

## 271. Sur les esters activés

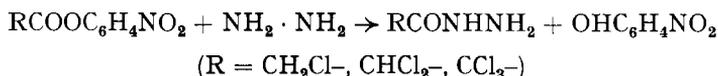
II. Préparation et hydrolyse basique des mono-, di- et trichlor-acétylhydrazides<sup>1)</sup>

par R. Buyle

(15 X 64)

Les monohydrazides se préparent généralement par l'action de l'hydrazine sur les esters carboxyliques. C'est avec les esters les plus activés, tels que les carboxylates de *p*-nitrophényle, que les hydrazides se font le plus aisément et avec des rendements quantitatifs.

La grande réactivité des esters *p*-nitrophényliques vis-à-vis de l'hydrazine nous a permis d'obtenir les chlorhydrates des hydrazides mono-, di- et trichloracétique, en faisant réagir dans l'éther à basse température l'hydrazine sur le mono-, di- ou trichloracétate de *p*-nitrophényle et en traitant ensuite cette solution par le gaz chlorhydrique.

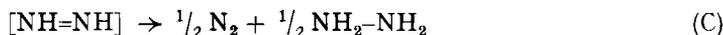
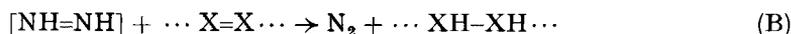
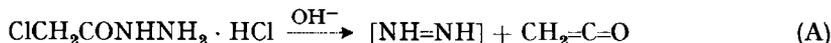


A l'état libre, ces hydrazides n'avaient pas été isolés jusqu'à présent<sup>2)</sup>; en effet, ils se décomposent spontanément à température ordinaire avec libération d'azote. Toutefois, leurs chlorhydrates sont des composés cristallins parfaitement stables.

Si, au lieu de faire passer du gaz chlorhydrique dans la solution éthérée, on ajoute du benzaldéhyde, il se forme l'acylhydrazone correspondante.

L'action de la soude caustique sur ces chlorhydrates d'hydrazides produit un dégagement instantané d'azote. Nous avons déjà signalé [2] que ce dégagement provient de la transformation du diimide, formé par la décomposition des hydrazides. Le diimide peut, soit agir comme agent d'hydrogénation en libérant de l'azote, soit se disproportionner en hydrazine et azote.

Les mesures de l'azote libéré lors de la décomposition basique du chlorhydrate de monochloracétylhydrazide en présence d'un accepteur d'hydrogène montrent qu'il se dégage un mole d'azote par mole d'hydrazide. Les schémas A et B peuvent être envisagés. Sans accepteur d'hydrogène, par contre, on obtient un demi mole d'azote par mole d'hydrazide, ce qui correspond au disproportionnement du diimide, selon C.



<sup>1)</sup> Communication présentée à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Zurich le 10 octobre 1964 et publiée selon décision spéciale du Comité de rédaction.

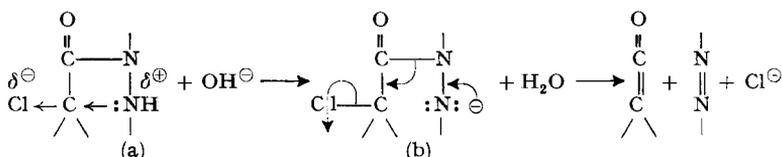
<sup>2)</sup> PRZEY & WAIN [1]<sup>3)</sup> mentionnent le chloracétylhydrazide dans une de leurs publications, mais par la suite, ces auteurs nous ont signalé que le produit décrit n'était pas l'hydrazide désiré.

<sup>3)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2451.

La décomposition du monochloracétylhydrazide fournit le cétène. Effectivement, nous avons isolé du milieu réactionnel de l'acide acétique comme sel de S-benzylisothiourée, de l'acétylhydrazide et du diacétylhydrazide, dont la formation s'interprète aisément par l'action de cétène soit sur l'eau, soit sur l'hydrazine obtenue par disproportionnement.

D'une manière analogue, les chlorhydrates du di- ou du trichloracétylhydrazide se décomposent en milieu alcalin avec dégagement d'azote et formation de mono- ou de dichlorocétène. Des produits de décomposition basique de ces chlorhydrates nous avons isolé comme sels de S-benzylisothiourée, les acides respectivement monochloracétique et dichloracétique. L'étude de ces deux hydrazides est complexe à cause de la plus grande variété de produits secondaires qui peuvent se former. Dans le cas du dichloracétylhydrazide par exemple, par réaction entre du monochlorocétène et de l'hydrazine formés on obtient du monochloracétylhydrazide qui, à son tour, se décompose pour donner du cétène, de l'hydrazine et de l'azote, etc.

La décomposition basique des chloracétylhydrazides peut s'interpréter par le mécanisme suivant:



La basicité de l'azote terminal de l'hydrazide (a) se trouve diminuée par la proximité d'un carbone porteur d'un chlore et d'un carbonyle, ce qui facilite l'arrachement d'un proton sous l'influence d'une base.

La migration de la charge dans l'anion formé conduit, selon le schéma (b) aux produits de décomposition: cétène et diimide.

Nous remercions le D<sup>r</sup> H. G. VIEHE de l'aide précieuse qu'il nous a apporté dans la compréhension du mécanisme de décomposition, ainsi que le D<sup>r</sup> F. ELOY, de nombreuses discussions au sujet de ce travail.

**Partie expérimentale** 4). — *Chloracétates de p-nitrophényle* (Tableau, partie I). A une solution contenant 0,1 mole de *p*-nitrophénol et 0,1 mole de pyridine dans 200 ml d'éther, on ajoute goutte à goutte, sous agitation, 0,1 mole de chlorure de chloracétyle dans 50 ml d'éther. Après filtration du chlorhydrate de pyridine, la solution est évaporée sous pression réduite. Le résidu est cristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole.

*Chlorhydrates de chloracétylhydrazides* (Tableau, partie II). A une solution renfermant 0,105 mole de chloracétate de *p*-nitrophényle dans 200 ml de tétrahydrofurane on ajoute en ~ 10 min. 0,1 mole d'hydrazine dissout dans 10 ml de chloroforme. Le mélange est agité et refroidi au cours de l'addition (voir Tableau). Après quelques minutes, le mélange est dilué par 250 ml d'éther et filtré d'un peu de diacylhydrazide formée. La solution limpide est ensuite saturée de HCl sec. Le chlorhydrate de chloracétylhydrazide est précipité; il peut être recristallisé du mélange éthanol-éther.

*Monochloracétylhydrazone du benzaldéhyde*. A la solution étherée du monochloracétylhydrazide préparée comme il vient d'être décrit, on ajoute du benzaldéhyde. L'hydrazone correspondante précipite après quelques minutes. Le produit peut être recristallisé d'un mélange éthanol-éther de pétrole, F. 166°.

$C_9H_9ON_2Cl$	Calc. C 54,97	H 4,58	N 14,24	Cl 18,08%
	Tr. „ 54,81	„ 4,75	„ 14,09	„ 17,84%

4) Réalisée avec le concours de M. W. RENNERTS. Les analyses ont été effectuées par Mlle D. GRAF et MM. F. GOES et W. MATTHYS.

*Chloracétates de p-nitrophényle*  $\text{RCOOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  (I) et  
*Chlorhydrates de chloracétylhydrazide*  $\text{RCONHNH}_2, \text{HCl}$  (II)

Type de subst.	R	Rdt. %	F.°	Analyses					
				% calculés			% trouvés		
				C	H	N	C	H	N
I	$\text{CH}_2\text{Cl}$ [3]	80	94°						
	$\text{CHCl}_2$	74	87°	38,40	2,00	5,60	38,2	2,12	5,35
	$\text{CCl}_3$	78	64°	33,74	1,41	4,92	33,5	1,84	4,80
II	$\text{CH}_2\text{Cl}$	81 <sup>a)</sup>	155° déc.	16,54	4,14	19,30	16,59	4,26	19,17
	$\text{CHCl}_2$	84 <sup>b)</sup>	140° déc.	13,37	2,79	15,60	13,25	2,46	15,22
	$\text{CCl}_3$	80 <sup>b)</sup>	120° déc.	11,21	1,87	13,08	11,15	1,94	12,85

<sup>a)</sup> Température de la réaction 0° à 10°; <sup>b)</sup> Température de la réaction –10° à 0°.

*Action de la soude caustique sur le monochloracétylhydrazide.* – a) *En présence d'un accepteur d'hydrogène.* Dans un milieu hydro-alcoolique contenant un excès d'azobenzène, on traite une quantité déterminée de chlorhydrate de monochloracétylhydrazide par de la soude caustique concentrée en recueillant dans un azotomètre l'azote qui se dégage. On obtient un mole d'azote par mole d'hydrazide (calc. pour  $\text{CH}_2\text{ClCONHNH}_2, \text{HCl}$  N 19,30%; tr. N 18,45%).

b) Sans accepteur d'hydrogène une quantité déterminée de chlorhydrate de monochloracétylhydrazide en solution aqueuse est traitée par de la soude caustique concentrée. Il se dégage un demimole d'azote par mole d'hydrazide (calc. pour  $\text{CH}_2\text{ClCONHNH}_2, \text{HCl}$  N 19,30%; tr. N 9,31%).

Une solution de 7,25 g (0,05 mole) de chlorhydrate de monochloracétylhydrazide dans 50 ml d'eau est traitée par 75 ml de  $\text{NaOH}$  2N (0,15 mole). Après le dégagement d'azote, une partie de la solution est neutralisée jusqu'à pH 7 par l'acide chlorhydrique dilué et traitée par le chlorhydrate de S-benzylisothiourée. L'acétate de S-benzylisothiourée précipite. Le produit est cristallisé de l'eau: F. 136°. Le spectre IR. est identique à celui d'un échantillon d'acétate de S-benzylisothiourée.

L'autre partie de la solution est évaporée sous pression réduite. Le résidu est repris par l'alcool isopropylique, traité au gaz chlorhydrique et débarrassé des sels inorganiques par filtration. Le filtrat est additionné d'éther qui précipite le chlorhydrate de monoacétylhydrazide. Ce chlorhydrate est filtré et cristallisé d'un mélange éthanol-éther: F. 140°. Le spectre IR. est identique à celui d'un échantillon de chlorhydrate de monoacétylhydrazide.

La solution organique étherée est ensuite évaporée et le résidu est cristallisé de l'acétate d'éthyle. Il se sépare des cristaux de diacétylhydrazide. F. 142°, dont le spectre IR. est identique à celui d'un échantillon de ce produit.

L'hydrolyse basique du chlorhydrate de la di- ou de la trichloracétylhydrazide donne de l'acide resp. mono- et dichloracétique. Ces acides sont mis en évidence sous forme de sel de S-benzylisothiourée (F. 160° et 178°), comme il vient d'être décrit pour l'acide acétique.

#### SUMMARY

Using 'activated esters' it was possible to synthesize the hydrochlorides of mono-, di- and trichloroacetylhydrazide.

The basic hydrolysis of these compounds yields diimide ( $\text{NH}=\text{NH}$ ) and ketenes.

UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, S. A.  
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18, Belgique

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. S. PIZEY & R. L. WAIN, *J. Sci. Food Agr.* 10, 577, 8 (1959).  
[2] R. BUYLE, A. VAN OVERSTRAETEN & F. ELOY, *Chemistry & Ind.* 1964, 839.  
[3] K. AUWERS, H. BAUM & H. LORENZ, *J. pr. Chem.* 115, 103 (1927).