

ÉTUDES DE DÉRIVÉS DU FURFURAL.

III. SUR LA TEINTE EN PASSAGE DES CÉTONES FURYLIQUES.

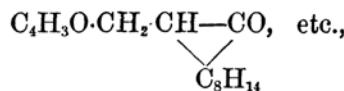
Par Itizo KASIWAGI.

Reçu le 21 août 1926. Publié le 28 octobre 1926.

On a déjà observé que les solutions des cétones furyliques se colorent sous l'action des alcalis caustiques du rouge clair au rouge brunâtre.⁽¹⁾ Ce sont les cétones furyliques avec les chaînes latérales *saturées* comme

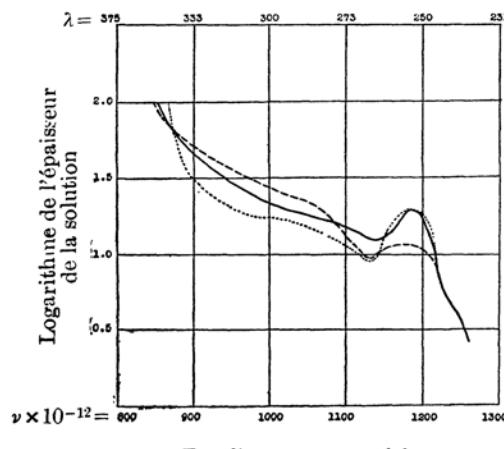
furylbutanone	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,
furylpentanone	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$,
disuryloctadione.	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\text{CH}\text{CH}_2\text{CO}\text{CH}_3$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\text{CH}\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,

(1) I. Kasiwagi, ce journal, 1 (1926), 145.



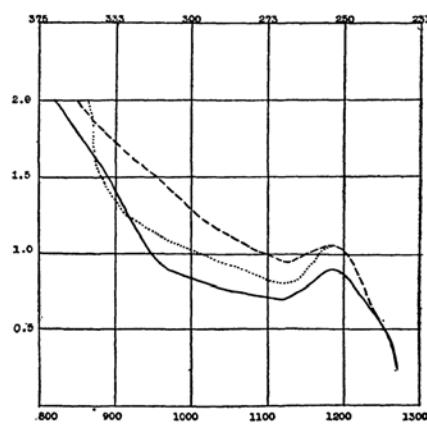
qui présentent ce phénomène.

Pour étudier cette coloration, nous avons pris tout d'abord les photographies de spectres d'absorptions. Dans ce but on a distillé les cétones mentionnées, on a préparé les solutions alcooliques à 1/100 N ajoutées avec l'éthylate de sodium en quantité équivalente, et il en a été résulté des solutions tout à fait incolores. Nous avons pensé que les solutions étaient trop étendues. Puis, en comparant les courbes de spectres d'absorptions des cétones seules avec celles des cétones en présence de l'alcali, on a trouvé qui les unes et les autres sont presque identiques (Fig. 1 et 2), c'est-à-dire que les cétones semblent ne subir aucune réaction en présence de l'alcali.



— Furylbutanone antérieurement distillée; solution alcoolique à 1/100 N en présence de l'éthylate de sodium en quantité équivalente.
 - - - Furylbutanone à la même condition, mais fraîchement distillée.
 Furylbutanone seule, en solution alcoolique à 1/100 N.

Fig. 1.



— Furylpentanone antérieurement distillée; solution alcoolique à 1/100 N en présence de l'éthylate de sodium en quantité équivalente.
 - - - Furylpentanone à la même condition, mais fraîchement distillée.
 Furylpentanone seule, en solution alcoolique à 1/100 N.

Fig. 2.

Lorsque nous avons préparé le furylecamphre, nous avons essayé si ce corps donne la même coloration avec l'alcali, et nous avons trouvé qu'il ne la donne pas *au moins* aux yeux. Les autres produits des cétones en solutions alcooliques se colorent en rouge en présence de l'alcali, comme les alcalis

caustiques, les carbonates d'alcalis, l'ammoniaque, l'éthylate de sodium, etc. Les solutions rouges passent à leur tour au jaune après quelques heures.

Les résultats expérimentaux nous ont permis de tirer la conclusion que la coloration est attribuable à l'existence de composés inconnus formés soit par condensation soit par polymérisation des cétones, ayant absorbé les rayons ultraviolets, car il semble que cette formation des composés marche avec une certaine vitesse, et les cétones étudiées possèdent sans exception les bands d'absorptions dans cette région.⁽¹⁾

La tendance de se polymériser ou s'assodier du furfural et de ses dérivés a fait l'objet de nombreuses études. Getman a étudié l'association du furfural par voie cryoscopique, et il a constaté l'existence des molécules plus ou moins associées.⁽²⁾ Toutes ces activités chimiques sont, de l'avis de ce savant américain,⁽³⁾ dues à l'absorption des rayons dans la région ultraviolette, et naturellement le noyau furanique joue le rôle principal.

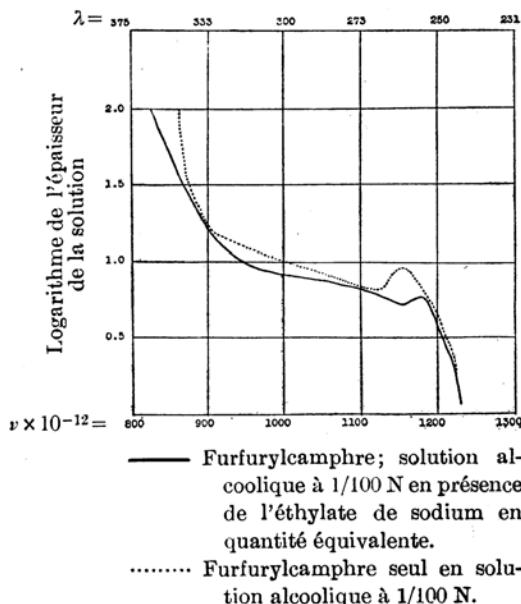


Fig. 3.

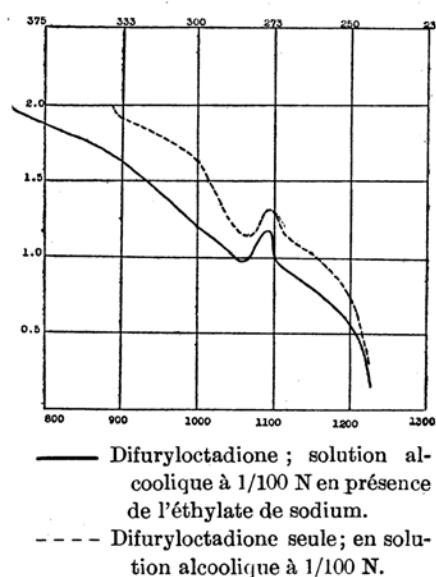


Fig. 4.

Partie expérimentale.

1^{er} essai : Les solutions alcooliques des cétones citées ci-dessus donnent sans exception la coloration rouge avec l'alcali, au bout d'un certain temps, un jour environ, après la purification, soit par distillation soit par cristallisation.

(1) I. Kasiwagi, *ibid.*, 1 (1926), 147.

(2) Getman, *J. Phys. Chem.*, 29 (1925), 395.

(3) Getman, *ibid.*, 28 (1924), 397.

Au contraire les solutions ne donnent pas la coloration, quand on dissout les cétones tout de suite après la purification.

2^{ème} essai : Les cétones, ainsi que les résidus de distillation de ces corps, se colorent en solutions alcooliques avec les alcalis. Les salutions rougies passent au jaune clair après une dizaine d'heures.

3^{ème} essai : Les solutions alcooliques sans couleur se teignent en brun ou rouge brunâtre après plusieurs heures, tandis que les solutions aqueuses ou suspensions dans l'eau (également incolores quand les cétones sont fraîchement distillées) ne se colorent pas. Seulement après une demidouzaine de jours celles-ci colorent faiblement en jaune, bien que la solubilité soit apparemment beaucoup moindre en eau qu'en alcool.

4^{ème} essai : Les solutions rouges passent au jaune claire, quand on les chauffe. Les solutions rougies par l'ammoniaque jaunissent pareillement par l'addition de l'acide, et elles ne rougissent jamais, étant rendues alcalines par l'ammoniaque et, au contraire, elles passent au jaune plus foncé. Ces réactions—les changements de couleurs—semblent irréversibles.

5^{ème} essai : *Études spectrographiques*. Sur le dispositif spectrographique voir le deuxième mémoire.⁽¹⁾

On voit plus ou moins la proportionnalité des déplacements des courbes d'absorptions avec la durée de la distillation des corps étudiés jusqu'à la dissolution. Les courbes d'absorptions de la difuryloctadione en sont un bon exemple, car elles sont presque identiques sauf que l'une de la solution en prèsense de l'alcali indique l'absorption plus profonde vers le spectre visible. Cette dione que nous nous sommes servie fond à 119.5–120°.

Ces observations spectrographiques coincident très bien avec les essais cités, et tous ces résultats expérimentaux nous permettent de conclure la formation des composés intermédiaires qui donnent cette coloration caractéristique avec l'alcali, et aussi que ces composés sont assez labiles.

Haute école polytechnique de Yokohama.

(1) I. Kasiwagi, loc. cit.