 14,7 ± 1,5	25,9 ± 0,1
5 e	36,9 ± 0,7	44,9 ± 1,1	36,2 ± 0,7	+ 28,2 ± 2,1	25,6 ± 0,1
5 f	36,9 ± 1,1	44,7 ± 1,5	36,2 ± 1,1	+ 27,9 ± 2,9	25,8 ± 0,1

^a paramètres calculés à 100°C

présente donc l'avantage de couvrir une gamme de températures d'utilisation importante.

Discussion sur le mécanisme de décomposition des percarbammates

Les thermolyses étant des réactions endothermiques, leurs états de transition ressemblent aux produits (radicaux libres) auxquels elles conduisent ce qui entraîne que, généralement, la comparaison des stabilités respectives des radicaux libres issus des décompositions est utilisée pour expliquer l'ordre des stabilités des amorceurs radicalaires; les états initiaux de ces derniers sont alors supposés voisins.

La thermolyse des percarbammates pouvant conduire à deux types de radicaux (carbamoyloxy et *t*-butoxy) par homolyse de la seule liaison O-O, aminyle et *t*-butoxy avec libération de CO₂ par rupture concertée des liaisons O-O et C-N sans que l'on sache *a priori* si l'une ou l'autre des évolutions est favorisée, l'analyse des stabilités respectives se trouve compliquée. De plus, avec les percarbammates, l'hypothèse d'états initiaux voisins n'est pas nécessairement remplie si l'on tient compte de l'existence d'interactions plus ou moins fortes entre doublet p de l'azote et liaison π du carboxyle.

La restriction à la libre rotation autour de la liaison C-N, manifestation du degré d'association $p_N - \pi$, pourrait permettre de situer les niveaux énergétiques initiaux des divers percarbammates en faisant l'hypothèse, très simplificatrice, que les états de transition pour la libre rotation sont tous voisins. Malheureusement, nous

ne disposons pas des valeurs de ΔG_{rot}^\ddagger pour les percarbammates et nous n'avons pas voulu utiliser celles de ΔG_{rot}^\ddagger mesurées avec des amides et des uréthanes.²¹ pour les deux raisons suivantes:

Les écarts entre valeurs déterminées, pour un même composé, suivant plusieurs techniques sont souvent du même ordre que les différences entre ΔG_{rot}^\ddagger de composés diversément substitués à l'azote.

Les données de la littérature, fortement dépendantes du milieu réactionnel, nous ont semblé difficilement transposables au cas du phtalate de butyle que nous avons utilisé comme solvant (pour les études AMD) mais qui n'a jamais été utilisé à connaissance lors de mesures des ΔG_{rot}^\ddagger .

Dans ces conditions, nous avons borné nos essais de classement des niveaux initiaux des percarbammates à la comparaison des stabilités de formules limites du type $RR'N=C\bar{O}OOC(CH_3)_3$, traductions de la conjugaison $p_N - \pi$.

Cas des percarbammates 2 et 3

Nous allons essayer d'expliquer les faibles différences de stabilité que l'on constate en examinant le Tableau 5 en invoquant, soit les niveaux énergétiques des états initiaux, soit ceux des états de transition.

Pour ce qui est des états initiaux, nous avons dit que la conjugaison $p_N - \pi$ amène à admettre l'existence de formules limites du type $R'HN^+=C\bar{O}OOC(CH_3)_3$. Dans celles-ci existent des interactions, entre le groupe R' et

les oxygènes, susceptibles d'expliquer que plus R' est volumineux moins la formule limite à charges séparées possède de poids ce qui revient à dire que le niveau d'énergie du percarbamate correspondant est plus élevé. En faisant l'hypothèse que les états de transition sont voisins, ceci est en accord avec l'ordre de stabilité thermique observé.

Pour ce qui est des états de transition, il ne nous paraît pas possible de savoir, avec les percarbammates 2 et 3, s'il y a rupture de une seule ou de deux liaisons.

Dans l'hypothèse où le radical intermédiaire est du type aminyle, en faisant intervenir l'effet inductif des substituants de l'atome d'azote sur la stabilisation, nous avons le même classement de stabilité des radicaux et, donc, des états de transition que celui des percarbammates.

L'observation de stabilité légèrement décroissante avec le nombre d'atomes de carbone du groupe substituant l'atome d'azote, peut aussi fort bien s'expliquer si l'on considère qu'une plus ou moins grande décompression stérique semblable à celle invoquée pour les peresters¹⁹ se produit au niveau de l'atome d'azote lors du passage du percarbamate au radical aminyle plan.²²

Si la thermolyse des percarbammates 2 et 3 conduit aux radicaux carbamoyloxyle R'HNCO₂[•], nous ne voyons pas comment un effet inductif direct des substituants de l'atome d'azote pourrait être responsable d'une stabilisation ou déstabilisation de ces radicaux. Toutefois, si l'on envisage l'existence de formules limites du type

$\text{R}'\text{NH}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{O}^{\ominus}$, il semble possible de faire intervenir la nature du groupe R' dans la stabilisation du radical carbamoyloxyle donc de l'état de transition. Comme pour les percarbammates, en raison des interactions entre R' et les atomes d'oxygène, le classement des stabilités décroissantes de ces formules et de la taille de R' devraient être les mêmes; par conséquent, il n'y aurait pas accord avec les résultats observés. Nous soulignerons toutefois que cette analyse est très simplifiée en raison de la complication intervenant par suite de la présence d'un électron célibataire sur un atome d'oxygène et de sa possibilité de délocalisation sur les divers atomes.

Nous voyons ainsi qu'il paraît difficile d'attribuer la faible différence enregistrée pour les stabilités des percarbammates 2 et 3 à des états initiaux ou de transition différents, chacun pouvant expliquer à lui seul le résultat observé.

Cas des percarbammates 4

Comme pour les percarbammates 2 et 3 la nature des groupes R portés par l'atome d'azote dans les percarbammates 4 affecte peu la stabilité de ces derniers. Par contre, la comparaison entre 2, 3 et 4 montre que le remplacement du deuxième atome d'hydrogène sur l'azote par un groupe alkyle provoque une diminution importante en ΔG^{\ddagger} . Cette faible valeur de ΔG^{\ddagger} pourrait être en faveur de la scission concertée de deux liaisons alors que pour 2 et 3 seule la liaison O-O serait rompue par suite de l'existence d'une liaison N-C(O) plus faible pour 4 que pour 3.

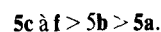
L'ordre de stabilité des divers composés 4 pourrait, comme pour 2 et 3, être aussi bien expliqué par des états initiaux (stabilités relatives des formules

$\text{R}_2\text{N}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{O}^{\ominus}$) que des états de transition (stabilités différentes des radicaux R₂N[•] par effet inductif ou décompression stérique) différents.

Cas des percarbammates 5

Contrairement aux composés des deux séries précédentes, les percarbammates 5 ont des stabilités thermiques sensiblement différentes les unes des autres.

Si, à l'image de ce que nous avons fait précédemment, nous essayons de raisonner sur les états initiaux, nous nous rendons compte que des formules limites du type $(\text{CH}_2)_n\text{N}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{O}^{\ominus}\text{O}(\text{CH}_3)_3$ ont d'autant moins de poids que le cycle est plus tendu. Les niveaux d'énergie des percarbammates 5a (trois chaînons) et 5b (4 chaînons) seraient alors supérieurs à ceux de leurs homologues 5c à f ce qui impliquerait, dans l'hypothèse que nous avons retenue jusqu'ici, un classement suivant les stabilités thermiques décroissantes du type:



Ce classement étant pratiquement l'inverse de celui que nous avons observé, nous pouvons conclure que, au moins pour les percarbammates dérivés d'amines cycliques, les stabilités thermiques ne sont pas expliquées par l'énergie des molécules à l'état fondamental.

Pour ce qui est des états de transition, les faibles écarts entre ΔG^{\ddagger} pour les percarbammates 5c, e et 5f suggèrent qu'à l'image de ce qui a été signalé dans le cas des peresters^{19,20} de peroxydes de diacycle²³ ou d'azo-bis cyclanes,²⁴ il n'intervient pas d'effet conformationnel notable^{19,25} dans les décompositions. Ainsi dans l'état de transition, la liaison N-C serait beaucoup moins étirée que la liaison O-O ce qui revient à dire que le mode de scission le plus probable serait l'homolyse de la seule liaison peroxydique et, donc, que les radicaux intermédiaires seraient les radicaux carbamoyloxyle.

Dans ces conditions la stabilité supérieure des dérivés à cycle très tendu (5a ou 5b) est en accord avec des états de transition de haute énergie. L'effet stéréoelectronique du cycle incluant l'azote permet de comprendre que des

formules limites du type $\text{N}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{O}^{\ominus}$ ont des poids

statistiques différents—faibles dans le cas de 5a et 5b. Arrivant donc à la conclusion que, dans la série des composés 5, ce sont les niveaux d'énergie relatifs des états de transition qui expliquent l'ordre des stabilités thermiques, nous voulons souligner deux faits qui montrent la complexité du problème et les lacunes des raisonnements que l'on peut tenir.

—Tout d'abord, l'explication à laquelle nous nous arrêtons ne rend pas compte de l'inversion, par rapport à ce que l'on aurait dû observer, des stabilités des percarbammates 5c et 5d; pas plus que Rüchardt qui a déjà signalé un phénomène analogue,¹⁹ nous ne pouvons proposer une interprétation satisfaisante.

—En second lieu, il est évident que les arguments que nous retenons pour classer les niveaux d'énergie des états de transition allant dans le même sens que ceux que l'on pourrait invoquer pour classer les niveaux d'énergie des états initiaux, d'autres facteurs doivent intervenir

pour expliquer les phénomènes observés; parmi ceux-ci la délocalisation de l'électron du radical carbamoyloxy jusqu'à l'atome d'azote pourrait être l'un des plus importants.

CONCLUSION

L'analyse des produits de décomposition des percarbammates de *t*-butyle indique que cette réaction procède par homolyse de la liaison O-O. L'étude cinétique de la thermolyse d'une série de ces peresters dans le phtalate de dibutyle, par Analyse Microcalorimétrique Différentielle, a permis de montrer l'influence de la substitution de l'atome d'azote sur la stabilité des percarbammates; le percarbamate de *t*-butyle ($\Delta G_{100^\circ\text{C}}^\ddagger = 29.7 \text{ kcal. mol}^{-1}$) est légèrement plus stable qu'un dérivé *N*-alkylé ($\Delta G_{100^\circ\text{C}}^\ddagger \sim 29 \text{ kcal. mol}^{-1}$) lui-même beaucoup plus stable qu'un dérivé *N,N*-dialkylé ($\Delta G_{100^\circ\text{C}}^\ddagger \sim 26.7 \text{ kcal. mole}^{-1}$). Ces résultats nous ont amenés à avancer que ces différences sont dues à des processus de décomposition différents pour les dérivés monoalkylés et dialkylés, à savoir rupture de la seule liaison O-O pour les premiers et de O-O et N-C(O)- pour les autres. La détermination des paramètres cinétiques de thermolyse des percarbammates de *t*-butyle préparés à partir des azacyclopropane, -butane, -pentane, -hexane, -heptane et -octane montre une grande influence de la taille du cycle sur la stabilité du perester. Cette influence peut être expliquée par des niveaux énergétiques très différents des états de transition en raison d'un effet stéréoelectronique lié au recouvrement plus ou moins facile de l'orbitale *p* de l'azote et de l'orbitale π du carboxyle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation et identification des percarbammates de *t*-butyle

A une suspension de 0.02 mole de *N,N'*-carbonyldiimidazole dans 20 cm³ de THF anhydre, agitée et maintenue à 0°, on ajoute goutte à goutte une solution de 0.02 mole d'hydroperoxyde de *t*-butyle dans 5 cm³ de THF anhydre. Une heure après, on ajoute, goutte à goutte, 0.02 mole d'amine fraîchement distillée en solution dans 10 cm³ de THF. On maintient l'agitation pendant 3 heures à 0°. Le mélange réactionnel est conservé une nuit au réfrigérateur (2, 3, 4, 5a, 5b) ou au congélateur (5c, 5d, 5e, 5f). Dans le cas du composé 2, on fait barboter de l'ammoniac sec dans la solution maintenue à 0° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption.

Après évaporation du THF, le résidu est repris avec 50 cm³ d'éther; la phase étherée est lavée 3 fois avec 10 cm³ d'eau glacée puis séchée. L'éther étant évaporé, le produit brut contient comme principale impureté du dipercarbonate de *t*-butyle. Le percarbamate est obtenu pur par recristallisation dans le pentane ou chromatographie sur une colonne de silice.

L'identification est réalisée à l'aide des spectres de RMN enregistrés sur un spectromètre Varian A 60 A fonctionnant sur 60 MHz, le solvant étant le tétrachlorure de carbone et la référence interne le tétraméthylsilane (TMS).

Etudes cinétiques par AMD

Elles ont été réalisées sur un microcalorimètre à flux différentiel Thermanalyse, équipé d'un correcteur d'inertie, selon un mode opératoire précédemment défini.¹⁵

Etude des produits de décomposition

Pour chaque étude isotherme, des ampoules scellées contenant 2 cm³ de solution (solvant phtalate de *n*-butyle) ont été chauffées dans un bain thermostaté. Les temps de décomposition à 99% étaient calculés à partir des constantes de vitesse déterminées lors des études cinétiques.

L'analyse chromatographique a été effectuée sur un chromatographe Intersmat, détecteur à ionisation de flamme, colonne en acier inox (longueur 2 m, diamètre 2 mm) remplie de 10% FFAP

sur chromosorb W-AW ou 10% OV-275 sur chromosorb W-HP. Les analyses quantitatives d'acétone et de *t*-butanol ont été réalisées en utilisant du *n*-propanol comme étalon interne.

La *N*-*t*-butoxy *t*-butylamine a été mise en évidence dans les produits de décomposition de 3d par comparaison (chromatographie en phase vapeur et spectrométrie de masse) avec un authentique préparé selon la technique décrite par Meesters et Benn.²⁶ La *N*-*t*-butoxydipropylamine (à partir de 4c) a été identifiée à l'aide de son spectre de masse. Celui-ci a été réalisé en ionisation chimique (IC) et en impact électronique (IE) sur un appareil VG Micromass type 16 F couplé avec un chromatographe Pye type 204.

Spectre en IC (ammoniac): (M + 1)⁺ = 174

Spectre en IE (70 eV, 120°C)

m/z init. (relat.): 117(21); 88(100); 59(15).

Les urées ont été isolées et identifiées au moyen de leurs spectres IR, RMN et masse.

Remerciements—Les auteurs tiennent à remercier le professeur Ch. Rüchardt de l'Université A. Ludwigs à Fribourg (République Fédérale Allemande) qui a bien voulu lire ce mémoire et a eu l'amabilité de formuler de très précieux conseils et suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

- M. J. Bourgeois, C. Filliatre, R. Lalande, B. Maillard et J. J. Villenave, *Tetrahedron Letters* 3355 (1978).
- A. G. Davies et K. J. Hunter, *J. Chem. Soc.* 1808. (1953).
- C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* 23, 252 (1958).
- E. L. O'Brien, F. M. Beringer et R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6238 (1957).
- E. L. O'Brien, F. M. Beringer et R. B. Mesrobian, *Ibid* 81, 1506 (1959).
- N. M. Lapshin, B. N. Moryganov, G. A. Razuvaev, A. V. Ryabov et M. L. Khidekel, *Polym. Sci. USSR* 3, 1123 (1962).
- M. Lederer et O. Fuchi, Brevet Allemand No. 1.029.818.
- E. Hedaya, R. L. Hinman, L. M. Kibler et S. Theodoropoulos; *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2727 (1964); E. Hedaya, R. L. Hinman, U. Shomaker, S. Theodoropoulos et L. M. Kyle, *Ibid* 89, 4875 (1967).
- F. C. Baines, J. H. Grezlak et A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci. A-1* 7, 3297 (1969).
- T. Koenig, G. Hedden et K. Koshida, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 11(2), 826 (1970).
- W. C. Danen, C. T. West et T. K. Kensler, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5716 (1973).
- S. Sustmann, R. Sustmann et C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 108, 1527, (1975).
- D. J. Rawlinson, M. Konieczny et G. Sosnovsky, *Zeitsch. für Natur.* 34B, 76 (1977).
- D. C. Nonhebel et J. C. Walton, *Free Radical Chemistry*, p. 361. The University Press, Cambridge (1974) et références citées.
- C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Thermochim. Acta* 30, 83 (1979); B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Ibid* 30, 93 (1979); J. J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et M. J. Bourgeois, *Ibid* 30, 103 (1979).
- C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Ibid* 33, 106 (1979); B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Ibid* 33, 197 (1979); C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Ibid* 39, 195 (1980); B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Ibid* 39, 205 (1980); J. J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Ibid* 39, 215 (1980).
- J. J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Comp. and Chem.* 3, 95 (1979).
- B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Ibid* 3, 101 (1979); J. J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta* 33, 363 (1979).
- C. Rüchardt, *Topics in Current Chemistry* 88, 2 (1980) et références citées.
- R. A. Wolf, M. J. Migliore, P. H. Fuery, P. R. Gagnier, J. C. Sabeta et R. J. Trocino, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7967 (1978).
- W. E. Stewart et T. H. Siddal, *Chem. Rev.* 70, 517 (1970).

- ²²S. F. Nelsen, Nitrogen centered radicals, *Free radicals* (Edited by J. K. Kochi), p. 351. Wiley, New York (1973) et références citées.
- ²³H. Hart et D. P. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4891 (1959).
- ²⁴C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Licker et J. Hebert, *Ibid* **75**, 2078 (1953); J. Bonnekessel et C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **765**, 94 (1972).
- ²⁵J. M. Tedder et J. C. Walton, *Advances in Free Radical Chemistry*, **6**, (1980).
- ²⁶A. C. M. Meesters et M. H. Benn, *Synthesis* 679 (1978).