

Reduktion von **10** mit  $\text{LiAlH}_4$  zu **4**. 100 mg (0,44 mmol) **10** wurden in 10 ml Äther mit 55 mg (1,45 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  1 Std. bei 25° gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 78 mg (84%) des Alkohols **4** isoliert und durch GC., IR. und NMR. charakterisiert.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Greuter, Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 55, 526 (1972).  
 [2] Gy. Fráter, *Helv.* 57, 172 (1974).  
 [3] K. E. Hamlin & A. W. Weston, *Org. Reactions*, Vol. 9, S. 1.  
 [4] D. J. Cram, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, 1965.  
 [5] A. J. Hubert & H. Reimlinger, *Synthesis*, 1969, 97.  
 [6] J. Herling, J. Shabtai & E. Gil-Av., *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4107 (1965).  
 [7] A. Schriesheim & C. A. Rowe, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3161 (1962).  
 [8] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 75 (1973).  
 [9] G. G. Smith & F. W. Kelly, *Progress phys. org. Chemistry* 8, 191 (1971).  
 [10] G. G. Smith & B. L. Yates, *J. chem. Soc.* 1965, 7242.  
 [11] L. M. Jackman & S. Sternbell, 'Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry' 2nd Edition, S. 334–337, Pergamon Press 1969.  
 [12] V. Prelog, P. Barman & M. Zimmermann, *Helv.* 32, 1284 (1949).  
 [13] J. A. Marshall & J. J. Partridge, *Tetrahedron Letters* 1966, 2545; *Tetrahedron* 25, 2159 (1969).  
 [14] R. D. Sauds, *J. org. Chemistry* 29, 2488 (1964).  
 [15] H.-P. Löffler & G. Schröder, *Tetrahedron Letters* 1970, 2119.  
 [16] G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman & J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters* 1970, 3251.  
 [17] H.-P. Löffler, *Tetrahedron Letters* 1971, 4893.  
 [18] F. Leyendecker, G. Mandville & J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 549.  
 [19] W. Herz, M. V. Lakshmikantham & R. N. Mirrington, *Tetrahedron* 22, 1709 (1966).  
 [20] a) W. F. Erman & H. C. Kretschmar, *J. org. Chemistry* 33, 1545 (1968).  
 b) G. N. Fickes & K. C. Kemp, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 84.  
 c) S. Moon & T. F. Kolesar, *J. org. Chemistry* 39, 995 (1974).  
 d) S. A. Monti & G. L. White, *J. org. Chemistry* 40, 215 (1975).  
 [21] J. E. Baldwin & W. D. Foglesong, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4303 (1968).  
 [22] C. A. Grob & P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 6, 1 (1967).

## 19. Action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène et sur le tétrachloréthylène<sup>1)</sup>

par Jacques Tuillon et Roger Perrot

Laboratoire de Chimie Générale – Faculté des Sciences  
 rue Mégevand 32, F-25000 Besançon

(14. VII. 75)

### The Action of Nitrogen Monoxide on Trichloro- and Tetrachloro-Ethylene. – Summary.

Under the sun light and at room temperature nitric oxide reacts with trichlorethylene and tetrachlorethylene giving monomer nitroso nitrated compounds. These compounds can also be obtained through reaction of dinitrogen trioxide with trichlorethylene and tetrachlorethylene.

The nitrating and oxidizing properties of nitric oxide can be considered through these reactions:

– Trichlorethylene leads to: pentachlorethane, 1, 1, 1, 2-tetrachloro-2-nitroethane, dichloroacetic acid and 1, 1, 1, 3, 3, 4-pentachloro-4-nitro-1-butene;  $\text{CO}_2$  and CO are also observed.

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de doctorat d'Etat de J. Tuillon.

– Tetrachloroethylene gives: hexachlorethane, tetrachloro-2-pentachloroethyl-1, 2-oxazetidine; carbon tetrachlorid and trichloroacetylchlorid are obtained in very little yield. These results prove that oxidizing cleavage may occur.

Nitric oxid reacts giving nitrogen as main gaseous product, proved by gas liquid chromatography.

Depuis 1940 de nombreuses études ont trait à l'action du monoxyde d'azote sur les alcènes. Il s'agit des travaux de *Bloomfield & Jeffrey* [1], de *Brown* [2-4], de *Phillips & Coyne* [5], de *Hoffmann* [6], de *Benson* [7], de *Haszeldine et al.* [8] [9], de *Lacher* [10] et ceux de *Yakoubovitch* [11] et de *Fokine* [12].

Ces auteurs font réagir le monoxyde d'azote sur l'isoprène [1], le dihydromyrcène [1], le méthyl-1-cyclohexène [1], l'octène [3], l'isobutylène [2] [5] [6], le tri- et le tétraméthyléthylène [4] ainsi que sur des polyhalogénoéthylènes, tous fluorés [8-12].

Parfois ces auteurs notent la formation de dioxyde de carbone et la production d'azote moléculaire mais ne considèrent pas l'action de la lumière solaire.

*Brown* [2] a entrepris une vaste étude de la réaction du monoxyde d'azote sur les oléfines et a établi trois caractéristiques générales de la réaction. D'abord, la réaction est amorcée par du dioxyde d'azote; ensuite, le produit de la réaction du monoxyde d'azote sur les hydrocarbures éthyléniques est en général un mélange de composés nitrosonitrés dimères appelés pseudonitrosites et d'un liquide instable subissant une décomposition à la distillation; enfin les produits de la réaction que l'on distille sont en général des mélanges de nitrooléfines.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le trichloréthylène et sur le tétrachloréthylène. Nous avons analysé les gaz par chromatographie [13] [14] et nous avons étudié les produits liquides et solides de la réaction par spectrophotométrie IR.

**1. Etude de la phase gazeuse.** – Dans le cas de l'action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène nous observons, au début, l'apparition d'un gaz jaune roux tandis que le liquide se colore en vert. Le spectre infrarouge de ce mélange gazeux montre qu'il contient  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NOCl}$ . Au bout d'une dizaine de jours le gaz jaune roux disparaît; le tube-laboratoire reste exposé à la lumière solaire jusqu'à ce que le liquide se colore en bleu. Il faut alors procéder rapidement à l'ouverture du tube ou du ballon si l'on veut conserver cette coloration bleue. Suivant l'ensoleillement la réaction dure de 17 jours à 2 mois.

Dans le cas de l'action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène le liquide devient vert très clair puis bleu très clair après quelques jours d'exposition à la lumière solaire tandis qu'apparaît un gaz jaune roux dont l'intensité reste très faible. Ce gaz jaune roux disparaît au bout de quelques mois tandis que dans la plupart des essais un solide bleu se sublime et se dépose sur la partie froide du ballon c'est-à-dire celle qui est tournée vers le soleil.

Dans un essai nous avons laissé le ballon au soleil pendant plusieurs années. Dans ce cas le solide bleu disparaît peu à peu. Il se forme un liquide jaune clair et un solide blanc. Tous les résultats des analyses de gaz sont consignés dans un tableau.

**2. Etude des phases condensées.** – Le liquide bleu obtenu par distillation des produits de la réaction de  $\text{NO}$  sur le trichloréthylène n'est pas pur; il contient du trichloréthylène et du pentachloréthane.

De même, le solide bleu isolé par action de  $\text{NO}$  sur le tétrachloréthylène contient de l'hexachloréthane.

L'analyse des produits bleus ainsi que leurs spectres IR. montrent qu'ils renferment le trichloro-1,1,2-nitro-2-nitroso-1-éthane  $\text{CHClNO}_2\text{-CCl}_2\text{NO}$  dans le cas du trichloréthylène et le tétrachloronitro-1-nitroso-2-éthane dans le cas du tétrachloréthylène.

Spectres IR.

	$\nu$ (NO) en $\text{cm}^{-1}$	$\nu_s$ ( $\text{NO}_2$ ) en $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}$ ( $\text{NO}_2$ ) en $\text{cm}^{-1}$	Références
$\text{CCl}_3\text{NO}$	1616			[15]
$\text{CCl}_3\text{NO}_2$		1307 1310	1610 1608	[16] Notre travail
$\text{CHClNO}_2\text{-CCl}_2\text{NO}$	1600 1612	1325	1560	Notre travail
$\text{CHClNO-CCl}_3$	1600 1612			[17]
$\text{CCl}_2\text{NO}_2\text{-CCl}_2\text{NO}$	1618 1600	1308	1600	Notre travail
$\text{CCl}_2\text{NO-CCl}_3$	1600 1615			[17]

Les valeurs des fréquences des vibrations d'élongations des liaisons des groupements nitrosomonomères et nitro observés pour les composés bleus étudiés sont celles que l'on trouve dans tous les composés fortement halogénés.

Ces composés nitrosonitrés  $\text{CHClNO}_2\text{-CCl}_2\text{NO}$  et  $\text{CCl}_2\text{NO}_2\text{-CCl}_2\text{NO}$  ont également été obtenus par action de l'oxyde d'azote (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  sur le trichloréthylène et sur le tétrachloréthylène.

Dans le cas de l'action de NO sur le trichloréthylène nous avons encore isolé du pentachloréthane, du tétrachloro-1,1,1,2-nitro-2-éthane décrit par *Haszeldine* [24] et *Yakoubovitch* [23], de l'acide dichloracétique et du pentachloro-1,1,3,3,4-nitro-4-butène-1. Ces composés ont également été obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène [18].

Dans le cas de l'action de NO sur le tétrachloréthylène, nous avons obtenu de l'hexachloréthane, du chlorure de trichloracétyle, du tétrachlorure de carbone et de la tétrachloro-pentachloréthyl-2-oxazétidine-1,2. L'hexachloréthane et le dernier composé cité ont été obtenus aussi par action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène [18].

**3. Essais d'interprétation des résultats expérimentaux.** – *Brown* [2], lorsqu'il étudie l'action du monoxyde d'azote sur l'isobutylène, précise que la réaction est amorcée par du dioxyde d'azote.

A la suite de *Brown* [2], *Haszeldine* [8] et *Lacher* [10] indiquent que des traces de dioxyde d'azote sont nécessaires pour déclencher la réaction du monoxyde d'azote sur  $\text{CFCl=CF}_2$  et sur  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ .

De la même façon, pour le trichloréthylène et le tétrachloréthylène nous pouvons considérer que la réaction est déclenchée par les traces de  $\text{NO}_2$  contenues dans NO. De plus,  $\text{NO}_2$  apparaît au début de la réaction.

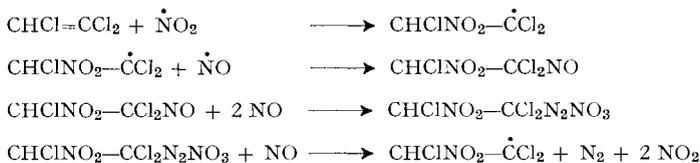
*Résultats des analyses de gaz*

NO en cm <sup>3</sup> (0°/760)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> ou C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> en g	R <sup>a)</sup>	Composition des gaz				Bilan final des gaz b)				Durée de l'essai			
			% N <sub>2</sub>	% NO	% N <sub>2</sub> O	% CO	% CO <sub>2</sub>	% HCl	% N en NO	% N en N <sub>2</sub>		% N en N <sub>2</sub> O	% O en O orga.	
2167	14,8	0,86	45,6	38	2,1	0	9,3	0	21,2	47,8	2,3	28,7	66,2	17 jours
2260	15,3	0,87	60,3	5,8	3,2	6	13,2	11	2,6	52,1	2,8	42,5	82,1	1 mois
2148	13,6	0,93	58,7	5	3,7	10,1	12,4	10	2,3	54,3	3,4	40,0	80,0	1 mois
2166	24	0,53	71,4	9,6	5,5	9,5	11,4	1,7	4,5	66,9	5,2	23,4	77,7	17 jours d'été
2308	24	0,56	60,1	18,4	3,5	3,8	13,0	0,8	8,9	58,0	3,4	29,7	75,0	17 jours d'été
2257	20	0,66	49,8	9,3	5,6	7,2	16,4	11,6	4,6	49,4	5,6	40,4	77,3	23 jours d'été
2111	13,8	0,9	67,3	12,0	5,3	0	10,9	4,3	5,0	63,8	4,3	26,9	74,8	2 mois d'été
2274	14,7	1,19	62,6	14,7	0,8	-	21,7	-	6,5	55,8	0,7	37,1	73,8	10 mois
2301	19	0,9	56,2	5,4	4,3	-	33,7	-	2,7	56,1	4,2	27	61,6	4 ans

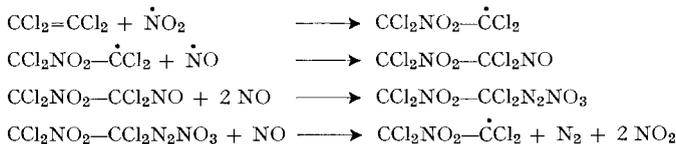
a) R = nombre de mol de NO par mol d'oléfine.

b) L'élément azote introduit sous la forme de NO se retrouve essentiellement en azote moléculaire et à l'état d'azote fixé sur la matière carbonée. La fixation de l'élément oxygène est plus importante que celle de l'élément azote puisque dans le cas du trichloréthylène 66 à 82% de l'élément oxygène introduit sous forme de NO se retrouvent sur la matière carbonée et 61 à 74% dans le cas du tétrachloréthylène.

Pour le trichloréthylène



Pour le tétrachloréthylène



Ce  $\text{NO}_2$  réagit sur  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  et  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  pour donner les radicaux trichloro-1,1,2-nitro-2-éthyle et tétrachloronitroéthyle qui par action sur  $\text{NO}$  donne les composés nitrosnitrés.  $\text{NO}$  réagit sur les composés nitrosés pour donner un composé diazoïque dont la décomposition en présence de  $\text{NO}$  est génératrice d'azote et de dioxyde d'azote.

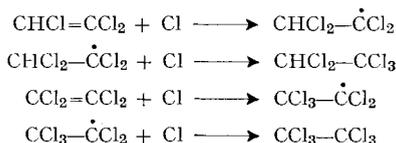
Le bilan de ces dernières équations fait ressortir globalement que



Ces réactions du monoxyde d'azote sur les composés nitrosés avec formation de composés diazoïques ne sont pas nouvelles.

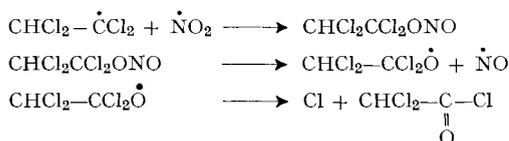
Déjà en 1897 *Bamberger* [19] avait fait réagir le monoxyde d'azote sur le nitrosobenzène et obtenait le nitrate de benzènediazonium. Plus récemment *Brown* [2] [20] dans ses travaux sur les oléfines a fait intervenir un composé diazoïque dont la décomposition, génératrice d'azote, se fait suivant un processus hétérolytique, ou plutôt suivant un processus homolytique conduisant au même bilan.

Dans nos réactions il se forme du dioxyde de carbone, ce qui a pour conséquence de libérer du chlore. Cela explique que les quantités de pentachloréthane et d'hexachloréthane formés augmentent avec la quantité de  $\text{CO}_2$  formé.

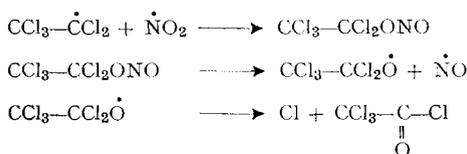


Ces radicaux  $\text{CHCl}_2-\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  et  $\text{CCl}_3-\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  peuvent réagir sur le dioxyde d'azote pour donner un nitrite isomère du dérivé nitré. On accède alors au chlorure de dichloracétyle et au chlorure de trichloracétyle à l'aide de schémas voisins de ceux proposés par *Lacher* pour les dérivés fluorés de l'éthylène [10].

Pour le trichloréthylène



Pour le tétrachloréthylène



Dans le cas du trichloréthylène on isole par distillation de l'acide dichloracétique sans avoir pu saisir le chlorure d'acide.

Dans le cas du tétrachloréthylène on a mis en évidence du chlorure de trichloracétyle par chromatographie en phase gazeuse.

Le monochlore peut également réagir sur le radical  $\text{CHCINO}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{Cl}_2$  pour donner le composé chloronitré  $\text{CHCINO}_2-\text{CCl}_3$  que nous avons isolé.



Par contre, dans le cas du tétrachloréthylène nous n'avons jamais obtenu le pentachloronitroéthane décrit par *Steinkopf* [21].

A la lumière solaire et à la température ordinaire le monoxyde d'azote à des propriétés nitrosantes, nitrantes et oxydantes qui peuvent aller jusqu'à la coupure des molécules de trichloréthylène et de tétrachloréthylène puisque nous avons identifié plusieurs composés avec un seul atome de carbone.

### Partie expérimentale

Les réactions ont lieu dans des tubes ou ballons en verre pyrex. Le trichloréthylène et le tétrachloréthylène sont introduits en ampoules scellées. On fait le vide dans le récipient avant d'introduire le monoxyde d'azote. Le ballon est ensuite scellé et exposé au soleil.

**Action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène.** - Nous nous limiterons à l'exposé de l'étude de deux parmi nos nombreux essais [17]. 13,8 g de  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; 2111  $\text{cm}^3$  de NO; R = 0,90. Durée de l'essai: 2 mois d'hiver.

Le liquide jaunit puis verdit tandis qu'un gaz roux apparaît. Spectre IR. de ce gaz: bandes caractéristiques à 1380-1410  $\text{cm}^{-1}$ , 1625, 1700 ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), 1875 (NO), 605, 1790 (NOCl), 670, 2340-2370 ( $\text{CO}_2$ ), 585, 2240 ( $\text{N}_2\text{O}$ ).

Les vapeurs rousses disparaissent peu à peu tandis que le liquide se colore en vert puis en bleu. Les gaz sont alors incolores. Analyse de gaz par chromatographie (V (0°/760 Torr) = 876  $\text{cm}^3$ ): HCl: 4,3%;  $\text{CO}_2$ : 10,9%; NO: 12%;  $\text{N}_2\text{O}$ : 5,3%;  $\text{N}_2$ : 67,3%.

N fixé sur la matière carbonée: 26,8% N du NO introduit;

O fixé sur la matière carbonée: 74,8% O du NO introduit.

Le produit brut de la réaction, qui est bleu, est distillé sous azote. On recueille: a) ( $\text{Eb}_5$ : 35°) 6 g de liquide bleu très fortement lacrymogène renfermant essentiellement deux substances comme le montre l'analyse. - IR.:  $\nu$  (NO): 1600-1612;  $\nu_s(\text{NO}_2)$ : 1325;  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ : 1560.

$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{N}_2\text{O}_3$	Calc.	C 11,56	H 0,48	O 23,13	Cl 51,32	N 13,49%
(207,5)	Tr.	11,28	0,58	9,43	71,97	5,60% <sup>2)</sup>

Il y a deux atomes d'azote pour trois d'oxygène. De ces résultats nous croyons pouvoir déduire que le liquide bleu contient environ 41% de trichloro-1,1,2-nitro-1-nitroso-2-éthane en mélange avec du pentachloréthane et un peu de trichloréthylène.

b) ( $\text{Eb}_5$ : 45°) 1,5 g de pentachloréthane

c) ( $\text{Eb}_5$ : 50-51°) 2,6 g de mélange de dérivés nitrés.

<sup>2)</sup> Cette analyse a été effectuée au C.N.R.S., Thiais.

Nous avons fait ensuite deux expériences dans deux ballons différents. Les produits liquides de la réaction ont été étudiés ensemble. *1<sup>er</sup> ballon*: 24 g de  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , 2308  $\text{cm}^3$  NO,  $R = 0,56$ . Durée de l'essai: 17 jours d'été.

Le liquide jaunit peu à peu, tandis qu'apparaissent des vapeurs rousses, puis le liquide verdit. Au bout de 15 jours le liquide est bleu et les gaz sont incolores.

Analyse de gaz par chromatographie ( $V$  ( $0^\circ/760$  Torr) = 1116  $\text{cm}^3$ ): HCl: 0,5%;  $\text{CO}_2$ : 13%; CO: 3,8%; NO: 18,4%;  $\text{N}_2\text{O}$ : 3,5%;  $\text{N}_2$ : 60,1%.

N fixé sur la matière carbonée: 27,6% N du NO introduit; O fixé sur la matière carbonée: 83,9% O du NO introduit. *2<sup>e</sup> ballon*: 20 g de  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , 2257  $\text{cm}^3$  NO,  $R = 0,66$ ; Durée de l'essai: 23 jours d'été.

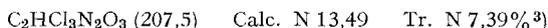
Analyse de gaz par chromatographie ( $V$  ( $0^\circ/760$  Torr) = 1121  $\text{cm}^3$ ): HCl: 11,6%;  $\text{CO}_2$ : 16,4%; CO: 7,2%; NO: 9,3%;  $\text{N}_2\text{O}$ : 5,6%;  $\text{N}_2$ : 49,8%.

N fixé sur la matière carbonée: 40,4% N du NO introduit; O fixé sur la matière carbonée: 77,3% O du NO introduit.

Etude des produits liquides provenant de ces deux ballons: par distillation on obtient:

a) 11,5 g de liquide bleu clair constitué essentiellement par du trichloréthylène

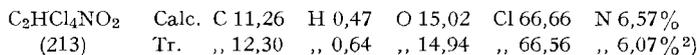
b) 4,5 g de liquide bleu intense  $\text{Eb}_{10} = 35^\circ\text{--}37^\circ$



Nous constatons que la teneur en  $\text{CHClNO}_2\text{--CCl}_2\text{NO}$  est plus importante que pour le *1<sup>er</sup>* essai.

c) 0,25 g de pentachloréthane,  $\text{Eb}_{10} = 48^\circ\text{--}50^\circ$ .

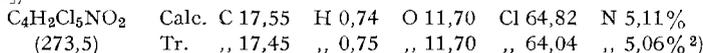
d) 2,8 g de tétrachloro-1,1,1,2-nitro-2-éthane,  $\text{Eb}_8: 60^\circ\text{--}62^\circ$  (Litt.  $\text{Eb}_8 = 63^\circ$  [23]).



IR.:  $\nu_s(\text{NO}_2)$ : 1315;  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ : 1600.

e) 1,7 g d'acide dichloracétique,  $\text{Eb}_{10} = 88^\circ$ .

f) 1,8 g d'un liquide incolore,  $\text{Eb}_{10} = 126^\circ$ , qui cristallise en un solide blanc pâteux,  $F. 43^\circ\text{--}44^\circ$  (Litt:  $43^\circ$  [18]).



Masse moléculaire: Calc.: 273,5 Tr.: 256 (par cryscopie dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Réfraction moléculaire: Calc. pour  $\text{CHClNO}_2\text{--CCl}_2\text{--CH} = \text{CCl}_2$ : 50,12 Tr. 50,3.

Le spectre RMN. ( $\text{CDCl}_3$ ) montre deux signaux de même intensité à 6,66 et 6,20 ppm. Calc.: 6,50 et 6,26 ppm.<sup>4)</sup>

**Etude du comportement du liquide bleu.** – 8,6 g de liquide bleu contenant  $\text{CHClNO}_2\text{--CCl}_2\text{NO}$  (teneur en élément azote: 4,47%). Durée de l'essai: 16 mois.

La coloration bleue du liquide disparaît peu à peu; elle a complètement disparu au bout de 4 mois. Le liquide redevenu incolore reste exposé à la lumière solaire pendant encore 1 an. Les gaz sont toujours restés incolores.

Analyse de gaz ( $V$  ( $0^\circ/760$  Torr): 172  $\text{cm}^3$ ): HCl: 23,8%;  $\text{CO}_2$ : 36,4%; CO: 4,5%; NO: 8%;  $\text{N}_2\text{O}$ : 20,5%;  $\text{N}_2$ : 6,45%.

Élément azote resté sur la matière carbonée: 82,7% de l'azote introduit sous forme de NO.

Le liquide contient 0,4 g de trichloréthylène, 1,1 g de pentachloréthane, 0,5 g de tétrachloro-1,1,1,2-nitro-2-éthane et 1,5 g d'acide dichloracétique effectivement distillés.

**Action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène.** – Nous décrivons deux essais à titre d'exemple. *1<sup>er</sup> essai*: 14,7 g de  $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ ; 2274  $\text{cm}^3$  de NO,  $R = 1,18$ . Durée de la réaction: 10 mois.

Le liquide verdit légèrement; au bout d'un mois il y a de très légères vapeurs rousses puis le liquide prend une coloration bleue. Après 4 mois d'exposition, du solide bleu commence à se

<sup>3)</sup> D'après la méthode *Kjeldahl-Friedrich*.

<sup>4)</sup> Nous remercions vivement Monsieur le Professeur *R. Tabacchi*, Université de Neuchâtel, qui a fait cette détermination.

sublimier et à se déposer sur la partie froide du ballon. Deux mois plus tard, les gaz sont redevenus incolores. Nous arrêtons l'expérience après 10 mois d'exposition au soleil car la coloration du liquide est alors bleu foncé. Analyse de gaz par chromatographie (V (0°/760 Torr): 1013 cm<sup>3</sup>): CO<sub>2</sub>: 21,7%; NO: 14,7%; N<sub>2</sub>O: 0,8%; N<sub>2</sub>: 62,6%.

N fixé sur la matière carbonée: 37,1% N du NO introduit;

O fixé sur la matière carbonée: 73,8% O du NO introduit.

Par distillation, nous avons recueilli a) 3,6 g de tétrachloréthylène puis un solide bleu qui se sublime et se dépose sur la partie froide du ballon (3,6 g). D'après les résultats analytiques suivants il s'agit de tétrachloronitro-1-nitroso-2-éthane en mélange avec de l'hexachloréthane.

IR.:  $\nu(\text{NO})$ : 1618;  $\nu_s(\text{NO}_2)$ : 1308;  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ : 1600 cm<sup>-1</sup>.

C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calc.	C 9,91	O 20,84	Cl 58,67	N 8,22%
(242)	Tr.	., 10,42	., 10,97	., 71,72	., 4,07 <sup>2)</sup> 4,09% <sup>3)</sup>

Ce qui est important de signaler c'est qu'il y a deux atomes d'azote pour trois atomes d'oxygène. Donc le dérivé nitrosnitré n'est souillé que par de l'hexachloréthane.

b) 5,6 g d'un résidu jaune très clair. F. 90° (éthanol). C'est de la tétrachloro-(pentachloréthyl-2)-oxazétidine-1-2.

C <sub>4</sub> Cl <sub>9</sub> NO	Calc.	C 12,08	O 4,02	Cl 80,35	N 3,52%
(397,5)	Tr.	., 12,56	., 4,06	., 79,80	., 3,77% <sup>2)</sup>

Masse moléculaire: Calc. 397,5 Tr. 396 (par cryoscopie dans le benzène). 2<sup>e</sup> *essai*: Dans cet *essai* le ballon a été laissé au soleil jusqu'à ce que le solide bleu disparaisse complètement. 19 g CCl<sub>2</sub> = CCl<sub>2</sub>; 2301 cm<sup>3</sup> NO; R = 0,9. Durée de l'essai: 4 ans.

Le liquide blenit lentement. Au bout de 6 mois, du solide bleu apparaît sur la partie froide du ballon. Au bout de 2 ans un abondant solide bleu se trouve dans le ballon, puis la coloration bleue du solide et du liquide s'atténue peu à peu. Après 3 ans et demi d'exposition, la coloration bleue a disparu; la quantité de solide diminue tandis qu'apparaît un liquide jaune. A la fin de l'expérience il reste un peu de solide blanc et un liquide jaune clair.

Par distillation nous avons d'abord obtenu:

a) 1,6 g de liquide (Eb = 79°–80°) que l'on étudie par chromatographie en phase gazeuse (succinate de diéthylène-glycol sur chromosorb G au taux de 10%). Cette fraction contient CCl<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>COCl, un composé non identifié et du tétrachloréthylène.

b) 2 g d'un solide blanc récupéré dans la tubulure latérale. Par cristallisation on obtient d'une part de l'hexachloréthane et d'autre part de la tétrachloro-(pentachloréthyl-2)-oxazétidine-1, 2.

c) Un résidu constitué par 9 g de tétrachloro-(pentachloréthyl-2)-oxazétidine-1, 2.

Dans d'autres *essais*, il a été possible de détecter un peu de chloropicrine et des traces de phosgène.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Geo F. Bloomfield & G. A. Jeffrey*, J. chem. Soc. 1944, 120.
- [2] *J. F. Brown*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2480 (1957).
- [3] *C. A. Burkhard, J. F. Brown, J. Carlyle, S. Herrick, R. L. Myers & D. T. Hurd*, Abstract of Papers 126 th Meeting American chemical Society 12–17 sept. 1954, p. 42–O.
- [4] *C. A. Burkhard & J. F. Brown*, J. org. Chemistry 29, 2235 (1964).
- [5] *L. V. Phillips & D. M. Coyne*, J. org. Chemistry 29, 1937 (1964).
- [6] *A. K. Hoffmann & A. T. Henderson*, J. Amer. chem. Soc. 83, 4671 (1961); *A. K. Hoffmann, W. G. Hodgson & W. H. Jura*, J. Amer. chem. Soc. 83, 4675 (1961).
- [7] *Richard E. Benson*, Brevet U.S. n° 2.656.395 du 20 octobre 1953; Chem. Abstr. 49, 10355 (1955).
- [8] *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.
- [9] *C. E. Griffin & R. N. Haszeldine*, Proc. chem. Soc. 1959, 368.
- [10] *J. D. Park, A. P. Stefani, G. H. Crawford & J. R. Lacher*, J. org. Chemistry 26, 3316 (1961).

- [11] *V. A. Ginsburg, N. F. Privesentseva, N. P. Rodion, S. S. Dubov, S. P. Makarov & A. Ya. Yakoubovitch*, J. gen. Chemistry **30**, 2396 (1960).
- [12] *A. V. Fokin & A. T. Uzin*, J. gen. Chemistry **36**, 1799 (1966).
- [13] *M. P. Petitjean & R. Perrot*, C. r. hebd. séances Acad. Sci. **270**, 37 (1970).
- [14] *J. P. Dumoulard*, Diplôme d'études approfondies. Besançon, juin 1967.
- [15] *P. Tarle*, Bull. Soc. chim. Belge **63**, 525 (1954).
- [16] *J. Jander & R. N. Haszeldine*, J. chem. Soc. **1954**, 921.
- [17] *J. Tuaille*, Thèse Sciences. Besançon 1973.
- [18] *Y. Calvez, J. Tuaille & R. Perrot*, Helv. **57**, 1433–1441 (1974).
- [19] *E. Bamberger*, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 506 (1897).
- [20] *J. F. Brown*, Abstracts of Papers, 126th Meeting American chemical Society 12–17 Sept. 1954, p. 43–O.
- [21] *W. Steinkopf & M. Kühnel*, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 1323–1330 (1942).
- [22] *J. Tuaille*, Thèse Sciences. Besançon 1973, p. 42.
- [23] *A. Ya. Yakoubovitch & A. Lemke*, Ž. Obšč. Chim. **19**, 649 (1949) [Chem. Abstr. **44**, 1011 (1950)]; *A. Ya. Yakoubovitch, V. A. Španskiĭ & A. L. Lemke*, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. **96**, 773–776 (1954) [Chem. Abstr. **49**, 8785 (1955)]; Žh. Obšč. Chim. **24**, 2257–2266 (1954) [Chem. Abstr. **50**, 206 (1956)].
- [24] *R. N. Haszeldine*, J. chem. Soc. **1953**, 2075.

## 20. Halogenierte Pyridine I. Die Herstellung von 3-Halogenmethylpyridinen aus dimerem Acrylnitril

von **Hans Fritz, Claus D. Weis** und **Tammo Winkler**

Divisionen Farbstoffe-Chemikalien und Kunststoffe-Additive  
der Ciba-Geigy AG., Basel

(11. VII. 75)

**Halogenated pyridines I. The synthesis of 3-halogenomethyl pyridines from dimeric acrylonitrile.** – *Summary.*  $\alpha$ -Methyleneglutaronitril, a linear dimerization product of acrylonitrile is a cheap, commercially available starting material for a new synthesis of 3-halogenomethyl-2,6-dihalogeno- or 2,5,6-trihalogenopyridines prepared in two and three step reactions, respectively. The properties of this new class of halogenated pyridines are discussed.

**1. Einleitung.** – Die 3-Halogenmethyl-pyridine sind wenig beschriebene Verbindungen. Dies ist wohl auf ihre geringe thermische Stabilität und auf ihre umständliche Darstellungsweise zurückzuführen. Insbesondere versagen die direkten Chlorierungsmethoden mit Chlor bei der Methylgruppe am C(3) des Pyridinrings und ebenso ist die Bromierung mit Brom nicht durchführbar.

Beginnend mit dieser ersten Abhandlung einer Publikationsreihe beschreiben wir eine einfache und technisch billige Synthese von 3-Halogenmethyl-2,6-dihalogen- bzw. 2,5,6-trihalogen-pyridinen, die vom  $\alpha$ -Methylen-glutaronitril (**1**) ausgeht, das durch katalytische Dimerisation von Acrylnitril erhalten wurde. In den nachfolgenden Veröffentlichungen wird dann auf die verschiedenen Reaktionsweisen der kernhalogenierten 3-Halogenmethyl-pyridine eingegangen, die in einigen Fällen erheblich von denjenigen der im Kern halogenfreien Verbindungen abweichen.