

## PRÉPARATION D'ANHYDRIDES À PARTIR D'ACIDES CARBOXYLIQUES ET DE TÉTRACYANOÉTHYLÈNE

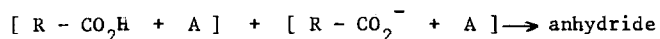
Daniel VOISIN et Bernard GASTAMBIDE\*\*

Faculté des Sciences, Université de Reims,  
B.P. 347 - 51062 REIMS CEDEX - FRANCE

*Summary :* Symmetrical anhydrides are easily obtained at 20-80°C, with good yields, by action of tetracyanoethylene on organic carboxylic acids in benzene solutions containing an heteroaromatic nitrogen base or another base.

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action des accepteurs A sur les acides carboxyliques. Si nous n'avons pu, confirmant les résultats d'autres auteurs (1), obtenir la décarboxylation selon :  $R - CO_2^- + A \not\rightarrow R - CO_2^{\cdot} + A^-$  nous avons, par contre, observé une réaction conduisant aux anhydrides d'acides avec des rendements allant de 50 à 80%. Seules seront mentionnées quelques synthèses récentes d'anhydrides d'un type différent (2,3).

La méthode de préparation décrite ici repose sur l'attaque d'une molécule d'acide, associée ou combinée à l'accepteur d'électron, par une molécule de carboxylate complexée avec l'accepteur :



Nous avons utilisé des sels d'ammoniums quaternaires solubles dans des solvants, comme le benzène, relativement inertes vis à vis de l'accepteur. Le tétracyanoéthylène (4) est l'accepteur conduisant de beaucoup aux meilleurs rendements. On a employé généralement, comme base azotée, la pyridine, car les nombreuses autres bases essayées ne présentent pas d'avantages décisifs et conduisent, comme la pyridine, à des produits annexes noirs (5) nécessitant l'utilisation d'un excès d'accepteur : ainsi avec 1 mmol d'acide naphthoïque-1 et 2 mmol de pyridine, on obtient 49, 61 et 73% d'anhydride en utilisant respectivement 1,5, 3 et 6 mmol de TCNE.

La réaction, effectuée en milieu anhydre et sous agitation, dure environ 3 jours à la température ordinaire ou 8h. à 75-80°. Pour 1 mmol d'acide, on préconise l'utilisation de 3 mmol de TCNE, 1 - 2 mmol de pyridine et 5 - 8 cm<sup>3</sup> de benzène. Après refroidissement, le précipité noir est éliminé et la solution organique est extraite rapidement par de l'acide chlorhydrique dilué puis, selon la stabilité de l'anhydride, par du KHCO<sub>3</sub>M/4 (capable d'attaquer l'excès de TCNE et d'éliminer des traces d'acide organique) ou du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>M/4 ou de la soude N. Après traitements habituels, on fait passer rapidement

le produit organique en solution dans le benzène sur 1,5-5 g de gel de silice. Les produits obtenus (voir tableau) sont déjà homogènes sur chromatoplaque et exempts d'acide (IR).

Le mécanisme de réaction n'a pu encore être déterminé en raison de l'absence de produits intermédiaires isolables. La tricyanovinylolation de l'acide n'a pas lieu (dégagement gazeux d'HCN négligeable) mais il doit y avoir addition préliminaire de l'acide sur le TCNE puis attaque ultérieure du composé ainsi formé. Avec l'acide naphthyl-1 acétique, la structure hétérocyclique exceptionnellement obtenue, d'une manière prépondérante, provient d'une rupture de la liaison  $C(CN)_2 - C(CN)_2$  déjà signalée (6). On peut supprimer la base azotée (ce qui conduit à des temps de réaction de plusieurs jours à 80°) ou remplacer la base azotée par des produits très variés comme  $R - CO_2Na$ ,  $LiNH_2$ ,  $Na_2CO_3$ .

Acide	Rendement anhydride %	IR $cm^{-1}$ ( $CHCl_3$ )
benzoïque	65	1725 - 1790
triméthyl-2,4,6, benzoïque	67	1735 - 1800
naphtoïque-1	61	1720 - 1785
naphtoïque-2	67	1725 - 1790
tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène-2 carboxylique	50	1730 - 1810
cyclohexyl phényl acétique	75	1740 - 1815
p-menthane-3 carboxylique	66	1735 - 1805
cyclododécane carboxylique	49	1735 - 1805
adamantane-1 carboxylique	80	1730 - 1800
adamantane-1 acétique	80	1740 - 1810

Nous pensons avoir mis en évidence une voie de synthèse d'un type nouveau pour l'obtention des anhydrides dans des conditions expérimentales douces.

#### Références

- (1) M. FARCASIU et C.S. RUSSEL, J. Org. Chem. 41, 571-2 (1976).
- (2) F. ROULLEAU, D. PLUSQUELLEC et E. BROWN, Tetrahedron Lett. 24, 4195-6 (1983).
- (3) T. FUJISAWA, K. TAJIMA et T. SATO, Bull. Chem. Soc. Japan 56, 3529-3530 (1983).
- (4) DURGA NATH DHAR, Chem. Rev. 67, 611-622 (1967).
- (5) H.J. SHINE et R.D. GOODIN, J. Org. Chem. 35, 949-951 (1970).
- (6) J.W. VAN DYKE Jr. et H.R. SNYDER, J. Org. Chem. 27, 3888-3890 (1962).

(Received in France 20 December 1984)