

ETUDES DE DÉRIVÉS DU FURFURAL.
II. ETUDES SPECTROGRAPHIQUES DE QUELQUES
CÉTONES FURYLIQUES.

Par Itizo KASIWAGI.

Reçu le 11 mai 1926. Publié le 28 juillet 1926.

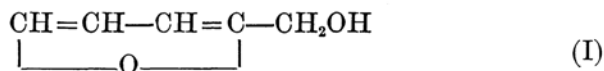
Dans un premier mémoire⁽¹⁾ nous avons mentionné que nous avons réussi à préparer de nouvelles cétones furyliques. Ces cétones présentent des propriétés optiques très remarquables ; —exaltation de la réfraction moléculaire, comme nous en avons déjà signalée, coloration intense à l'action des alcalis, pouvoir absorbant des rayons ultraviolets, etc. C'est l'étude spectrographiques de la relation entre l'absorption et la constitution des cétones.

(1) Kasiwagi, Ce journal, 1 (1926), 90.

Toutes les cétones étudiées renferment dans leurs molécules au moins un noyau furanique, $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$, qui constitue leur chromophore principal.

Ce chromophore semble un faible absorbeur de rayons, car le furfural $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ en solution alcoolique ne donne pas absorption sélective ni dans la région visible ni dans la région ultraviolette,⁽¹⁾ mais, lorsqu'il est combiné avec un autre chromophore, il devient presque sans exception un chromogène très puissant. Par légère alourdissement de la molécule absorbante, une bande d'absorption apparaît dans la région ultraviolette. Nous avons pu constater ce fait par le furylcarbinol (I), qui, malgré son faible pouvoir absorbant, donne une bande à $\lambda=267\mu\mu$ environ. Cette absorption n'a lieu qu'en solution assez concentrée (1/10 N), comme on le voit plus loin.

L'absorption du furfural a fait l'objet d'études assez nombreuses. Hartley et Dobbie examinèrent les solutions alcooliques de furfural (aux divers concentrations) et ne purent trouver aucune bande d'absorption.⁽²⁾ Cependant il est douteux qu'il n'en possède pas de tout, lors même le furylcarbinol (I) absorbe sélectivement.



En 1910 Purvis étudia l'absorption du furfural à l'état de vapeur et en solution, et trouva que la solution alcoolique à 1/1000 N absorbe près de $\lambda=270\mu\mu$ à l'épaisseur 2 mm. de la couche de la solution.⁽³⁾ Plus tard Bielecki et Henri étudièrent la même absorption quantitativement, et trouvèrent deux bandes, dont les maxima se trouvent à $\lambda=268\mu\mu$ (bande principale) et à $\lambda=334.5\mu\mu$.⁽⁴⁾ Tout récemment Getman a repris cette étude, et il a constaté que l'aldéhyde possède une bande, dont le maximum se trouve à $\lambda=270\mu\mu$.⁽⁵⁾

Cette bande à $\lambda=270\mu\mu$ environ, est-elle attribuée au noyau furanique seul ou au groupement furfurylidénique $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}= \\ | \\ \text{O} \end{array}$, c'est-à-dire au noyau furanique plus une double liaison éthylénique (la double liaison entre C et O du groupe carbonyle) en position conjuguée avec une dans le noyau ?

(1) Purvis, *J. Chem. Soc.*, **97** (1910), 1655.

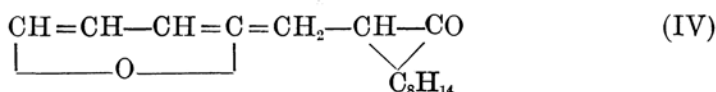
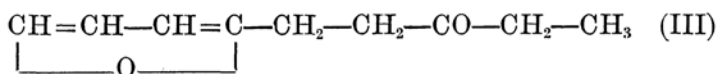
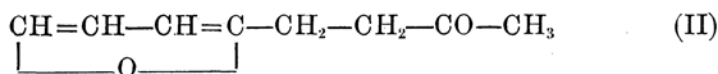
(2) Hartley et Dobbie, *J. Chem. Soc.*, **73** (1898), 598.

(3) Purvis, loc. cit.

(4) Bielecki et Henri, *Ber.*, **47** (1914), 1690.

(5) Getman, *J. Phys. Chem.*, **28** (1924), 397.

Les cétones furyliques avec une chaîne latérale saturée, telles que la furylbutanone (II), la furylpentanone (III) et le furfurylcampbre (IV),



possèdent une bande exactement en même position, comme suit :

TABLE 1.

	Position du maximum de la bande ⁽¹⁾
Furylbutanone	$\lambda = 266\mu\mu$
Furylpentanone	268
Furfurylcampbre	266
Furylcarbinol	268

Dans ces cas, quoique les constitutions des composés cités diffèrent considérablement les uns des autres, ils donnent une bande à la même position $\lambda = 267\mu\mu$. Il est tout à fait remarquable que l'alcool renferme le même chromophore que celui du furfurane, et donne une bande à la même position. Par conséquent on peut conclure que le groupe carbonyle des cétones citées, ainsi que celui du furfural, n'influe pas du tout sur la position de l'absorption du noyau furanique.

Cependant le groupement carbonyle présente toujours plus ou moins un effet chromatique. On peut voir ce fait dans la Table 2. (pour construire cette table on calcule de chaque observation, les épaisseurs minima des bandes à la même con-

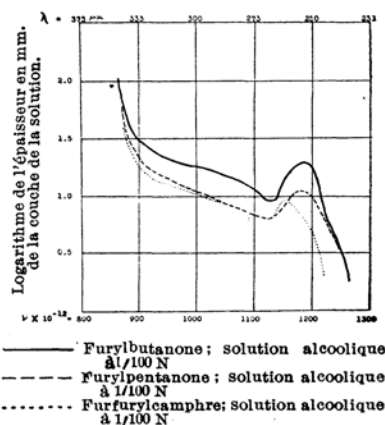


Fig. 1.

(1) Les valeurs sont simplement moyennes arithmétiques des longueurs d'onde aux deux extrémités des bandes d'absorption aux épaisseurs les plus minces.

centration dite 1/10000 N d'après la lois de Beer, c'est-à-dire

c. d = constant,

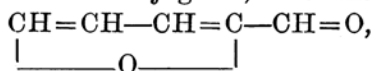
où c = concentration et d = épaisseur de la couche de la solution) :

TABLE 2.

Epaisseur de la couche la plus mince
de chaque solution à 1/10000N où
l'absorption paraît.

Furylbutanone	900 mm.
Furylpentanone	700
Furfurylcampbre	700
Furylcarbinol	20000
Furfural	20

Ces chiffres étant naturellement inversement proportionnels aux coefficients d'absorption, le furylcarbinol est le plus transparent aux rayons ultraviolets, tandis que le furfural est le plus opaque. On peut conclure que, dans le cas du furfural, qui possède deux fois les doubles liaisons conjuguées, en tenant la double liaison intremédiaire en commun



le groupe carbonyle influe fortement sur le noyau furanique, et en cas

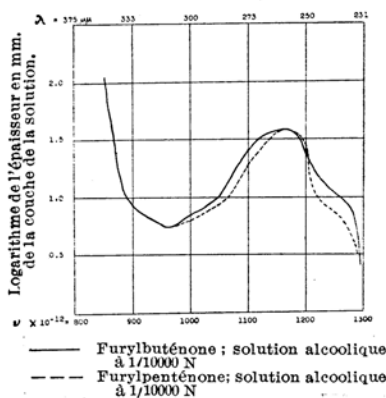
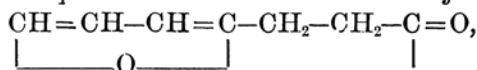


Fig. 2.

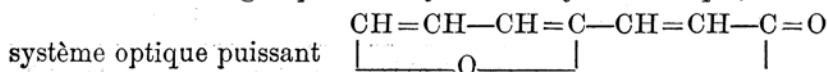
des cétones furyliques, qui renferment les mêmes chromophores que le furfural, mais le groupe carbonyle est éloigné du noyau furanique, ainsi perdant une double liaison conjuguée



le même groupement influe assez peu, mais également avec la même intensité.

En haut nous avons décrit seulement l'effet hyperchrome du groupe carbonyle. On peut en voir en bas l'effet hyperchrome et bathochrome à la fois, par introduction d'une double liaison dans les molécules ab-

sorbantes entre le groupe carbonyle et le noyau furanique, formant ainsi un



système optique puissant

La table

suivante montre clairement ce fait :

TABLE 3.

	Position de la bande ⁽¹⁾	Epaisseur minimum de la solution à 1/10000 N où l'absorption paraît.
Furylbuténone ⁽²⁾	$\lambda = 314 \mu\mu$	6 mm.
Furylpenténone ⁽³⁾	311	6
Furyldiméthylpenténone ⁽⁴⁾	314	7
Furfuralcamphre ⁽⁵⁾	314	8

Ces chiffres indiquent que les cétones non saturées déplacent l'absorption maximum bathochromiquement environ $50 \mu\mu$ (c'est-à-dire vers le côté rouge du spectre), et elles absorbent presque 100 fois plus que les cétones saturées correspondantes.

Par cette étude spectrographique nous avons pu constater qu'il existe une relation nette entre l'absorption et la constitution des cétones furyliques.

De plus par augmentation du nombre de doubles liaisons l'effet bathochrome se manifeste avec intensité, car la difuryl-1.5-pentadién-1.5-one-3 donne *probablement* deux bandes assez larges. Stobbe et Haertel en ont étudiée l'absorption seulement dans les régions visibles, et conséquemment ils n'ont pas mentionné l'existence des bandes.⁽⁶⁾

Dans la table ci-dessous nous donnerons une comparaison des groupements phényle et furyle :

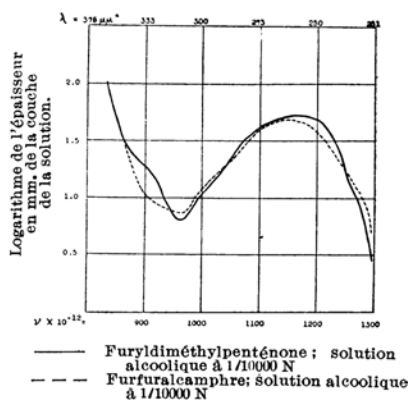


Fig. 3.

(1) Voir (1) la page 147.

(2) $C_4H_5O \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3$

(3) $C_4H_5O \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$

(4) $C_4H_5O \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$

(5) $C_4H_5O \cdot CH = C - CO$
 \diagdown
 C_8H_{14}

(6) Stobbe et Haertel, *Ann.*, 370 (1909), 99.

TABLE 4.

	Position de la bande	Epaisseur minimum de la solution à 1/10000 N où l'absorption paraît
Benzalcamphre ⁽¹⁾	$\lambda = 290 \mu\mu$	18 mm.
Furfuralcamphre	314	8
Phénylbuténone ⁽²⁾	285	7.6
Furylbuténone	314	6

On peut y voir nettement que le noyau furanique est, comme Stobbe et Haertel l'ont remarqué en se bornant dans les régions visibles,⁽³⁾ plus bathochrome et plus hyperchrome que le noyau benzénique, même dans la région ultraviolette.

Note Experimentale.

Les cétones furyliques que nous avons étudiées ont été préparées dans notre laboratoire,⁽⁴⁾ et elles sont distillées à nouveau avant emploi.

Furylbuténone : p. é. 110–114° sous

10 mm. On pèse exactement 0.001 molécule-gramme, dissout dans de l'alcool dit "alcool absolu Merck" en faisant en 100 c.c. Ainsi on a la solution alcoolique à 1/100 N. Pour obtenir la solution à 1/10000 N on étend 1 c.c. de cette solution à 100 c.c.

Furylpenténone : p. é. 132–135° sous 20 mm.

Furyldiméthylpenténone : p. é. 145–147° sous 35 mm.

Furfuralcamphre : p. é. 165–180° sous 10 mm. Ce corps est préparé d'après le procédé de Mlle. N. Wolf au moyen de l'amidure de sodium.⁽⁵⁾

Difurylpentadiénone : p. f. 57.5–58.5.⁽⁶⁾

Furylbutanone : p. é. 81° sous 10 mm.

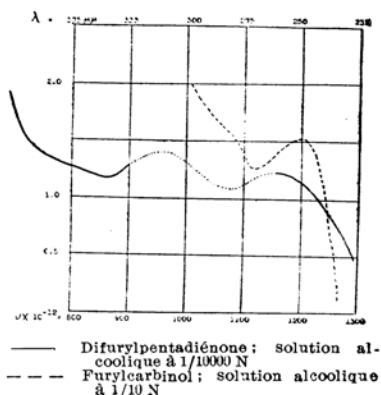


Fig. 4.

- (1) Lowry et Southgate, *J. Chem. Soc.*, 97 (1901), 905. Nous avons calculé ces valeurs, en mettant $1/\lambda = 3450$ et l'épaisseur de la solution à 1/1000 N = 1.8 mm. par interpolation de la courbe donnée par ces auteurs.
- (2) Baly et Schaefer, *J. Chem. Soc.*, 93 (1908), 1813. En basant de la courbe donnée, nous avons obtenu $\lambda = 235 \mu\mu$ et l'épaisseur minimum de la couche de la solution = 7.6 mm.
- (3) Stobbe et Haertel, loc. cit.
- (4) I. Kasiwagi, loc. cit.
- (5) Mlle. N. Wolf, *Ann chim.*, (9), 20 (1923), 32.
- (6) Erdmann, *Ber.*, 35 (1902), 1855.

Furylpentanone : p. é. 88° sous 10 mm.

Furfurylcamphre : p. é. 165° sous 10 mm.⁽¹⁾

Furylméthanol : p. é. 73.5° sous 15 mm. Préparé d'après le procédé de Erdmann.⁽²⁾

Le spectrographe en quartz que nous nous sommes servi est du type E 3 d'Adam Hilger, à Londres, et les plaques photographiques sont l'anti screen, Wellington et Ward.

Comme source lumineuse nous avons employé l'arc entre électrodes en fer.⁽³⁾

Pour construire les graphiques ci-joints on porte en abscisses les fréquences (ν) multipliées par 10^{-12} et en ordonnées les épaisseurs en mm. des couches des solutions en échelle logarithmique. En employant ν au lieu de $1/\lambda$, on a la relation suivante entre ces quantités :

$$\nu = 3 \times 10^{17} / \lambda$$

où 3×10^{17} est la vitesse de la lumière.⁽⁴⁾

Haute école polytechnique de Yokohama.

(1) Mlle. N. Wolf, *Ann. chim.*, (9), **20** (1923), 32.

(2) Erdmann, *Ber.*, **35** (1902), 1855.

(3) Nous tenons à remercier bien vivement à M. Y. Shibata, professeur de l'Université de Tokyo, qui a eu l'obligeance de nous fournir des électrodes.

(4) V. Henri, "Etudes de Photochimie," 1919.