

UNE METHODE SIMPLE ET RAPIDE DE PREPARATION DES ANHYDRIDES  
D'ACIDES CARBOXYLIQUES A PARTIR DE LEURS CHLORURES D'ACIDES, AVEC CATALYSE PAR  
TRANSFERT DE PHASE

Fabienne ROULLEAU, Daniel PLUSQUELLEC et Eric BROWN\*  
(Laboratoire de Recherches de l'E.N.S.C.R., E.R.A. n° 07-0394 -  
Avenue du Général Leclerc - 35000 RENNES-BEAULIEU, France)

*Abstract* - Symmetrical anhydrides of carboxylic acids were readily obtained, and in high yields under phase transfer conditions, i.e. by reacting the appropriate acid chloride in toluene solution (containing 0,1 eq. of  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ), with 20 % aqueous sodium hydroxide solution.

Diverses méthodes de synthèse des anhydrides d'acides carboxyliques sont actuellement connues, telles que la déshydratation d'un acide carboxylique en présence d'anhydride acétique (1,2), ou de triéthylamine et de phosgène (3,4), ou la réaction d'un chlorure d'acide sur un sel d'acide carboxylique (5-7). Il est également possible d'obtenir des anhydrides d'acides selon des méthodes plus complexes (8-10).

En ce qui nous concerne, nous avons mis au point une méthode rapide de préparation des anhydrides symétriques d'acides carboxyliques, qui est très simple sur le plan expérimental, et qui donne des rendements élevés lorsque les chlorures d'acides et les anhydrides correspondants sont insolubles dans l'eau. Nous opérons avec un système biphasique comportant une solution aqueuse de NaOH à 20 % et un solvant organique, le toluène, dans lequel sont dissous le chlorure d'acide et un catalyseur de transfert de phase, le chlorure de tétra-n-butyl ammonium (11).

Nous avons utilisé le mode opératoire général suivant : A une solution aqueuse de NaOH à 20 % (100 cm<sup>3</sup>), on ajoute une solution de  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+, \text{Cl}^-$  (1,8 mmol) dans le toluène (10 cm<sup>3</sup>). On refroidit à - 10°C et sous agitation vigoureuse, on additionne goutte-à-goutte une solution du chlorure d'acide (18 mmol) dans le toluène (50 cm<sup>3</sup>). Le mélange est maintenu pendant 3 heures à - 10°C sous agitation, puis est neutralisé par de l'acide acétique. La phase organique est ensuite traitée selon la méthode habituelle. Les principaux résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-joint. Les rendements indiqués sont calculés par rapport au chlorure d'acide RCOCl utilisé. Les anhydrides d'acide décrits ont été caractérisés par leur point de fusion, l'IR et l'analyse élémentaire (C,H).

Au cours d'un essai a) nous avons réalisé une suspension d'acide palmitique dans un excès de solution de NaOH à 20 %, puis nous avons ajouté le chlorure de palmitoyle et le chlorure de tétra-n-butylammonium en solution dans le toluène, selon le mode opératoire indiqué ci-dessus. Au cours d'un essai b), nous avons mis en présence de soude aqueuse une solution dans le toluène d'acide palmitique et de chlorure de palmitoyle (quantités équimoléculaires) et de  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ . Dans les deux cas, les rendements en anhydride palmitique sont inférieurs à 45 %. Ces résultats, comparés au rendement de 90 % du tableau, tendent à indiquer que la transformation d'une partie du chlorure d'aci-

de en carboxylate n'est pas une étape intermédiaire dans la présente synthèse des anhydrides d'acides. C'est sans doute la raison pour laquelle nous ne sommes pas parvenus à obtenir l'anhydride mixte  $C_6H_5-CO-O-CO-(CH_2)_{14}-Me$  en traitant une solution aqueuse alcaline de benzoate de sodium par le chlorure de palmitoyle dans les conditions décrites ci-dessus.

TABLEAU - Synthèse des anhydrides d'acides

| R                                                                                 | F(°C)<br>observé            | F(°C)<br>Litt. (Réf.) | Rdt (%)<br>observé | Rdt (%)<br>Litt. (Réf.) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|
| Me-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -                                             | 54 (acétone)                | 53,4 (1)              | 78                 | non précisé             |
| Me-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -                                             | 64 (AcOEt)                  | 64 (7)                | 90                 | 75 (7)                  |
| Me-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -                                             | 72-73 (AcOEt)               | 70,3 (2a)             | 81                 | 50 (2a)                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH = CH -                                          | 137-138 (toluène)           | 138 (12)              | 80                 | non précisé             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                                                   | 43-44 (éther de<br>pétrole) | 43 (2b)<br>41 (7)     | 75                 | 72-74 (2b)<br>97,5 (7)  |
|  | 140-142 (hexane)            | -                     | 60                 | -                       |

D'autre part, nous avons cherché à préparer l'anhydride méthacrylique à partir de son chlorure d'acide selon la même méthode. Les rendements en anhydride n'ont pas dépassé 7 %, vraisemblablement du fait d'une trop grande solubilité -et par suite d'une hydrolyse rapide- de cet anhydride dans la solution aqueuse de NaOH. Enfin, la présente méthode ne s'applique pas non plus à la synthèse des anhydrides furoïque et *p*-nitrobenzoïque.

#### CONCLUSION

Nous avons mis au point une méthode simple et rapide de préparation des anhydrides symétriques d'acides carboxyliques, à partir de leurs chlorures d'acides. Cette méthode semble particulièrement intéressante lorsque le sel de sodium et l'anhydride de l'acide carboxylique sont respectivement peu soluble et insoluble dans une solution aqueuse de NaOH.

#### REFERENCES

- 1 - J.M. WALLACE et J.E. COPENHAVN, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 699 (1941).
- 2 - a) A.W. VAN DER HAAR, *Rec. Trav. Chim.* **47**, 321 (1928) ;  
b) H.T. CLARKE et J. RAHRS, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. I, 2e Ed., 91 (1941).
- 3 - a) H. RINDERNECHT et M. GUTENSTEIN, *Organic Syntheses*, **47**, 89 (1967) ;  
b) H. RINDERNECHT et V. MA, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 162 (1964).
- 4 - T.K. BROTHERTON, J. SMITH et J. LYNN, *J. Org. Chem.* **26**, 1283 (1961).
- 5 - H. ADKINS et Q.E. THOMPSON, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2242 (1949).
- 6 - C.F.H. ALLEN, C.J. KIBLER, D.M. Mc LACHLIN et C.V. WILSON, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 3, 28 (1955).
- 7 - R.K. SMALEY et H. SUSCHITSKY, *J. Chem. Soc.*, 755 (1964).
- 8 - J. ORSHANSKY et E. BOGRASHOV, *Chem. and Ind.* 382 (1944).
- 9 - H.A. STAAB, G. WALTER et W. ROHR, *Chem. Ber.* **95**, 2073 (1962).
- 10 - B. CASTRO et J.R. DORMOY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3034 (1971).
- 11 - Les chlorures de benzyltriéthylammonium et de tricaprylméthylammonium (Aliquat) nous ont donné de moins bons résultats.
- 12 - V. LAMPE, *Chem. Ber.* **51**, 1350 (1918).

(Received in France 1 June 1983)