Formation de l'acide 2-2'-Dichloro-6-6'-azobenzoïque

Autor(en): Merki, W. / Reich, S.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Band (Jahr): 42 (1916)

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-743307

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

a chloruré du benzène et du toluène à des anodes de platine, graphite et oxyde ferro-ferrique. Pour obtenir de bons résultats, il faut préparer un électrolyte homogène en mélangeant de l'acide chlorhydrique aqueux, de l'acide acétique glacial et de l'hydrocarbure en proportions déterminées. Le benzène est normalement substitué jusqu'à l'hexachloro-benzène. Ce corps se forme d'une manière parfaite, à une densité de courant élevée, et sa préparation électrolytique en petites quantités paraît avantageuse. Comme produit accessoire, on obtient le pentachloro-phénol par suite de l'oxydation et de la chloruration simultanée du tétrachloro-benzène. Le toluène à l'obscurité donne également la série normale des produits de substitution jusqu'au pentachloro-toluène et à l'hexachloro-toluène (chlorure de pentachloro-benzyle) auxquels s'ajoute toujours de l'hexachloro-benzène. Mais à partir du trichloro-toluène des réactions accessoires conduisent à des substitutions dans la chaîne latérale, avec formation de chlorure de trichloro-benzylidène facilement transformable en aldéhyde correspondante. Ce chlorure à son tour donne lieu à la formation d'un produit accessoire hydroquinonique dont l'instabilité complique l'analyse des produits de la réaction.

W. Merki et S. Reich (Genève). — Formation de l'acide 2-2'-Dichloro-6-6'-azobenzoïque.

Pour obtenir l'acide 2-chloro-6-nitro-phénylglycolique, les auteurs ont fait réagir de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde 2-chloro-6-nitrobenzoïque. Après saponification, ils obtinrent au lieu de l'acide chloro-nitro-phénylglycolique attendu, l'acide 2-2'-dichloro-6-6'azobenzoïque qui se forme au moyen du premier, selon l'équation suivante (perte de H₂O et CO₂, et condensation):

$$\begin{array}{c}
\text{Cl} & \text{Cl} \\
\text{-CH.OH.CO}_2\text{H} & \text{-CO}_2\text{H} & \text{HO}_2\text{C} \\
\text{-NO}_2 & \text{-NO}_2
\end{array} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

En réduisant cet acide, on obtient un anhydride intérieur très stable même vis-à-vis la potasse caustique bouillante :

$$\begin{array}{c} Cl \\ \hline \\ N-N- \\ OC \end{array} + 2H_2O .$$

La réduction, dans des conditions données, de l'éther-sel de l'acide dichloro-azo-benzoïque conduit au dérivé hydrazo correspondant qui, en contact avec de l'acide chlorhydrique perd deux molécules d'alcool pour se transformer à son tour en anhydride :

H. Rupe (Bâle). — Dérivés du camphre.

Après avoir préparé, avec la collaboration de Wild, l'amylacétone optiquement active, ainsi que la benzoyl- et l'acétylamylacétone, l'auteur et E. Burckhard ont étudié l'action du chlorure de méthylène-camphre sur l'éther acétylacétique sodé. On n'obtient pas d'éther cétonique, mais l'éther de l'acide méthylène-camphreacétique, conformément aux équations suivantes :

$$\begin{array}{c} C=CH-CI & NaCH-COOC_2H_5 = \\ C_8H_{14} & & & \\ CO & & + & CO \\ & & & CH_3 \\ \end{array} \\ = \begin{array}{c} C=CH-CH-COOC_2H_5 \\ CO & CO-CH_3 \\ & & + & C_2H_5OH \\ \end{array} \\ = \begin{array}{c} C=CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ CO & & + & CH_3COOC_2H_5 \end{array} \\ = \begin{array}{c} C=CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \end{array} \\ = \begin{array}{c} C=CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ = \begin{array}{c} C=CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ + \begin{array}{c} C=CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \\ CO \\ \end{array} \\ \end{array}$$

C'est un corps jaune cristallisé qui réagit avec le chlorure de diazonium en formant un dérivé formazylique :

$$\begin{array}{c|c} C_8H_{14} & C=CH-C=N-NH-C_6H_5 \\ | & \\ CO & N=N-C_6H_5 \end{array}.$$