

- [4] *R. A. Sack*, *Mol. Phys.*, **1**, 163 (1958).  
 [5] *S. Alexander*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 967 (1962).  
 [6] *J. M. Delpuech*, *Mol. Phys.*, **14**, 567 (1968).  
 [7] *G. Binsch*, *Mol. Phys.*, **15**, 469 (1968).  
 [8] *J. F. M. Oth & J.-M. Gilles*, *Tetrahedron Letters*, 1968, 6259; *J.-M. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer & E. P. Woo*, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2177; *J. F. M. Oth*, *Pure and Applied Chemistry*, **25**, 573 (1971).  
 [9] *W. E. von Doering & W. R. Roth*, *Angew. Chem.*, **75**, 27 (1963); *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).  
 [10] *G. Schröder*, *Chem. Ber.*, **97**, 3140 (1964); *R. Merényi, J. F. M. Oth & G. Schröder*, *Chem. Ber.*, **97**, 3150 (1964).  
 [11] *M. Saunders*, *Tetrahedron Letters* 1963, 1699.  
 [12] *J.-M. Gilles*, Thèse de doctorat (Physique), Université Libre de Bruxelles, 1969. These results have been reported at the 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, Communication No. 389, Copenhagen 1965, by J.-M. Gilles and J. F. M. Oth.  
 [13] *A. Allerhand & H. S. Gutowsky*, *J. Amer. chem. Soc.*, **87**, 4092 (1965).

## 157. Action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène et sur le tétrachloréthylène

par Yves Calvez<sup>1)</sup>, Jacques Tuillon<sup>2)</sup> et Roger Perrot<sup>2)</sup>

(21. II. 74)

*Summary.* Nitrosyl chloride is only chlorinating in darkness and above 100°. In the sun light and at room temperature it reacts as a chlorinating, nitrosating, nitrating and oxidizing agent. With trichloroethylene in fact pentachloroethane 1,1,1,2-tetrachloro-2-nitrosoethane, 1,1,1,2-tetrachloro-2-nitroethane, dichloroacetic acid and a compound of empirical formula  $C_4H_2Cl_5NO_2$  are obtained. Tetrachloroethylene carried to hexachloroethane, pentachloronitrosoethane and tetrachloro-2-(pentachloroethyl)-1,2-oxazetidine.

Introduced nitrosyl chloride provided nitrogen monoxide proved by gaz chromatography. This monoxide reacted afterwards to give nitrogen which is the single nitrogenous gaseous compound. Carbondioxide is a minor component of the gaz.

L'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les dérivés halogénés de l'éthylène fait l'objet des travaux de *Haszeldine* [1] [2], de *Yakoubovitch* [3] et de *Lacher* [4].

*Yakoubovitch* fait réagir NOCl sur  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_2=CCl_2$ ,  $CCl_2=CHCl$ ,  $CH_2=CHF$ ,  $CHF=CHCl$ ,  $CF_2=CHCl$ ,  $CCl_2=CHF$  et  $CF_2=CFCl$ . Ces réactions qui ont lieu en tubes scellés et à la température ordinaire permettent d'obtenir des dérivés chlorés ou chloronitrés.

*Haszeldine* fait réagir le chlorure de nitrosyle dans des conditions opératoires différentes. A 100°C et en tube scellé il obtient des composés dichlorés et chloronitrés avec  $CF_2=CF_2$ ,  $CF_2=CFCl$ ,  $CF_2=CCl_2$  et  $CHCl=CCl_2$ . Il note l'analogie des composés obtenus avec ceux de *Yakoubovitch*.

*Lacher* fait réagir NOCl sur  $CF_2=CF_2$  en présence de  $FeCl_3$  anhydre à 45°C et obtient essentiellement les composés nitrosochlorés correspondants à côté de com-

<sup>1)</sup> Société d'Electro-chimie, d'Electro-metallurgie et des Acieries électriques d'Ugine, Paris.

<sup>2)</sup> Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, 32 rue Mégevand, 25030 Besançon Cedex.

posés dichlorés, chloronitrés et de la tétrafluoro-(tétrafluoro-1,1,2,2-chloro-2-éthyle)-2-oxazétidine-1,2.

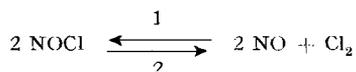
*Lacher* fait également réagir NOCl sur  $\text{CFCl}=\text{CF}_2$  à la lumière ultraviolette et obtient essentiellement  $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$  et  $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{NO}_2$ .

Ces auteurs ne donnent pas d'indication sur la composition des gaz et ne font pas toujours un bilan total des produits engagés.

Ils n'ont pas étudié l'action de NOCl à la lumière solaire. Or, le comportement de NOCl sous l'influence des radiations solaires est différent. D'après *Duhaut & Baumgartner* [5] qui ont étudié l'activation lumineuse de NOCl (radiations visibles 430–580 nm) on atteint un équilibre photostationnaire en phase gazeuse:



A côté de ces réactions par activation photochimique il y a la réaction:



qui, à la température ordinaire, se fait surtout dans le sens 1.

Ces deux réactions allant en sens invers, on arrive à un équilibre photostationnaire. Par exemple à 20° et sous la pression atmosphérique on arrive à 33% de NOCl dissocié en NO et  $\text{Cl}_2$ , tandis qu'à l'obscurité on aurait seulement 0,4% de NOCl dissocié.

Il s'avérerait donc intéressant de répéter les essais d'*Haszeldine* à 100° et de *Yakoubovitch* à la température ordinaire en faisant le bilan de la réaction, avant de faire nos essais à la lumière solaire.

Nous avons étudié le cas du trichloréthylène et du tétrachloréthylène [6].

Avec le trichloréthylène nous avons opéré d'une part à 100°C et à l'obscurité, d'autre part à la lumière solaire. Le tétrachloréthylène a fait l'objet des mêmes essais et la littérature ne mentionne rien à ce sujet.

**Trichloréthylène.** – *Haszeldine* fait réagir le chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène en opérant avec un excès de chlorure de nitrosyle à raison de 2,5 mol de NOCl pour une de  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ . Après un chauffage de 2 h à 100°C il obtient 62% de  $\text{CHClNO}_2\text{-CCl}_3$  et 9,5% de  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  qui n'a pas réagi. Ces résultats nous montrent qu'il n'y a que 25% de l'élément azote introduit sous la forme de NOCl qui se trouvent fixés sur la matière carbonée.

*Yakoubovitch* laisse des quantités équimoléculaires de chlorure de nitrosyle et de trichloréthylène en tube scellé pendant 14 jours dans son laboratoire sans préciser les conditions d'éclairage. Il obtient du pentachloréthane et un produit qu'il a d'abord considéré comme étant  $\text{CHCl}_2\text{-CCl}_2\text{NO}_2$ . Ce composé est en réalité  $\text{CHClNO}_2\text{-CCl}_3$  comme l'ont montré ultérieurement *Haszeldine* et *Yakoubovitch* lui-même. Il n'y a que 7% du chlorure de nitrosyle qui sont fixés.

A 100°C et en tube scellé, en partant de quantités équimoléculaires de NOCl et de trichloréthylène nous avons obtenu un mélange liquide de trichloréthylène et de pentachloréthane. Tout le NOCl a réagi, les gaz contiennent 90–95% de NO, le résidu gazeux est de l'azote et la totalité de l'élément azote engagé comme NOCl se retrouve dans les gaz.



Il n'y a fixation d'azote que si l'on met en oeuvre plus de 2 mol de NOCl par mol de  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , domaine examiné par *Haszeldine*.

A la température ordinaire, NOCl ne réagit pas sur le trichloréthylène à l'obscurité complète.

A la lumière solaire le chlorure de nitrosyle réagit entièrement de 3 NOCl pour 4  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  à 4 NOCl pour 3  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ . Un rapport plus grand que 4/3 laisse inutilisé l'excès de NOCl quelle que soit la durée de la réaction. Les réactifs sont introduits en ampoules scellées, dans des tubes ou des ballons en verre pyrex placés dehors, en plein soleil, été comme hiver. La durée quotidienne de l'ensoleillement est pratiquement la même en été et en hiver.

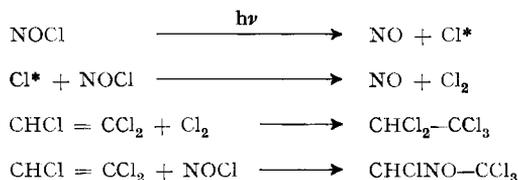
Au début de la réaction les gaz sont constitués par du chlorure de nitrosyle, celui-ci disparaît plus ou moins rapidement suivant la quantité de NOCl engagé en même temps que d'importantes quantités de NO se forment (jusqu'à 63%). Pendant ce temps le liquide orangé rouge devient vert puis bleu. Dans le cas où l'on a introduit 3 NOCl pour 4  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  la réaction dure 3 jours. La chromatographie des gaz [13], indique  $\text{CO}_2$  (1,4%), NO (63%) et  $\text{N}_2$  (35,4%). Il n'y a pas de monoxyde de diazote.

L'élément azote du chlorure de nitrosyle se retrouve sur la matière carbonée (44%), à l'état de NO (26%) et de  $\text{N}_2$  (29%).

Dans ces conditions, la fixation de l'élément azote sur la matière carbonée est la plus importante, de plus, un liquide bleu est isolé par distillation: mélange de tétrachloro-1,1,1,2-nitroso-2-éthane,  $\text{CHClNO}-\text{CCl}_3$ , et de trichloréthylène, d'après les spectres IR. Dans ce cas, nous avons encore isolé du pentachloréthane, et en faibles proportions du tétrachloro-1,1,1,2-nitro-2-éthane,  $\text{CHClNO}_2-\text{CCl}_3$ , et un composé de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_5\text{NO}_2$ .

Si on laisse la réaction se poursuivre, de l'azote apparaît au détriment du monoxyde d'azote et du composé nitrosé bleu. Cette évolution a été suivie en prenant des tubes identiques et en analysant les composés obtenus à intervalle variable. Dans ce cas, où NOCl n'est pas en excès, on n'obtient finalement que  $\text{CHClNO}_2-\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2-\text{CCl}_3$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$ .

Pour les plus grandes proportions de NOCl c'est-à-dire vers 4 NOCl pour 3  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , du monoxyde d'azote subsiste et la quantité de dioxyde de carbone est la plus grande. Au stade final il ne reste plus de composé nitrosé et on isole en grandes proportions  $\text{CHCl}_2-\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHClNO}_2-\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  et le composé  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_5\text{NO}_2$ . Dans ce cas il se forme peu de matières à la fois azotées et carbonées.



La formation de  $\text{CO}_2$  est due à un mécanisme d'oxydation qui n'a pu être élucidé. En effet l'action de l'oxygène sur le trichloréthylène à l'obscurité ou à la lumière ultraviolette [7] [8] conduit au chlorure de dichloracétyle. Ce n'est que par action violente du mélange sulfochromique qu'il est connu que du dioxyde de carbone apparaît. Nous avons montré aussi [9] que l'action du monoxyde d'azote sur le

## Résultats des analyses de gaz

Masse NOCl en g	Masse C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> en g	R	Composition centésimale			Bilan final de l'azote			Durée de l'essai
			% CO <sub>2</sub>	% NO	% N <sub>2</sub>	% N en NO	% N en N <sub>2</sub>	% N fixé	
1,682	4,72	0,70	0	31,70	3,5	16,5	3,7	45,5	7 h
1,053	2,80	0,75	0	51,5	47	18,4	33,5	47,6	48 h
1,011	2,69	0,75	3,4	17	79,6	4,9	46	49	12 j
1,062	2,84	0,75	5,5	6,5	88	2,3	64,2	33,5	21 j
10,5	28,74	0,72	1,3	62,7	35	26,1	29,1	44,4	3 j
19,5	51,4	0,74	10,7	0	89,3	0	55,9	44,1	3 mois
13,5	24,2	1,11	21,9	16,1	62	9,9	76	14,1	11 mois
1,676	2,60	1,33	23,2	26	50,6	13,7	53,4	32,9	2 mois

R = nombre de mol de NOCl par mol de trichloréthylène.

trichloréthylène à la lumière solaire conduit à la formation de quantité appréciable de CO<sub>2</sub> et d'azote. L'azote se forme probablement par action de NO sur le composé nitrosé bleu.

Dans la plupart des cas, la réaction s'est poursuivie jusqu'à la disparition de ce dernier.

Les produits de la réaction sont liquides et peuvent contenir en suspension du chlorure d'ammonium dans le cas où la proportion de NOCl est la plus faible (R = 0,70) c'est-à-dire où l'atmosphère est la moins oxydante. *Rheinbold & Dewald* [10] signalent déjà sa présence lors de la décomposition lente du *gem*-chloronitroso-2-propane obtenu par action de NOCl sur l'acétonoxime.

Nous avons tenté aussi d'expliquer cette formation par l'intermédiaire du chlorure d'hydroxylaminium; ce dernier est oxydé totalement en monoxyde de diazote:  $\text{NH}_2\text{OHCl} + \text{NOCl} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Cette réaction est complète et il n'y a pas de traces de NH<sub>4</sub>Cl. Or, nous n'avons jamais constaté la présence de monoxyde de diazote.

Pour R voisin de 4/3 on obtient de l'hexachloréthane par refroidissement à 0°C du liquide brut de la réaction.

Ce liquide contient les autres produits déjà cités CHClNO<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>COOH et C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> obtenu parfois en proportion assez importante.

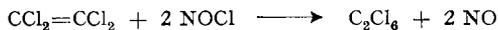
Nous pensons qu'il s'agissait d'un dérivé de l'hexachlorobutène, dimère du trichloréthylène. Nous avons fait réagir NOCl sur l'hexachlorobutène et n'avons pas isolé le produit cité plus haut. Certains arguments incitent à le considérer comme le pentachloro-1,1,3,3,4-nitro-4-butène-1, CHClNO<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>-CH=CCl<sub>2</sub>. En résumé par action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène nous avons isolé un liquide bleu constitué par un mélange de tétrachloro-1,1,1,2-nitroso-2-éthane, CHClNO-CCl<sub>3</sub>, et de trichloréthylène.

Nous avons également obtenu les deux produits décrits par *Yakoubovitch* mais avec des rendements plus importants.

**Tétrachloréthylène.** – L'action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune publication.

Nous avons fait réagir NOCl à l'obscurité à 100°-150°C, en opérant dans des tubes scellés préalablement vidés d'air.

La réaction donne de l'hexachloréthane et du monoxyde d'azote. Il n'y a pas d'azote fixé et NOCl, même en excès, n'agit que comme chlorurant.



Par contre, en tube scellé et au soleil on obtient des résultats très différents. Nous avons exploré le domaine allant de 1 NOCl pour 2 CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> à 4 NOCl pour 3 CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>. La réaction dure de 13 jours à 12 mois suivant la proportion de NOCl.

On note rapidement un dégagement gazeux. Après quelques jours un solide bleu se forme: c'est du pentachloronitrosoéthane CCl<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>NO mélangé à de l'hexachloréthane. NOCl réagit entièrement si on ne dépasse pas 4 NOCl pour 3 CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>. Il se forme tout d'abord NO en forte proportion, puis l'azote apparaît au détriment de NO dont la quantité diminue lorsque la durée de la réaction augmente. C'est également dans ces conditions qu'apparaît CO<sub>2</sub>.

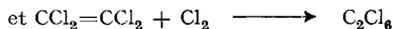
*Résultats des analyses de gaz*

Masse NOCl en g	Masse C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> en g	R	Composition centésimale				Bilan de l'azote			Durée de l'essai
			% NOCl	% CO <sub>2</sub>	% NO	% N <sub>2</sub>	% N en NO	% N en N <sub>2</sub>	% N en N org.	
0,915	3,5	0,66	8,7	0	85	6,3	48,5	7,2	39,3	3 j
1,3	3,5	0,94	50,8	0	46,9	2,3	35,0	3,4	22,7	24 h
1,655	4,4	0,95	17,2	0	62,9	19,9	32,5	20,6	38	7 j
11,9	41,8	0,72	0	1,2	73,2	25,5	39,1	27,2	33,7	12 j
15,3	33,5	1,16	0	10,6	12	77,2	5,5	70,5	24,2	12 mois
23	47,3	1,33	0	31,3	19,8	48,9	9,5	46,8	43,7	12 mois

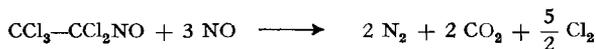
Un composé chloronitrosé est formé tout d'abord par addition correspondant à environ 40 à 50% de NOCl engagé:



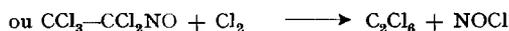
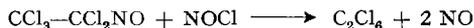
Puis de l'hexachloréthane apparaît, avec libération de NO:



Le NO libéré oxyde le composé chloronitrosé:



Le chlore peut se fixer sur le tétrachloréthylène pour donner de l'hexachloréthane. On peut écrire en plus:



La première de ces réactions se produit avec un excès de NOCl. Il y a diminution de l'azote fixé sur la matière carbonée et augmentation de la proportion de NO

dans les gaz. Avec un grand excès on n'obtient même que de l'hexachloréthane et du monoxyde d'azote.

De la masse des produits solides de la réaction, nous avons obtenu de l'hexachloréthane en grande quantité et un solide bleu, jamais isolé à l'état pur: mélange de  $C_2Cl_6$  et  $CCl_3-CCl_2NO$  (spectres IR.).

L'hydrogénation catalytique du solide bleu permet d'obtenir de l'éthylamine caractérisée par son dérivé *p*-toluènesulfonylé.

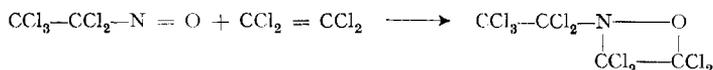
La stabilité du composé nitrosé a été étudiée aussi. Nous avons déjà vu que sous l'action du chlorure de nitrosyle ou du chlore nous obtenions de l'hexachloréthane.

Sous l'action de la chaleur vers  $100^\circ$ , ce produit commence à se décomposer pour donner NO et NOCl. Sous l'influence des radiations solaires, ces gaz sont d'ailleurs fixés à nouveau sur la matière carbonée, si bien qu'on peut considérer la réaction d'équilibre:



En fin de distillation du liquide bleu de la réaction, un résidu subsiste qui se solidifie pour donner un produit bien cristallisé incolore qui fond à  $90^\circ$ , de formule brute  $C_4Cl_9NO$ .

Ce composé nous paraît résulter de l'action du  $CCl_3-CCl_2NO$  sur le tétrachloréthylène:



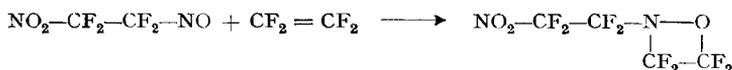
pour donner de la tétrachloro-pentachloréthyl-2-oxazétidine-1,2.

Par réduction de ce composé on obtient de l'éthylamine et non de la butylamine.

*Haszeldine* [15] et *Lacher* [16] obtiennent des oxazétidines similaires par action de NO ou de NOCl sur des dérivés fluorés de l'éthylène



Il y a ensuite oxydation en  $NO_2-CF_2-CF_2NO$  qui se condense avec  $CF_2=CF_2$



### Partie expérimentale

Se reporter à la thèse de l'un de nous [11] pour avoir toutes précisions utiles sur la préparation de NOCl par action du bisdioxyde d'azote sur le chlorure de potassium et sur la description de l'appareillage constitués de tubes ou de ballons de verre pyrex scellés et la façon d'introduire les réactifs, pesés au préalable dans des ampoules scellées.

**Action de NOCl sur le trichloréthylène à l'obscurité, au-dessus de  $100^\circ$ . - 1<sup>er</sup> essai:** 2,044 g NOCl (0,031 mol), 3,122 g  $C_2HCl_3$  (0,016 mol) (R = 2); t =  $145^\circ$ , durée: 24 h.

En fin de réaction on observe une atmosphère colorée par NOCl et un liquide un peu rouge.

Analyse de gaz: V ( $0^\circ/760$  Torr): 637  $cm^3$ ; NOCl: 8,6%; NO: 88,3%;  $N_2$ : 3%.

Le produit de la réaction n'est pas azoté. Il contient 3,2 g de  $CHCl_2-CCl_3$  et 0,6 g de  $C_2HCl_3$ .

2<sup>e</sup> essai: 2,050 g NOCl, 1,32 g  $C_2HCl_3$  (R = 3); t =  $110^\circ$ ; durée 4 jours.

Analyse de gaz: V ( $0^\circ/760$  Torr) = 778  $cm^3$ ; NOCl: 10,8%; HCl: 11,8%; NO: 75,4%;  $N_2$ : 2%.

En plus du pentachloréthane il y a formation d'hexachloréthane, ce qui explique la présence de HCl dans cet essai.

**Action de NOCl sur le trichloréthylène à la lumière solaire et à la température ordinaire.** - 1<sup>er</sup> *essai*: 10,5 g NOCl, 28,74 g C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (R = 0,72); durée: 3 jours.

Le liquide verdit, tandis qu'il reste du NOCl. Au bout du 3<sup>e</sup> jour le liquide devient bleu, tandis que les gaz deviennent incolores.

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 1495 cm<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>: 1,3% (19,4 cm<sup>3</sup>) soit 1,1% de l'oxygène engagé; NO: 62,7% (937 cm<sup>3</sup>) soit 26,2% de l'azote engagé; N<sub>2</sub>: 35% (523 cm<sup>3</sup>) soit 29,1% de l'azote engagé; N sur la matière carbonée: 41,4% de l'azote engagé; O sur la matière carbonée: 72,4% de l'oxygène engagé.

La distillation du liquide bleu de la réaction permet d'obtenir: a) E<sub>10</sub> = 37°: 9,4 g d'un liquide bleu.

C <sub>2</sub> HCl <sub>4</sub> NO	Calc.	C 12,18	H 0,51	O 8,11	N 7,09	Cl 72,08% <sup>3)</sup>
(197,0)	Tr.	12,35	0,56	5,35	3,94	78,17%

IR.: ν<sub>NO</sub>: 1600-1612 cm<sup>-1</sup>, absence de la bande pour le groupement NO<sub>2</sub>. Ce liquide est constitué par du tétrachloro-1,1,1,2-nitroso-2-éthane mélangé à du trichloréthylène (analyse et spectre IR.).

b) E<sub>10</sub> = 50°: 7,1 g de pentachloréthane.

c) E<sub>10</sub> = 55-60°: 1,6 g de tétrachloro-1,1,1,2-nitro-2-éthane.

C <sub>2</sub> HCl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	Calc.	C 11,26	H 0,47	O 15,02	N 6,57	Cl 66,66% <sup>3)</sup>
(213,0)	Tr.	11,49	0,44	12,77	5,99	69,55%

IR.: ν<sub>NO<sub>2</sub></sub> sym: 1315 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>NO<sub>2</sub></sub> as: 1600 cm<sup>-1</sup>.

Ces valeurs sont caractéristiques de dérivés nitrés très fortement halogénés.

d) E<sub>10</sub> = 85°: 0,1 g d'acide dichloracétique.

e) E<sub>10</sub> = 125°-130°: 0,6 g d'un liquide incolore qui cristallise en un solide blanc pâteux, F: 43-44°. Les fractions très volatiles non condensées dans le réfrigérant sont recueillies dans un piège refroidi à -15° (10 g de liquide bleu clair constitué essentiellement par du trichloréthylène).

En arrêtant la réaction dès la disparition du chlorure de nitrosyle, on obtient donc du pentachloronitrosoéthane; les gaz contiennent NO en forte proportion.

Les produits d'oxydation: dérivés nitrés, acide dichloracétique et dioxyde de carbone ne sont présents qu'en petites quantités.

2<sup>e</sup> *essai*: Pour suivre l'évolution des gaz et le passage de NO à N<sub>2</sub> nous avons opéré dans 3 tubes identiques contenant les mêmes quantités de réactifs exposés au soleil pendant des temps différents.

*Résultats des analyses de gaz*

Durée de l'essai	Masse NOCl en g	Masse C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> en g	R	Composition centésimale				% N en NO	% N en N <sub>2</sub>	% N fixé
				NOCl	CO <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub>			
52 h	1,053	2,8	0,75	1,5	0	51,5	47	18,4	33,5	47,6
12 j	1,011	2,69	0,75	0	3,4	17	79,6	4,8	46	49,2
21 j	1,062	2,84	0,75	0	3,5	6,5	87,9	2,3	64,2	33,5

Le liquide de la réaction est bleu en 52 h, il reste bleu dans le 2<sup>e</sup> tube après 12 jours. Par contre, la coloration bleue a disparu dans le 3<sup>e</sup> tube en 21 jours.

Au début de la réaction NOCl donne NO. Ensuite NO oxyde le composé nitrosé en produit nitré avec formation de N<sub>2</sub>.

3<sup>e</sup> *essai*: En augmentant la proportion de NOCl il se forme CO<sub>2</sub>, la durée de l'essai est augmentée.

1,676 g NOCl, 2,608 g C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (R = 1,33); durée de l'essai: 2 mois. Au bout de 2 mois l'atmosphère est incolore, le liquide est jaune pâle et il y a quelques cristaux incolores de C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (F: 187°, sublimation).

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 303 cm<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>: 23,2%; NO: 26,0%; N<sub>2</sub>: 50,6%; 32,9% de l'azote engagé sont fixés sur la matière carbonée.

4<sup>e</sup> *essai*: On a isolé les dérivés nitrés. 18,2 g NOCl, 43,5 g C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (R = 0,84); durée: 8 mois.

Après 7 jours de réaction le liquide est devenu brun. L'atmosphère est toujours saturée de NOCl, avec un dégagement gazeux au sein du liquide. Après un mois l'atmosphère est incolore

<sup>3)</sup> Cette analyse a été effectuée au C.N.R.S., Thiais.

et le liquide est bleu; il devient bleu pâle en fin de réaction, après 8 mois, signe de la disparition du composé nitrosé.

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 2039 cm<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>: 8,8%; N<sub>2</sub>: 91,2%. N fixé sur la matière carbonée y compris éventuellement un peu de NH<sub>4</sub>Cl: 40,3% de l'azote engagé.

Du liquide de la réaction on a séparé:

24 g de CHCl <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub>	E <sub>10</sub> = 48-50°
5 g de CHClNO <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub>	E <sub>8</sub> = 58-62° (Litt. E <sub>8</sub> : 63° [3])
C <sub>2</sub> HCl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	Calc. N 6,57 Cl 66,6 Masse mol. 213
(213,0)	Tr. ,, 6,17 <sup>4)</sup> ,, 67,8 ,, ,, 208 <sup>5)</sup>

Il s'agit bien du produit décrit par *Haszeldine & Yakobovitch* [3], du tétrachloro-1, 1, 1, 2-nitro-2-éthane.

On isole encore 12 g d'un liquide incolore qui se prend en masse, F: 43-44°.

Le produit est déliquescant, soluble dans l'eau et donne la réaction de *Bamberger* mais pas celle de *Liebermann*. C'est donc une oxime ou un dérivé nitré aliphatique qui par hydrolyse donne aussi du chlorure d'hydroxylaminium.

C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	Calc. C 17,55 H 0,73 O 11,70 N 5,11 Cl 64,82%
(273,5)	Tr. ,, 17,45 ,, 0,75 ,, 11,70 ,, 5,06 ,, 64,04%

Masse moléculaire: Tr. 265 (par cryoscopie), Calc.: 273,5.

Le spectre de RMN, montrant deux protons sera discuté dans une autre publication.

Pensant que ce composé pouvait être CHClNO<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>-CH=CCl<sub>2</sub> nous avons fait réagir NOCl sur l'hexachlorobutène en vue de le synthétiser. Nous n'avons pas réussi à isoler ainsi le composé F: 43-44° qui pourrait alors être CHCl<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>-C(NOH)-COCl.

**Action de NOCl sur le tétrachloréthylène à l'obscurité et au-dessus de 100°.** - 1,015 g NOCl, 2,8 g C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (R = 0,9); t: 130°; durée: 18 h. L'atmosphère de NOCl n'a pas entièrement disparu et le liquide est jaune orangé.

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 296 cm<sup>3</sup>. NOCl: 35,1%; NO: 62,34%; N<sub>2</sub>: 2,5%.

On ne trouve pas d'azote fixé sur le produit liquide. Celui-ci abandonne des cristaux d'hexachloréthane par refroidissement.

**Action de NOCl sur C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> à la lumière solaire et à la température ordinaire.** - 1<sup>er</sup> essai: 1,3 g NOCl, 3,5 g C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (R = 0,94); durée: 1 jour.

Après une journée de réaction on a des cristaux bleus et une atmosphère de NOCl.

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 332 cm<sup>3</sup>. NOCl: 50,8%; NO: 46,9%; N<sub>2</sub>: 2,3%.

2<sup>e</sup> essai: 11,9 g de NOCl, 41,8 g de C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (R = 0,72); durée de l'essai: 12 jours.

Au début de la réaction, NOCl colore le liquide en jaune rouge et le gaz en jaune paille.

Après 3 jours d'exposition au soleil, le liquide devient vert, le gaz restant toujours jaune tandis que du solide apparaît.

Après six jours, la quantité de solide bleu augmente au détriment du liquide vert. Après 9 jours le liquide devient bleu et il faut attendre douze jours pour que les gaz deviennent incolores.

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 2163 cm<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>: 1,2%; NO: 72,2%; N<sub>2</sub>: 25,5%. N fixé sur la matière carbonée: 37% N de NOCl introduit.

On recueille 22 g de solide bleu clair.

C <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> NO	Calc. C 10,56 O 6,91 N 6,04 Cl 76,67% <sup>3)</sup>
(231,5)	Tr. ,, 10,46 ,, 4,54 ,, 4,46 ,, 80,90%

IR.: ν<sub>NO</sub>: 1600-1615 cm<sup>-1</sup>. Absence de vibration caractéristique d'un groupement nitro.

Nous avons obtenu le pentachloronitrosoéthane en mélange avec de l'hexachloréthane.

3<sup>e</sup> essai: 15,3 g de NOCl, 33,5 g de C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (R = 1,16); durée de l'essai: 1 mois.

Après un mois d'ensoleillement intense le mélange solide est bleu et l'atmosphère de NOCl a disparu.

Analyse de gaz: V (0°/760 Torr): 2392 cm<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>: 10,9%; NO: 12%; N<sub>2</sub>: 77,2%. N fixé sur la matière carbonée: 24,2% N de NOCl introduit.

<sup>4)</sup> D'après la méthode *Kjeldahl-Friedrich*.

<sup>5)</sup> Par cryoscopie dans le benzène.

On sépare le solide bleu étudié précédemment puis un liquide visqueux qui cristallise (éthanol);  $F = 90^\circ$ .

$C_4Cl_9NO$  (397,5) Calc. N 3,52 Cl 80,3% Tr. N 3,62<sup>2)</sup> Cl 76,4% masse mol. 407

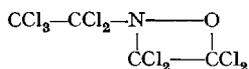
1 g de ce composé de formule brute  $C_4Cl_9NO$  a été hydrogéné en présence du nickel provenant de 5 g d'alliage de *Raney* (55 cm<sup>3</sup> de méthanol).

Après précipitation de l'hydroxyde de nickel et addition d'un excès de NaOH on entraîne à la vapeur. A la solution d'amine obtenue on ajoute de l'acide chlorhydrique et essaie de cristalliser un chlorhydrate. On obtient un produit déliquescant,  $F 75-80^\circ$ . (Litt.  $F 76-78^\circ$  pour  $CH_3-CH_2-NH_3Cl$  [14]).

$C_2H_8ClN$  (81,5) Calc. N 17,1 Tr. N 16,49%  
( $C_4H_9-NH_3Cl$  Calc.: 12,78%).

Nous avons formé le dérivé *p*-toluènesulfonylé de l'amine.  $F 63-64^\circ$  (Litt.  $F 63^\circ$  [12]). Il est identique à un échantillon préparé à partir de l'éthylamine et différent de celui préparé à partir de la butylamine.

Il s'agit bien d'éthylamine et non de butylamine; il y a donc coupure de la molécule et cette molécule possède un pont NO. Sa formule pourrait être la suivante:



Nous pensons utile d'ajouter quelques observations relatives à l'action du chlorure de nitrosyle sur le trifluorchloréthylène dans nos conditions expérimentales à la lumière solaire.

Les gaz, colorés en brun par le chlorure de nitrosyle, prennent une teinte verte en l'espace de 24 h puis bleue pour devenir incolores dans le cas d'un défaut notable de chlorure de nitrosyle alors qu'ils deviennent jaune rouge avec un excès de ce réactif.

Le chlorure de nitrosyle est réduit en monoxyde d'azote puis en azote.

Les produits isolés sont le trifluoro-1,1,2 trichloro-1,2,2 éthane et le trifluoro-1,1,2 dichloro-1,2 nitro-2 éthane déjà décrits par *Haszeldine & Yakoubovitch* et cités dans l'introduction ainsi qu'un produit ayant les propriétés d'un composé nitrosonitré [11].

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. N. *Haszeldine*, J. chem. Soc. 1953, p. 2075.
- [2] R. N. *Haszeldine*, Brevet anglais n° 770.618 du 20 mars 1957. Chem. Abstr. 51, 14790 (1957).
- [3] A. Ya *Yakoubovitch* & A. *Lemke*, Ž. Obšč. Chim. 1949, 19, 649-59 (Chem. Abstr. 44, 1011) (1950); A. Ya *Yakoubovitch*, V. A. *Shpanskii* & A. L. *Lemke*, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R. 96, 773 (1954) (Chem. Abstr. 49, 8785 (1955)); Ž. Obšč. Chim. 24, 2257 (1954) (Chem. Abstr. 50, 206 (1956)).
- [4] J. D. *Park*, A. P. *Stefani*, G. H. *Grawford* & J. R. *Lacher*, J. org. Chemistry 26, 4017 (1961).
- [5] P. *Duhaut* & P. *Baumgartner*, Bull. Soc. Chim. France 1959, 1540.
- [6] R. *Perrot* & Y. *Calvez*, Bull. Soc. Chim. France 1960, 1032; Y. *Calvez*, Thèse Sciences (Docteur Ingénieur), Besançon 1960; R. *Perrot*, Y. *Calvez* & J. *Tuailion*, 18<sup>e</sup> Congrès International de chimie pure et appliquée Montréal, août 1961. Résumé des communications, p. 67.
- [7] F. W. *Kirkbridge*, U.S.P. n° 2.292.129, 4 août 1942, Chem. Abstr. 37, 656 (1943).
- [8] W. T. *Miller*, U.S.P. n° 2.712.554, 5 juillet 1955. Chem. Abstr. 62, 6501 (1956).
- [9] R. *Perrot* & J. *Tuailion*, Bull. Soc. Chim. France 1963, 669; J. *Tuailion*, Thèse Sciences Besançon, 1973.
- [10] H. *Rheinboldt* & M. *Dewald*, Liebigs Ann. Chem. 455, 300 (1927).
- [11] Y. *Calvez*, Thèse Sciences (Docteur-Ingénieur), Besançon 1960, p. 70.
- [12] F. M. *Jaeger*, Chem. Zbl. 1921. I. 939.
- [13] J. P. *Dumoulard*, Diplôme d'Études Approfondies, Besançon 1967; M. P. *Petitjean* & R. *Perrot*, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 270, 37 (1970).
- [14] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, vierte Auflage, 4, 91.
- [15] R. N. *Haszeldine*, Brevet n° 1.150.312 du 5 août 1957; J. M. *Birchall*, A. J. *Bloom*, R. N. *Haszeldine* & C. J. *Willis*, Proc. chem. Soc. 1959, 367; J. chem. Soc. 1962, 3021.
- [16] J. D. *Park*, A. P. *Stefani*, G. H. *Crawford* & J. R. *Lacher*, J. org. Chemistry 26, 3316 (1961).