

## ÉTUDES DE DÉRIVÉS DU FURFURAL.

### V. ACTION DES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES CÉTONES FURYLIQUES ET CONSTITUTION DE LA FURYLIDÈNE-MÉTHYLÉTHYLCÉTONE.

Par Itizo KASIWAGI.

Reçu le 10 octobre 1927. Publié le 28 novembre 1927.

Le but de ce travail est (i) d'étudier l'influence du noyau furanique sur l'activité chimique du groupement carbonyle de quelques cétones furyliques saturées,<sup>(1)</sup> quand elles sont soumises à l'action des composés organomagnésiens, et (ii) d'appliquer le résultat ainsi obtenu pour constater la constitution de la furylidène-méthyléthylcétone.

Quant à l'action des composés organomagnésiens sur les dérivés furaniques, Douris a fait réagir l'halogénure d'éthylmagnésium sur le furfural,<sup>(2)</sup> et il a obtenu le furyl-éthyl-carbinol. Asahina et ses élèves ont préparé des cétones furyliques correspondant à la formule

---

(1) Sur la terminologie voir ce journal, 1 (1926), 147.

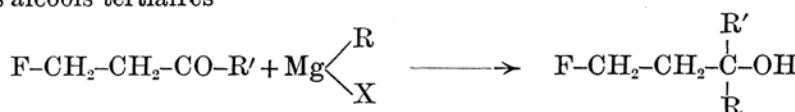
(2) *Compt. rend.*, 157 (1913), 722.

$\text{F}-\text{CO}-\text{R}^{(1)}$ 

à partir de la pyromuconitrile et des composés organomagnésiens.<sup>(2)</sup> Plus tard R. Adams en collaboration avec J. S. Pierce a obtenu le furyl-éthyl-carbinol et le furyl-n-butyl-carbinol par l'action des composés alcoylmagnésiens sur le furfural.<sup>(3)</sup>

D'après ces études, il semble que les composés organomagnésiens réagissent normalement sur les dérivés furaniques, comme le furfural et la pyromuconitrile - c'est à dire que le noyau a peu d'influence sur le groupement carbonyle, et que celui-ci retient sa fonction vis-à-vis des composés organomagnésiens.

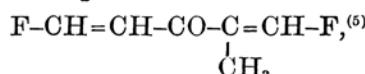
De notre expérience nous avons pu tirer la même conclusion : les furyl-éthyl-alcoyl-cétones et ses dérivés donnent avec les composés organomagnésiens les alcools tertiaires



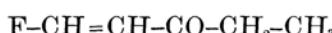
Le rendement a été toujours satisfaisant. Dans ce mémoire les cétones non-saturées du type  $\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$  sont exclues, car le groupement carbonyle voisin d'une double liaison réagit différemment que celui des cétones saturées, et nous reviendrons ailleurs sur ce sujet.

La tendance à se déshydrater des alcools ainsi obtenus croît avec les poids moléculaires, et elle est considérable chez les alcools ayant une chaîne ramifiée en position  $\alpha$  du group hydroxylé. Nous y reviendrons plus loin.

En ce qui concerne la constitution de la furylidène-méthyléthylcétone que nous avons obtenue en condensant le furfural avec la méthyléthylcétone sous l'action de l'alcali caustique<sup>(4)</sup> à côté du dérivé bifurylique



nous avons adopté provisoirement la constitution suivante :



simplement à cause de son analogie avec la benzaldéhyde, qui, d'après Harries et Müller,<sup>(6)</sup> donne avec la méthyléthylcétone en présence de l'alcali caustique la phényl-1-pentène-1-one-3 :

(1) Ce journal, 2 (1927), 110.

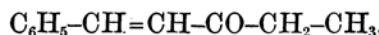
(2) *Arch. Pharm.*, 252 (1914), 341.—*Jour. Pharm. Soc. Japan*, 44 (1919). 357.

(3) *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925), 1100 et 1102.

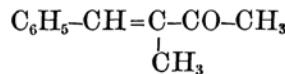
(4) Ce journal 1 (1926), 92.

(5) Recemment nous avons réussi à faire cristalliser ce corps. Ce fait indique que les atomes d'hydrogène des deux côtés du carbouyle de la cétone condensante sont remplaçables.

(6) *Ber.*, 35 (1902), 967.

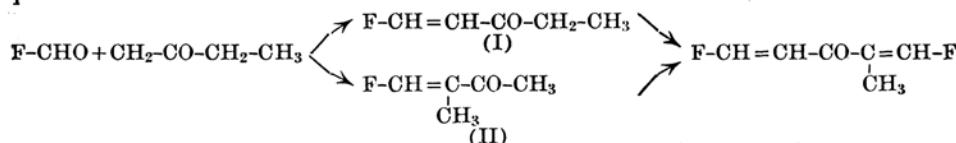


tandis qu'elle forme, au contraire, avec le chlorure d'hydrogène comme catalyseur la phényl-4-méthyl-3-butène-3-one-2 :

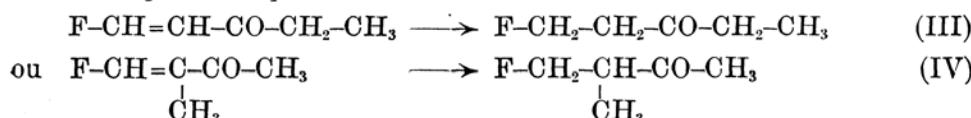


isomère de la première.

Quant au furfural, nous avons préféré l'alcali caustique comme agent de condensation au chlorure d'hydrogène, car celui-ci ouvrirait le noyau furanique.<sup>(1)</sup> L'aldéhyde réagira sur la méthyléthylcétone de deux façons possibles:

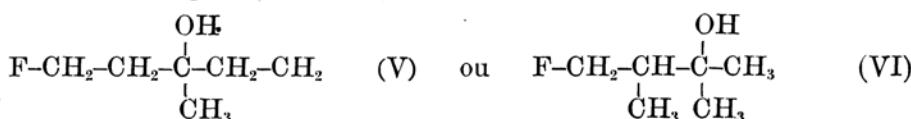


A quelle formule des deux (I) ou (II) correspond la furylidène-méthyléthylcétone que nous avons préparée ? Pour y répondre, voici l'explication de la réaction précédente : étant hydrogénée par l'amalgame de mercure, la furylidène-méthyléthylcétone donne la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone, réaction représentée par une des formules suivante :

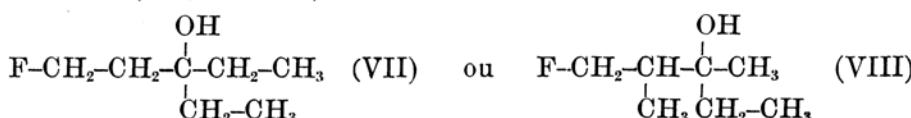


Le dihydrure ainsi obtenu<sup>(2)</sup> doit être l'un ou l'autre (III) ou (IV).

Comme nous l'avons écrit plus haut, ce dihydrure réagit normalement avec les composés organomagnésiens : l'iodure de méthyle donne le dihydrofurylidène-diméthyl-éthylcarbinol, tandis que le bromure d'éthyle le transforme en dihydrofurylidène-méthyl-diéthyl-carbinol. Le premier alcool a une constitution répondant à l'une des deux formules ci-dessous :



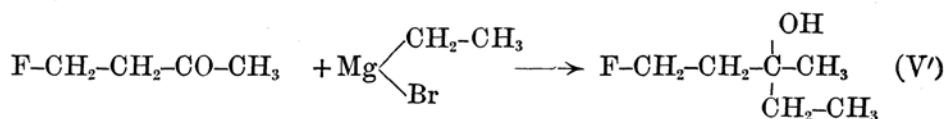
et le second à (VII) ou (VIII) :



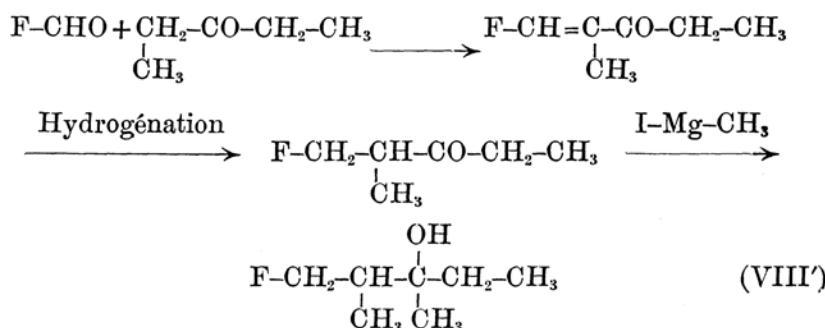
(1) W. Marckwald, *Ber.*, 20 (1887), 2813; E. A. Kehrer et E. Hofacker, *Ann.*, 294 (1897), 163; E. A. Kehrer et P. Igler. *Ber.*, 32 (1899), 1176; Thiele et Landers, *Ann.*, 369 (1909) 300.

(2) Ce journal, 1 (1927), 93.

Cependant on peut préparer l'alcool exactement de la formule (V) à partir de la furylbutanone et du bromure d'éthyle :



De plus on peut obtenir facilement aussi le composé (VIII) similairement que (V'), à partir de la furyl-1-méthyl-2-penténone-3, qui est formée par condensation du furfural avec la diéthylcétone<sup>(1)</sup>:



Pour comparer les composés donnés plus haut, voici le résultat expérimental:

TABLE 1.

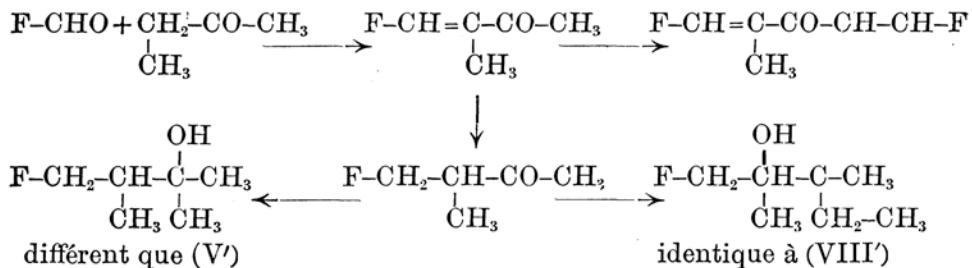
Substance	Points d'ébullition	$d_4^{25}$	$n_D^{26}$	Réfraction moléculaire	
				calc.	trouv.
(V) ou (VI)	82.5° sous 3.5 mm.	0.9923	1.4779	48.42	47.92
(VII) ou (VIII)	90-91.5° sous 3 mm.	0.9892	1.4800	53.03	42.26
(V')	83.5-84.5° sous 2 mm.	0.9926	1.4780	48.42	47.91
(VIII')	93° sous 3.5 mm.	0.9895	1.4800	53.03	52.25

La phényluréthane formée avec l'isocyanate de phényle sur (V) ou (VI) fond à 91–91,5°, et celle de (V') à 84–84,5°, tandis que le mélange des deux fond déjà vers 70°. Cependant les uréthanes de (VII) ou (VIII) et de (VIII') ne se forment pas avec la même facilité que celles de (V) ou (VI) et de (V'), mais les alcools perdent une molécule d'eau, qui donne, avec l'isocyanate de phényle, la diphenylurée symétrique.

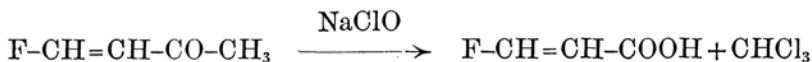
Ainsi on établit que l'alcool obtenu de la dihydrofurylidène-méthyléthylcétoïne avec le bromure d'éthylmagnésium soit le composé (VIII), et non le

(1) Loc. cit.

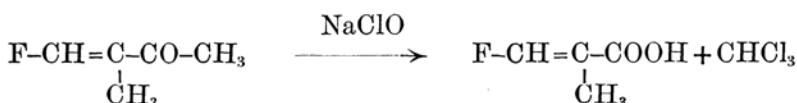
composé (VII). Par consequent, la furylidène-méthyléthylcétone est la méthyl-2-furyl-1-butène-1-one-3 répondant à la formule (II). On peut donner ci-dessous comme résumé le cours des réactions que la furylidène-méthyléthylcétone subit :



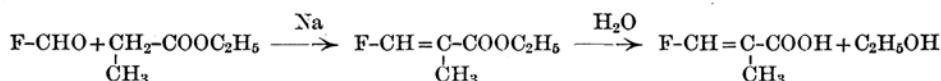
De plus on arriva aux même conclusions, quand on oxyde la furylidène-méthyléthylcétone par l'hypochlorite. C'est la méthode d'après laquelle Ludwig Dichl et Alfred Einhorn préparèrent en 1885 l'acide cinnamylidène-acétique et ses dérivés à partir de la cinnamylidène-acétone et de ses dérivés.<sup>(1)</sup> J'ai trouvé la méthode applicable également à la série furanique, p. e. la furylidène-acétone s'oxyde en furylacrylique et chloroforme :



Les composés aromatiques contenant  $\text{CH}_3$  lié au carbon voisin du groupement acétyle se comportent d'une façon analogue, en donnant les acides  $\alpha$ -méthyles.<sup>(2)</sup> La furylidène-méthyléthylcétone, identique à la furyl-méthylbuténone, donnerait naissance à l'acide méthyl- $\alpha$ -acrylique :



En vérité la réaction semble avoir eu lieu suivant la formule, mais la cétone s'est décomposée plus profondément, et, par conséquent, le rendement en était pauvre. Pour l'identification, nous avons préparé ce même acide en condensant le furfural avec le propionate d'éthyle sous l'action de sodium métallique suivant la méthode donnée par Claisen qui prépara le furylacrylate d'éthyle à partir du furfural et de l'acétate d'éthyle<sup>(3)</sup>:



(1) *Ber.*, 18 (1885), 2325.

(2) R. Stoermer et R. Wehln, *Ber.*, 35 (1902), 3551; K. Iwamoto, ce journal, 2 (1927), 54.

(3) Claisen, *Ber.*, 24 (1891), 143.

Le mélange des deux acides ainsi obtenus fond à la même température que les deux, mais le mélange du premier acid et de l'acide furylacrylique fond beaucoup plus bas.

En résumé, il est remarquable que le furfural se comporte différemment que la benzaldéhyde pour la condensation avec la butanone, et ceci est attribuable aux propriétés différentes des noyaux furanique et benzénique.

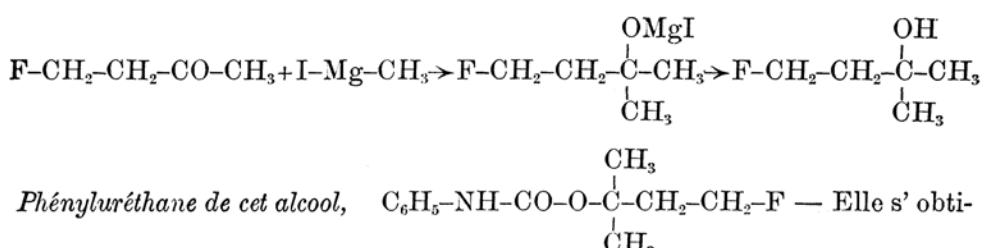
### Partie expérimentale.

**Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la furylbutanene.**—Dans un ballon muni d'un réfrigérant reversible, on introduit 1,5 gr. de magnésium et de l'éther, puis on fait tomber goutte à goutte l'iodure de méthyle. Quand le métal a entièrement disparu, on ajoute peu à peu 6 gr. de furylbutanone dissoute dans de l'éther. On chauffe ensuite à l'ébullition pendant quelques heures, et, après avoir refroidi, on décompose le produit de réaction, en le versant sur une solution glacée de chlorure d'ammoniaque. On lave la solution éthérée avec de l'eau et on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre. En fractionnant sous pression de 12 mm., on a obtenu 5 gr. d'huile incolore, bouillant à 99–102° qui est douée d'une odeur camphrée très agréable. Cette huile bout à 93.5–94° sous 8 mm.

Analyse. Trouvé: C=69.71 H=9.09% Calc. pour  $C_9H_{14}O_2$ :  
C=70.12 H=9.11%

Réfraction moléculaire.  $d_4^{25}=0.9972$ ,  $n_D^{25}=1.4745$  (Abbe).

R. M.: trouvée, 43.44. Calc. pour  $C_9H_{14}O_2$   $\text{F}_2$ , 43.80. Dépression, 0.36. La réaction a donc marché normalement:



Analyse. Trouvé: N=4.9% Calc. pour  $C_{16}H_{19}O_3N$ : N=5.1%  
 $\text{Acétate, } \text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3^{(1)}$ —Une huile d'odeur rance, bouillant à

(1) D'après la méthode de J. Houben (*Ber.*, 39 (1906), 1736).

83–85 sous 3 mm. Rendement pauvre.  $d_4^{25} = 1,0188$   $n_D^{25} = 1,4583$ .

**Action du bromure d'éthylmagnésium sur la furylbutanone.**—La furylbutanone est traitée similairement par le bromure d'éthylmagnésium, et on en a obtenu une huile incolore bouillant à 83.5–84.5° sous 2 mm. Cette huile possède une odeur agréable comme la précédente.

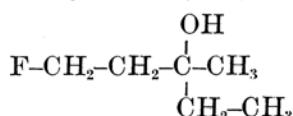
Analyse. Trouvé: C=71.15, H=9.71%. Calc. pour  $C_{10}H_{16}O_2$ :

C=71.43, H=9.42%

Réfraction moléculaire.  $d_4^{25} = 0.9926$ ,  $n_D^{25} = 1.4780$ ,

R. M.: trouvée, 47.91. Calc. pour  $C_{10}H_{16}O_2$  F<sub>2</sub>, 48.42. Dépression 0.51.

Cette substance est donc le furyl-1-méthyl-3-pentanol-3,



que nous avons numéroté (V').

*Phényluréthane*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---NH---CO---O---C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---F}$  — Aiguilles fines blanches,  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$

fusible à 84.5–85°, et cristallisable dans l'alcool.

**Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone.**—Dans un mémoire précédent, j'ai montré la méthode d'obtenir la furylidène-méthyléthylcétone ainsi que son dihydrure.<sup>(1)</sup> A partir de celui-ci nous avons obtenu au moyen de l'iodure de méthylmagnésium un alcool, dihydrafurylidène-diméthyl-éthyl-carbinol, que nous avons numéroté (V) ou (VI). On a 7 gr. de cet alcool de 9 gr. de la cétone.

Analyse. Trouvé: C=71.27, H=9.29%. Calc. pour  $C_{10}H_{16}O_2$ :

C=71.43, H=9.52%.

Réfraction moléculaire.  $d_4^{25} = 0.9923$ ,  $n_D^{25} = 1.4779$ .

R. M.: trouvée, 47.92. Calc. pour  $C_{10}H_{16}O_2$  F<sub>2</sub>, 48.42. Dépression, 0.50.

Cet alcool est une huile incolore douée d'une odeur camphrée agréable. Le point d'ébullition est 82.5° sous 3.5 mm.

*Phényluréthane*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---NH---CO---O---C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---F}$  — Poudre blanche, fusible  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$

à 91–91.5°. Cristallisable dans l'alcool.

**Action du bromure d'éthylmagnésium sur la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone.**—Ayant traité similairement le dihydrure avec le bromure d'éthylmagnésium, nous avons obtenu un alcool, dihydrofurylidène-méthyl-diéthyl-carbinol, qui a été numéroté (VII) ou (VIII). Cet alcool est

(1) Loc. cit.

une huile sans couleur, bouillant à 90–91.5° sur 3 mm. et douée d'une odeur semblable aux précédentes.

Analyse. Trouvé: C=72.47, H=9.83%. Calc. pour  $C_{11}H_{18}O_2$ :  
C=72.53, H=9.89%.

Réfraction moléculaire.  $d_4^{25}=0.9892$ ,  $n_D^{25}=1.4800$ .

R. M.: trouvée, 52.26. Calc. pour  $C_{11}H_{18}O\cdot O' F_2$ , 53.03. Dépression, 0.77.

*Action de l'isocyanate de phényle sur cet alcool*,—Cet alcool ne forme pas l'uréthane avec l'isocyanate de phényle comme ses homologues inférieurs, mais il perd une molécule d'eau, qui forme avec l'isoeyanate de phényle la diphenylurée symétrique. Nous n'avons pas encore réussi à obtenir la phényluréthane, même quand nous avons fait réagir les deux réactifs dans la solution d'éther de pétrole de laquelle s'est déposé la diphenylurée.

**Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la furyl-méthyl-pentanone.**—La furyl-1-méthyl-2-pentanone-3 donne avec l'iodure de méthylmagnésium un alcool, furyl-1-diméthyl-2.3-pentanol-3, désigné par (VIII'). Il est une huile d'odeur très agréable, bouillant à 93° sous pression de 3.5 mm. peu près constamment.

Analyse. Trouvé: C=62.67, H=10.40%. Calc. pour  $C_{11}H_{18}O_2$ :  
C=72.53, H=9.89%.

Réfraction moléculaire.  $d_4^{25}=0.9895$ ,  $n_D^{25}=1.4800$ .

R. M.: trouvée, 52.25. Calc. pour  $C_{11}H_{19}O\cdot O' F_2$ , 53.03. Dépression, 0.78.

*Action de l'isocyanate de phényle sur cet alcool*,—Il ne forme pas l'uréthane avec l'alcool ainsi obtenu ni directement ni en milieu d'éther de pétrole, mais il déshydrate l'alcool, en donnant la diphenylurée symétrique.

**Oxydation de la furyl-buténone par l'hypochlorite de sodium.** On chauffe un mélange de furyl-buténone et d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium formé par le chlorure de chaux et le carbonate de sodium jusqu'au moment où le chloroforme finit de se dégager. La buténone se dissout dans la solution comme l'oxydation se poursuit. Le chauffage dure presque une heure. Ayant été refroidie et filtrée, la solution est acidulée par le gaz  $SO_2$ , en déposant une masse blanche qui fond à 139.5–140°, après avoir été recristallisée dans de l'eau chaude. On a 60 pour 100 du rendement théorique.

Analyse. Trouvé: C=60.87, H=4.28%. Calc. pour  $C_7H_6O_3$ :  
C=60.87, H=4.35%.

Cette substance est donc l'acide furyl-acrylique,  $F-CH=CH-COOH$ .

**Oxydation de la furylidène-méthyléthylcétone par l'hypochlorite de sodium.**—Nous avons montré que la furylbuténone s'oxyde facilement en acide furyl-acrylique par l'hypochlorite de sodium. La furylidène-méthyléthylcétone, son homologue, est donc soumise à l'oxydation à la même façon.

On la chauffe avec une solution d'hypochlorite pendant deux heures, et on a une masse grise, fondant à 86° environ. En décolorant avec du noir animal et en recristallisant dans de l'eau chaude, on a une masse cristalline sans couleur, fusible à 110.5–111°. Rendement très pauvre.

Pour établir la constitution de cette substance, nous avons mesuré les points de fusion de ses mélanges avec les échantillons de constitutions connues.

1° Un mélange avec de l'acide furylacrylique s'est ramoli déjà vers 90° et a fondu complètement à 130°.

2° Un autre avec de l'acide furyl-méthyl- $\alpha$ -acrylique fond à 114–115°.

Ainsi nous avons pu constater que ce produit d'oxydation est identique à l'acide furyl-méthyl- $\alpha$ -acrylique,  $\text{F}-\text{CH}=\text{C}-\text{COOH}$ . L'acide furyl-méthyl-



$\alpha$ -acrylique que nous sommes servis pour constater de la constitution est obtenu à la façon suivante.

**Acide furyl-méthyl- $\alpha$ -arylique**,  $\text{F}-\text{CH}=\text{C}-\text{COOH}$  D'après la méthode de



Claisen,<sup>(1)</sup> pour préparer l'éther-sel d'acide furyl-acrylique par la condensation du furfural avec l'acétate d'éthyle, on met un atome de sodium métallique dans cinq molécules d'éther-sel propionique refroidis dans de l'eau glacée, et on fait tomber goutte à goutte une molécule de furfural. Ayant abandonné pendant la nuit, on décompose le produit de réaction, en ajoutant une molécule d'anhydride acétique. On le lave avec du carbonate de sodium, et avec de l'eau, et on le séche avec du sulfate de sodium. Par rétification on a une huile bouillant à 103–104° sous 4.5 mm.

Analyse. Trouvé: C=66.75, H=6.97%. Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ :

C=66.67, H=5.67%.

Cette substance est donc le furyl-méthyl- $\alpha$ -acrylate d'éthyle,  $\text{F}-\text{CH}=\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$  et possède la propriété optique suivante:



Réfraction moléculaire.  $d_4^{25}=1.0800$ ,  $n_D^{25}=1.5418$ .

R. M.: trouvée, 52.44. Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}'\text{O}'_2\text{F}_3$ , 48.08. Exaltation, 4.36.

L'exaltation considérable est bien concordante avec la constitution de l'éther-sel.

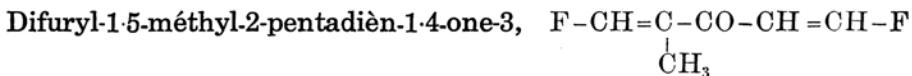
Par saponification avec de la potasse alcoolique, on a l'acide libre, aiguilles blanches fines, et fusible à 115–115.5°. Par recristallisation dans de l'eau chaude, il fond à 116°.

Analyse. Trouvé: C=63.63, H=5.84%. Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ :

C=63.16, H=5.26%.

(1) Loc. cit.

On s'est servi de cet acide pour l'identification pour l'acide, produit d'oxydation de la furylidène-méthyléthylcétone.



En enlevant la furylidène-méthyléthylcétone<sup>(1)</sup> par distillation, on a un résidu visqueux. Jusqu'à ce moment nous n'avons pas pu le cristalliser. Mais par distillation soignée, on sépare complètement si possible la cétone monofurylée que le résidu, en évitant même le signe de décomposition par surchauffage. Le résidu, étant abandonné dans une glacière, va cristalliser, et ensuite on met la masse cristallisée sur une plaque poreuse. On a des prismes jaunes, fusibles à 61°.

Analyse. Trouvé : C = 73.14, H = 5.31%. Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$  :  
C = 73.68, H = 5.26%.

Cette substance est recristallisable dans l'alcool éthylique, et se brunit à la longue.

#### Résumé.

1. Les composés du type  $\text{F}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CO}-\text{R}'$  se comportent normalement, quand ils sont soumis à l'action des composés organomagnésiens, en donnant les alcools tertiaires du type  $\text{F}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}$

2. La furylidène-méthyléthylcétone, produit de condensation du furfural avec la méthyléthylcétone, est trouvée répondre à la formule  $\text{F}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{COCH}_3$ , et non pas à  $\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .

3. Les cétones furyliques non saturées,  $\text{F}-\text{CH}=\text{CR}-\text{CO}-\text{CH}_3$  sont oxydables par l'acide hypochloreux en milieu alcalin en acides furyl-acryliques,  $\text{F}-\text{CH}=\text{CR}-\text{COOH}$ .

4. Le furfural condense avec le propionate d'éthyle en présence de sodium métallique en acide furyl-méthyl- $\alpha$ -acrylique.

5. La difuryl-méthyl-penta-diénone a été isolée du résidu que l'on obtient du produit de condensation du furfural avec la méthyléthylcétone duquel on a enlève la furylidène-méthyléthylcétone.

Haute ecole polytechnique de Yokohama.

---

(1) Loc. cit.