

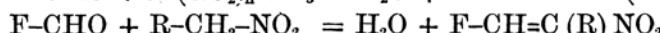
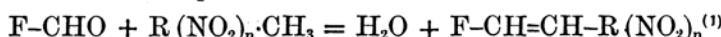
ETUDES DE DÉRIVÉS DU FURFURAL.
IV. DES DÉRIVÉS NITRÉS DE LA SÉRIE DU FURYLÉTHYLÈNE.

Par Itizo KASIWAGI.

Reçu le 8, mars 1927. Publié le 28, avril 1927.

Nous avons réussi à préparer des dérivés nitrés de la série du furyl-éthylène à partir du furfural d'une part et de l'autre de dérivés nitrés avec des atomes d'hydrogène rendus mobiles par l'introduction des groupes nitrés dans leurs molécules.

Les catalyseurs que l'on a employés pour cette nitration indirecte sont des bases de nature variable, agissant comme déshydratants. On peut exprimer les réactions par les formules suivantes :



En résumant, on donnera ci-dessous les résultats expérimentaux avec les principaux catalyseurs :

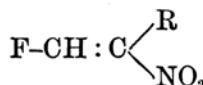
TABLE 1.

Substances soumises à la condensation avec le furfural	Catalyseurs	Dissolvant ou milieu où la réaction a eu lieu
Dinitro-2.4-toluène	Pipéridine	Sans dissolvant
Trinitro-2.4.6-toluène	Pipéridine	Sans dissolvant
Nitrométhane	Alcali caustique	Milieu aqueux
Nitrétane	Alcali caustique	Milieu aqueux
Phényl-nitrométhane	Méthylamine naissante	Sans dissolvant

Par conséquent on obtient les produits de condensation dans deux types : savoir des dérivés du furyl-polynitrophényl-éthylène



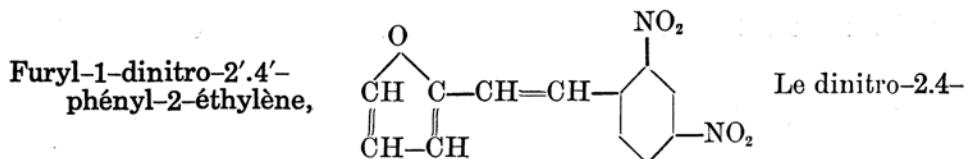
et dérivés du furyl-nitréthylène



Ceux-ci possèdent une propriété singulière : leurs solutions alcooliques de couleur jaune assez intense, perdent leur couleur avec de l'alcali caustique, et elles la regagnent avec de l'acide minéral. Cette réaction est général pour le furylnitréthylène, le furylnitropropylène, le furyl-phényl-nitréthylène, etc.

(1) F- indique le groupe furylique monovalent C_4H_3O .

Partie Experimentale.

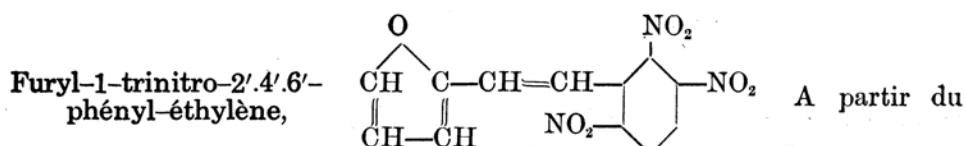


phényléthylène, dérivé phényle correspondant, fut préparé la première fois par J. Thiele et R. Escales⁽¹⁾ à partir de la benzaldéhyde et le dinitrotoluène au moyen de la pipéridine, et ainsi ils montrèrent la mobilité des atomes d'hydrogène du groupe méthylé du toluène dinitré. D'après leur méthode le furfural est soumis à réagir sur le dinitro-2.4-toluène et sur le trinitro-2.4.6-toluène sous la catalyse de la pipéridine, en donnant le furyl-dinitrophényl-éthylène et le furyl-trinitrophényl-éthylène.

Voici le mode opératoire : on met dans un flacon le furfural et le toluène dinitré en proportion équimoléculaire, et on chauffe soigneusement jusqu'à 130°. Quand les deux corps fondent et se dissolvent l'un dans l'autre, on ajoute quelques gouttes de pipéridine. Après plusieurs heures de chauffage, on met de l'alcool pour dissoudre le produit de réaction. A froid une masse cristallisée se dépose, que l'on décolore avec du noir animal. (Communément on peut abréger l'opération en ajoutant le noir animal et l'alcool à la fois).

Cette substance est cristallisée en aiguilles orangées, fondant à 135-135.5°, et soluble dans l'alcool chaud.

Analyse. Trouvé, N=10.5, 11.1. Calc. pour $C_{12}H_8O_6N_2$, N=10.9%.
Le rendement atteint à 67 pour 100.



furfural et du trinitro-2.4.6-toluène⁽²⁾ on obtient ce corps par la même opération que le corps dinitré. Aiguilles rouges, fusible à 123-124°. Au cours de notre travail, M. Pastak a préparé ce corps, en condensant les deux substances dissoutes dans la pyridine avec de la pipéridine comme catalyseur.⁽³⁾

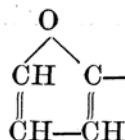
Il est à noter que je n'ai pas réussi à obtenir le furyl-dinitro-2.6-phényl-éthylène, en travaillant similairement, tandis que la benzaldéhyde donne le stilbène dinitré correspondant.⁽⁴⁾

(1) Thiele et Escales, *Ber.*, 34 (1901), 2842.

(2) C. Haussermann, *Z. angew. Chem.*, 4 (1891), 661.

(3) J. A. Pastak, *Bull. soc. chim.*, [4], 39 (1926), 75.

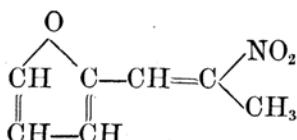
(4) P. Pfeiffer et J. Monath, *Ber.*, 39 (1906), 1305.



Furyl-1-nitro-2-éthylène,

Ce corps a été bien

étudié par de nombreux auteurs,⁽¹⁾ parmi lesquels Thiele et Landers nous ont donné une excellente méthode,⁽²⁾ d'après laquelle nous avons préparé ce dérivé furyl éthylénique.



Furyl-1-nitro-2-propène-1,

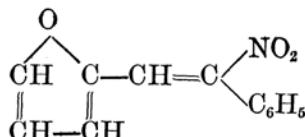
La méthode de

Thiele et Landers⁽²⁾ a été trouvée applicable avec avantage pour obtenir ce nouveau composé à partir du furfural et du nitréthane en milieu alcalin.

On dissout 2.0 gr. de nitréthane dans une solution aqueuse de potasse caustique. En ayant mis de la glace pilée, on ajoute 2.0 gr. de furfural fraîchement distillé, et on agite pendant plusieurs heures à la machine. En acidifiant avec de l'acide étendu, la solution se trouble fortement, et une substance jaune pâle cristallise rapidement. En recristallisant par l'essence de pétrole, on obtient des gros cristaux rhombiques qui fondent à 48-48.5°.

Analyse. Trouvé, N=9.3. Calc. pour $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, N=9.2%

Cette substance est très soluble dans l'alcool, l'essence de pétrole, l'acide acétique, etc. La solution dans l'acide acétique se teint en rouge brunâtre avec de l'aniline, mais la coloration est beaucoup moins intense que celle de la solution correspondante de furfural qui est formée avec de l'aniline en présence d'acide acétique.



Furyl-1-phényl-2-nitro-2-éthylène,

Il semble que le meilleur

catalyseur soit la méthylamine pour condenser le furfural et le phénynitrométhane.

Nous avons préparé ce corps d'après Knoevenagel et Walter.⁽³⁾ Le phénynitrométhane (1.4 gr.), le furfural (1.0 gr.), le chlorure de méthylammonium (0.1 gr.) et un peu de carbonate de sodium sont introduits dans un petit flacon. Abandonnés à froid, on voit dans trois jours se former des cristaux jaunes et séparation d'eau. On met ce mélange dans une glacière.

(1) Priebs, *Ber.*, 18 (1885) 1362; Bouveault et Wahl, *Compt. rend.*, 135 (1902), 41.

(2) Thiele et Landers, *Ann.*, 369 (1909), 303.

(3) Knoevenagel et Walter, *Ber.*, 37 (1904) 4502.

Au bout d'une semaine le mélange se cristallise presque totalement. Après une semaine encore on place les cristaux sur une plaque poreuse. Le poids obtenu est de 2 gr. et son point de fusion est 81.5-84°. Celui du corps cristallisé dans l'alcool est 87-87.5°. Lames minces jaunes.

Analyse. Trouvé, N=6.9. Calc. pour $C_{12}H_9O_3N$, N=6.5%

Cette substance est soluble dans l'alcool chaud. Sa solution alcoolique a une propriété singulière, comme décrite haut. De jaune clair elle devient incolore avec de l'alcali caustique, et elle regagne sa couleur originale avec de l'acide. Cette réaction est générale pour les dérivés nitrés de la chaîne latérale.

Haute Ecole Polytechnique de Yokohama.
