

ETUDES DE DÉRIVÉS DU FURFURAL.

I. CONDENSATION DU FURFURAL AVEC LES
CÉTONES ALIPHATIQUES.

Par Itizo KASIWAGI.

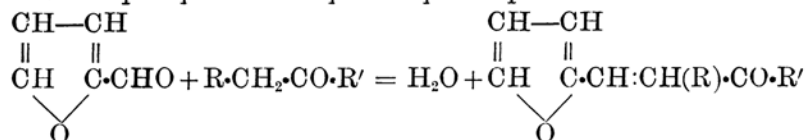
Reçu le 27 février 1926. Publié le 28 mai 1926.

L'analogie du furfural avec le benzylal est très remarquable, et des condensations semblables ont lieu, donnant naissance à des produits semblables. On peut classer en plusieurs types les condensations attribuées aux groupements carbonyles que donnent les deux aldéhydes sous l'influence de divers catalyseurs, et nous en mentionnerons ici trois seulement :

- 1° Condensation des groupements carbonyles entre eux⁽¹⁾,
- 2° Condensation des groupements carbonyles et des aldéhydes⁽²⁾,
- 3° Condensation des groupements carbonyles et des cétones⁽³⁾.

Sous l'action des alcalis le furfural se combine avec les cétones toujours de façon que l'oxygène du premier s'élimine à l'état d'eau en se combinant avec les deux atomes d'hydrogène du radical CH, CH₂ ou CH₃ qui est lié au voisinage du groupement fonctionnel CO des deuxièmes. La condensation avec les cétones peut avoir lieu entre les aldéhydes citées ci-dessus et les cétones aliphatiques⁽³⁾, aromatiques⁽⁴⁾, ou cyclaniques⁽⁵⁾. Bien que cette condensation puisse être utile pour constater l'existence du groupe CH₂ voisin du carbonyle dans les molécules⁽⁶⁾, la réaction entre le furfural et les cétones — surtout cétones aliphatiques — a été peu étudiée.

Conséquemment nous avons étudié la condensation du furfural avec divers termes de la série des cétones grasses, dont la réaction en présence des alcalis caustiques peut être exprimée par l'équation ci-dessous :



Cette réaction, c'est-à-dire la formation des cétones furyliques non saturées est

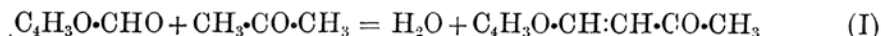
-
- (1) Par exemple, la formation de la furoïne, la réaction de Cannizzaro, c'est-à-dire la formation de l'alcool et de l'acide sous l'alcali caustique, ou sous l'amidure de sodium (Kasiwagi, Ce journal, 1 (1926), 66) etc.
 - (2) D. Ivanoff, *Bull. soc. chim.*, (4), 35 (1924), 1658.
 - (3) Schmidt, *Ber.*, 14 (1881), 1459.
Claisen, *Ber.*, 14 (1881), 2469.
 - (4) Kostanecki et Podrajansky, *Ber.*, 29 (1896), 2249.
 - (5) Mlle. N. Wolf, *Ann. chim.*, (9), 20 (1923), 83.
 - (6) H. Meyer, "Analyse u. Konstitutionsermittlung," 3^{ème} édition (1916), 706.

probablement précédée de la formation des cétoles correspondants, qui, par perte d'eau, donnent des cétones non saturées. Les cétoles ne sont que les produits d'addition de l'aldéhyde avec les cétones, dont les réactions dépendent, sous l'influence des alcalis, de la tendance migratrice de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone au voisinage du groupe CO. Cet atome d'hydrogène se fixe ainsi sur l'atome d'oxygène de l'aldéhyde.

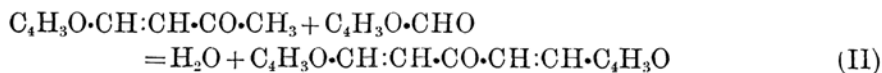
Par conséquent, il est évident qu'une cétone ne possédant qu'à un faible degré cette tendance migratrice ne réagit que difficilement sur l'aldéhyde ou à la faveur d'un agent énergétique. Le camphre ne se combine pas avec l'aldéhyde sous l'action des alcalis caustiques, ou de l'alcoolate de sodium,⁽¹⁾ mais il condense avec elle seulement au moyen de l'amidure de sodium.⁽²⁾

Partie expérimentale.

La condensation du furfural avec l'acétone sous l'action des alcalis caustiques, fut déjà étudiée par Schmidt⁽³⁾ et par Claisen⁽⁴⁾ et elle est exprimée par la formule :



Cependant, au fur et à mesure de la quantité croissante de furfural, la furyl-1-butén-1-one-3 formée (I) réagit encore avec l'aldéhyde pour donner



Cette dernière réaction se produit plus ou moins accessoirement avec la réaction (I), et dans des proportions variables, trois molécules d'acétone et une de furfural donnent principalement le dérivé mono-furylique (I), tandis qu'une molécule d'acétone pour deux de furfural donne surtout le dérivé di-furylique (II). Ce fait s'est avéré général pour les cétones étudiées.

Voici le mode opératoire : on met dans un flacon convenable 1/10 molécule-gramme de furfural (9.6 gr.), 3/10 molécules-grammes de cétone grasse et de l'eau (250—500 c.c.).⁽⁵⁾ On agite ce mélange jusqu'à dissolution complète. Puis on ajoute 10 gr. de soude caustique à 10 pour 100.⁽⁶⁾ Cette solution est ensuite agitée à la machine à secouer pendant 6—7 heures. Après plusieurs minutes on voit qu'elle se trouble, et se teinte légèrement en jaune.

(1) Voir Partie expérimentale.

(2) Mlle. N. Wolf, loc. cit.

(3) Schmidt, *Ber.*, 14 (1881), 1459.

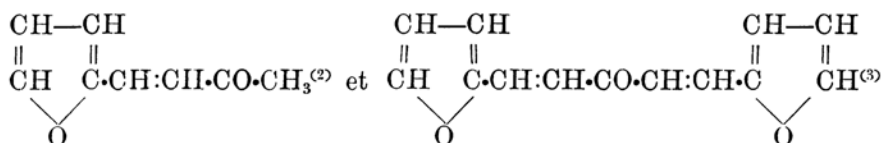
(4) Claisen, *Ber.*, 14 (1881), 2469.

(5) On dose la quantité de l'eau selon la solubilité des cétones, et lorsqu'elle est très petite, on ajoute de l'alcool.

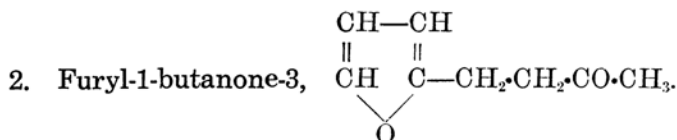
(6) Pour éviter la polymérisation du produit de réaction on met souvent de la glace pilée dans le mélange (Ivanoff, loc. cit.), mais dans notre expérience le rendement ne s'est pas amélioré par cette addition.

Au bout de la réaction, après avoir ou sans avoir neutralisé la soude en excès, on extrait le corps à l'éther⁽¹⁾, on le lave, et puis on le rectifie sous pression réduite.

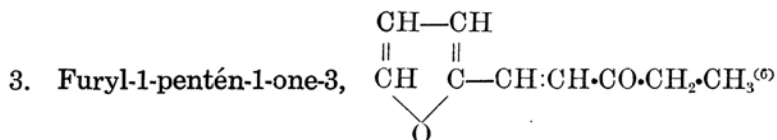
1. Furyl-1-butén-1-one-3 et Difuryl-1.5-penta-dién-1.4-one-3,



Quand, en les préparant, on varie la proportion de furfural et de cétones, on obtient les rendements aux rapports différents des produit mono- et di-furyliques. On voit au bout de la réaction, que le produit de condensation de deux molécules de furfural et une de cétone, devient bloc dur, duquel on obtient le dérivé di-furylique (rendement, 96 pour 100).



Ce corps est déjà connu,⁽⁴⁾ et on peut le préparer facilement, en réduisant la buténone correspondante au moyen de l'amalgame de sodium. Nous avons fait quelques mesures : $d_4^{25}=1.026^{(5)}$, $n_D^{25}=1.470$. Réfraction moléculaire : Trouvée, 37.6. Calculée, 37.7.



Par la méthode donnée ci-dessus on a obtenu cette cétone non saturée de l'aldéhyde et de la butanone avec rendement 93 pour 100 de théorie. Une huile jaune claire, très réfringente, et bouillant à 90-95° sous 2 mm., à 126° sous 15 mm., et à 234-235° sous pression ordinaire. Elle ne tarde pas à se teindre en rouge brunâtre même à l'abri de la lumière.

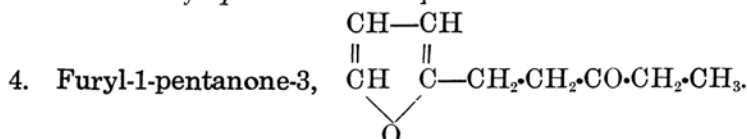
-
- (1) Avant l'extraction, on le distille par une trainée de vapeur d'eau (Schmidt, loc. cit.), mais cette opération est superflue.
 - (2) Schmidt, loc. cit.; Claisen, loc. cit.
 - (3) Claisen et Ponder, *Ann. Chem.*, **223** (1884), 146.
 - (4) Harries et Kaiser, *Ber.*, **32** (1899), 1320.
 - (5) Harries et Kaiser, $d_4^{19}=1.0361$ (loc. cit.)
 - (6) La constitution isomérique $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ est possible. Avec le benzylal et la butanone Harries et Müller ont préparé, sous l'action de l'alcali caustique, un composé de la formule $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ et, au contraire, sous l'action du chlorure d'hydrogène, une substance isomérique $\text{O}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (*Ber.*, **35** (1902), 967. Ici nous admettons provisoirement la constitution donnée.

Analyse : Trouvé, C=72.05, H=6.36. Calc. pour $C_9H_{10}O_2$, C=72.00, H=6.67 %. $d_4^{25}=1.068$, $n_D^{25}=1.627$. Réfraction moléculaire : Trouvée, 49.8. Calc., 41.8.

Sémicarbazone :— F=201.5–202.5° (pas corrigé). Une poudre cristalline, légèrement jaune, de l'alcool.

Analyse : Trouvé, N=20.8. Calc., pour $C_{10}H_{13}O_2N_3$, N=20.3 %.

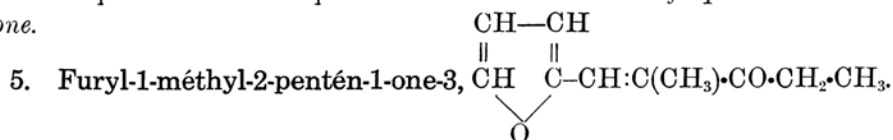
Le dérivé *bisulfite* ne se forme pas.



Ce corps, obtenu par réduction de furyl-penténone par l'amalgame de sodium, est une huile assez légère, incolore, bouillant à 206–208° sous pression ordinaire, et à 88° sous 10 mm. Il possède une odeur très agréable.

Analyse : Trouvé, C=70.8, H=8.2. Calc. pour $C_9H_{12}O_2$, C=71.1, H=7.8 %. $d_4^{25}=1.003$, $n_D^{25}=1.468$. Réfraction moléculaire : Trouvée, 42.2. Calc., 42.3.

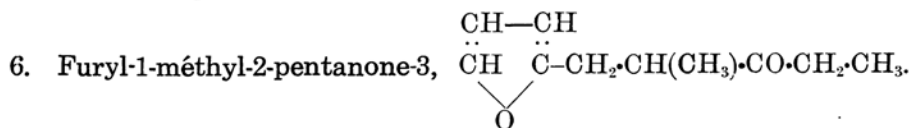
Ce corps ne se forme pas ni la combinaison *bisulfite* ni la *sémicarbazone*.



On peut préparer la cétone comme précédemment avec un bon rendement de l'aldéhyde et de la pentanone-3. C'est une huile légèrement jaune, bouillant à 135° sous 12 mm., et se colorant comme les homologues inférieurs.

Analyse : Trouvé, C=73.0, H=7.7. Calc. pour $C_{10}H_{12}O_2$, C=73.2, H=7.3 %. $d_4^{25}=1.052$, $n_D^{25}=1.557$. Réfraction moléculaire : Trouvée, 50.5. Calc., 46.4.

Sémicarbazone, poudre blanche, fusible à 175–176°.

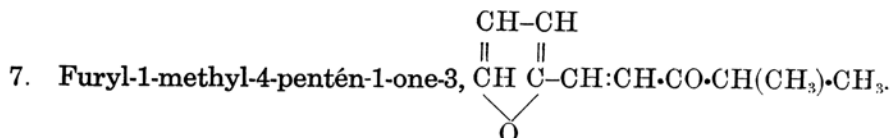


La réduction a été faite comme d'habitude, donnant naissance à cette cétone, huile incolore à odeur fruitée et bouillant à 93–100° sous 13 mm.

Analyse : Trouvé, C=71.6, H=8.8. Calc. pour $C_{10}H_{14}O_2$, C=72.3, H=8.4 %. $d_4^{25}=0.995$, $n_D^{25}=1.466$. Réfraction moléculaire : Trouvée, 46.2. Calc., 46.9.

Le dérivé *bisulfite* ne se forme pas. La *sémicarbazone* n'est pas obtenue à l'état cristallisé.

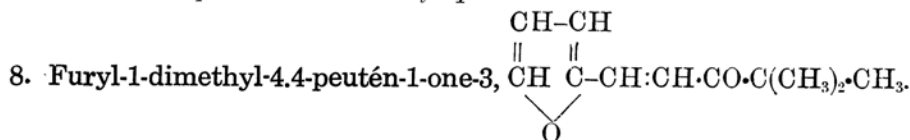
I. Kasiwagi.



Le furfural et la méthyl-3-butanone-2⁽¹⁾ donnent cette cétone, huile légèrement colorée en jaune à odeur rappelant celle de l'orange, et bouillant à 133-136° sous 18 mm. Rendement, environ 60 pour 100.

Analyse : Trouvé, C=73.3, H=7.5. Calc. pour C₁₀H₁₂O₂, C=73.2, H=7.3 %. d₄²⁵=1.0199, n_D²⁵=1.557. Réfraction moléculaire : Trouvée, 51.8. Calc., 46.4.

Il ne se forme pas de dérivé *bisulfite*que.



Cette substance est obtenue avec l'aldéhyde et la diméthyl-2.2-butanone-3 (pinacolone). On a ajouté de l'alcool au mélange initial pour dissoudre complètement les réactifs. Ce corps condensé est une huile jaune à odeur d'orange, et bout à 145-147° sous 35 mm.

Analyse : Trouvé, C=74.1 H=8.0. Calc. pour C₁₁H₁₄O₂, C=74.2, H=7.8 %. d₄²⁵=1.007, n_D²⁵=1.548. Réfraction moléculaire : Trouvée, 56.9. Calc., 51.1.

Cette cétone ne donne ni le dérivé *bisulfite*que ni la *sémi*carbazonne.

9. Préparation catalytique de la diméthyl-2.2-butanone-3 (pinacolone)⁽²⁾

La transformation du diméthyl-2.3-butane-diol-2.3 en diméthyl-2.2-butanone-3 (pinacone en pinacolone) a été bien étudiée, et en particulier la transformation catalytique en présence de l'alumine par Ipatief⁽³⁾. Bien que nous n'ayons pas lu son travail original, il nous semble qu'il a fait passer les vapeurs de diol sur de l'alumine maintenue à 300-320°. Nous avons réussi à préparer cette cétone avec un rendement très satisfaisant, en faisant passer les vapeurs de diol⁽⁴⁾ sur une trainée de thorine chauffée à 250°. La thorine est préférable à l'alumine, car elle ne s'encrasse pas si vite, et garde son activité plus long temps. Quand elle a perdu l'activité, on peut la recouvrer par simple calcination.

(1) La méthyl-3-butanone-2 m'a été donnée par mon ami, M. le prof. T. Kusama, que je remercie vivement.

(2) Cette préparation a été faite en collaboration avec M. S. Abe.

(3) P. Sabatier, "La catalyse en chimie organique," 2^{ème} édition (1920), 233.

(4) Ce diol est obtenu par réduction de l'acétone par le magnésium métallique et le chlorure de mercure (Holleman, *Rec. trav. chim.*, 25 (1906), 206. Pour séparer le diol des produits accessoires comme oxyde de mésityle, phorone, etc., on transforme le diol en son hydrate, bien cristallisable, que l'on sépare par essorage de la portion liquide. Par simple distillation du corps hydraté, on obtient le diol à l'état assez pur.

10. Furfural sur camphre.

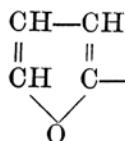
Le dérivé furfurylique correspondant a été obtenu par Mlle. N. Wolf au moyen de l'amidure de sodium. Nous avons repris ce problème et cherché les conditions de la condensation du furfural avec le camphre (1) au moyen de l'alcali caustique, et (2) aussi par l'éthylate de sodium, comme Semmler et Ascher ont fait son étude sur l'essence de carline⁽²⁾. Dans l'un et l'autre des essais nous n'avons pas réussi à condenser les deux réactifs.

11. Quelques observations sur les écarts des valeurs trouvées et calculées de la réfraction moléculaire.

Réfraction moléculaire des cétones furyliques.

| Substance. | Trouvée. | Calculée. | Ecart. |
|---|----------|-----------|--------|
| $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_2H_5$ | 49.8 | 41.8 | 8.0 |
| $C_4H_3O \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ | 50.5 | 46.4 | 4.1 |
| $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$ | 51.8 | 46.4 | 5.4 |
| $C_1H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$ | 56.9 | 51.1 | 5.8 |
| $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ | 37.6 | 37.7 | -0.1 |
| $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ | 42.2 | 42.3 | -0.1 |
| $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ | 46.2 | 46.9 | -0.7 |

La table ci-jointe montre que les écarts des valeurs sont remarquables pour les cétones non saturées, tandis que pour les corps saturés, ils sont presque négligeables. On rencontre ce même phénomène très souvent parmi les dérivés furyliques⁽³⁾. Dans la table on voit que tous les composés furyliques qui présentent ces écarts possèdent sans exception un groupement



Cela tient vraisemblablement à l'existence de deux doubles liaisons conjuguées dans les molécules, comme on le voit par ailleurs⁽³⁾.

Or, par l'étude spectrographique des corps, il nous semble qu'il existe une relation étroite entre l'écartement (l'exaltation) et l'absorption de la lumière, qui sera traitée dans un rapport suivant.

Haute école polytechnique de Yokohama.

(1) *Ber.*, 42 (1909), 2355. Voir aussi Semmler, *Ber.*, 39 (1906), 726.

(2) D. Ivanoff, loc. cit.; Mlle. N. Wolf, loc. cit.

(3) Le groupement méthyle en position 2 des cétones furyliques produit sur la réfraction moléculaire une diminution de l'écartement. Voir Henrich, "Theorien der organischen Chemie," 5^{ème} édition, (1924), 263.