

167. Recherches sur quelques dérivés du furfural; détermination de quelques-unes de leurs constantes physico-chimiques¹⁾

par H. Paillard et R. Szasz.

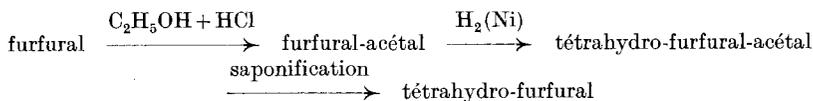
(13 VIII 43)

Le furfural et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses recherches. Etant donné qu'il s'agit maintenant d'un produit industriel²⁾, nous avons pensé que l'étude de ses dérivés hydrogénés, en particulier celle du tétrahydro-furfural, offrait un certain intérêt. A partir de cet aldéhyde, il aurait été possible de préparer diverses substances par les méthodes de condensation usuelles. On sait que de tels produits ont souvent une odeur agréable pouvant retenir l'attention de la technique des parfums.

L'hydrogénation catalytique du furfural ne conduit pas au tétrahydro-furfural, mais donne avec un rendement de 90 % l'alcool tétrahydro-furfurylique. L'industrie³⁾ ayant mis à notre disposition une certaine quantité de ce dernier, nous avons entrepris une série d'essais en vue d'obtenir le tétrahydro-furfural à partir de cet alcool. Les résultats ont été pratiquement négatifs; nous avons complété notre travail par la synthèse de quelques éthers-oxydes dont nous avons déterminé quelques constantes physiques.

I. Essais de préparation du tétrahydro-furfural à partir de l'alcool tétrahydro-furfurylique.

Comme nous l'avons déjà dit, l'hydrogénation catalytique du furfural ne donne pas de tétrahydro-furfural. Pour obtenir cet aldéhyde, il faut bloquer la fonction —CHO comme l'ont fait pour la première fois *H. Scheibler, F. Sotschek et H. Friese*⁴⁾. *H. Adkins* et ses collaborateurs⁵⁾ ont repris l'étude de ce problème et préconisent le procédé suivant:



¹⁾ Le résultat complet de ces recherches fait l'objet de la thèse de *R. Szasz* (thèse Genève, N° 1049, 1943) à laquelle le lecteur voudra bien se reporter pour les détails expérimentaux et la bibliographie complète.

²⁾ Le furfural s'obtient à partir de la balle d'avoine, etc. Il est utilisé à la fabrication de résines artificielles et pour le raffinage des huiles de graissage.

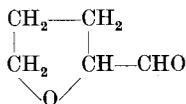
³⁾ Ce produit a été mis à notre disposition à titre gracieux par la maison *L. Gi-vaudan & Co.* à Genève; nous tenons à exprimer ici nos remerciements les plus vifs aux dirigeants de cette firme pour leur très grande amabilité.

⁴⁾ *H. Scheibler, F. Sotschek et H. Friese*, B. **57**, 1443 (1924).

⁵⁾ *H. Adkins* et collab., Am. Soc. **47**, 1368 (1925), **49**, 2517 (1927), **50**, 162 (1928), **53**, 1853 (1931), **54**, 1665 (1932) et **55**, 305 (1933).

dont le rendement final ne dépasse pas 8% par rapport au furfural mis en œuvre.

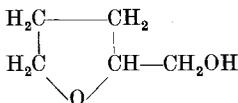
Le tétrahydro-furfural



P. d'éb. $_{740 \text{ mm}}$ 144—145° D_4^{25} 1,1094 n_D^{25} 1,4700 à 1,4708

est un liquide donnant toutes les réactions classiques des aldéhydes et se caractérisant le mieux par sa benzyl-phénylhydrazone fusible à 67°¹⁾. Il est très soluble dans l'eau, ce qui est un obstacle sérieux à son isolement en nature; la meilleure méthode consiste en une distillation fractionnée de sa solution aqueuse sous pression réduite avec une bonne colonne de *Widmer*.

Ayant donc à notre disposition de l'alcool tétrahydro-furfurylique



P. d'éb. $_{8 \text{ mm}}$ 67°; p. d'éb. $_{750 \text{ mm}}$ 177°; D_4^{20} 1,054; n_D^{20} 1,4516

nous avons essayé sur ce produit diverses méthodes pour obtenir le tétrahydro-furfural. Tous ces essais ont donné des résultats pratiquement négatifs; aussi ne les décrivons-nous que brièvement. D'une manière générale, le tétrahydro-furfural éventuel était recherché dans les fractions aqueuses par distillation fractionnée. Si l'une ou l'autre de ces fractions présentait les réactions générales des aldéhydes, elle était soumise à un traitement à la benzyl-phénylhydrazine en vue de caractériser le produit intéressant, mais nous n'avons obtenu dans les meilleurs cas que des traces de benzyl-phénylhydrazone, quantités si minimes que nous avons renoncé à une identification.

Voici une courte énumération des méthodes que nous avons utilisées:

1) *Déshydrogénation catalytique d'après Bouveault*²⁾.

Bien que nous ayons fait varier la température entre 270 et 450° et la durée, nos expériences ont montré que l'alcool tétrahydro-furfurylique résistait remarquablement bien à la déshydrogénation et que l'on n'obtenait ni furfural, ni tétrahydro-furfural dans nos conditions expérimentales.

2) *Oxydation catalytique par l'air*.

Selon *K. W. Rosenmund* et *F. Zetzsche*³⁾; en solution xylénique et en présence de quinoléine, de m-dinitrobenzène et de cuivre finement divisé; résultats négatifs.

3) *Oxydation au moyen de l'oxyde de sélénium*.

D'après *S. Astin*, *A. C. C. Newman* et *H. L. Riley*⁴⁾; il se produit des traces d'aldéhyde et l'on obtient en outre des dérivés de polymérisation indistillables.

4) *Oxydation au moyen du tétroxyde d'azote*.

Selon les données de *J. B. Cohen* et *H. T. Calvert*⁵⁾; cette méthode ne donne aucun résultat avec l'alcool tétrahydro-furfurylique que l'on récupère presque totalement.

¹⁾ *H. Scheibler*, *F. Sotscheck* et *H. Friese*, loc. cit.

²⁾ *L. Bouveault*, *Bl. [4]* **3**, 120 (1907).

³⁾ *K. W. Rosenmund* et *F. Zetzsche*, *B.* **54**, 1092 (1921).

⁴⁾ *S. Astin*, *A. C. C. Newman* et *H. L. Riley*, *Soc.* **1933**, 39.

⁵⁾ *J. B. Cohen* et *H. T. Calvert*, *Soc.* **71**, 1050 (1897).

5) *Oxydation au moyen de l'anhydride chromique en milieu acétique.*

D'après *F. W. Semmler* et *K. Bode*¹⁾; avec notre produit on constate une réduction de l'anhydride chromique et la formation de substances polymérisées non distillables, mais pas trace d'aldéhyde.

6) *Oxydation au moyen du mélange chromique.*

D'après *W. Fossek*²⁾; ici encore résultats négatifs.

7) *Traitement du chlorure de tétrahydro-furfuryle par le nitrate de plomb.*

Nous avons préparé le chlorure de tétrahydro-furfuryle selon les indications de *W. R. Kirner*³⁾ et avons obtenu un produit présentant les constantes:

P. d'éb._{720 mm} 149—150°; D_4^{20} 1,1102; n_D^{20} 1,4560

qui concordent avec les données de *Kirner*. Nous avons soumis cette substance à l'action du nitrate de plomb selon *Ch. Lauth* et *E. Grimaux*⁴⁾ et dans des conditions variées, mais le chlorure de tétrahydro-furfuryle est resté inaltéré.

8) *Saponification du chlorure de tétrahydro-furfurylène.*

Nous avons obtenu ce chlorure par halogénéation directe du chlorure de tétrahydro-furfuryle suivi d'un fractionnement. La saponification avec l'eau et le carbonate de calcium⁵⁾ aboutit à une abondante formation de «résines». On peut en conclure vraisemblablement que la réaction prévue se passe normalement, mais que dans les conditions d'expérience l'aldéhyde donne naissance immédiatement à des produits de condensation.

9) *Oxydation au moyen de l'ozone.*

Nous avons fait trois essais dont nous ne décrivons qu'un seul. On dissout 4,1 gr. d'alcool tétrahydro-furfurylique dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone et l'on soumet cette solution refroidie aux environs de +5° à l'action d'un courant d'oxygène ozoné à 3% pendant 2 heures. Ensuite on distille le dissolvant et recherche l'aldéhyde dans le résidu. Nous avons constaté la présence de traces d'aldéhyde donnant une réaction positive avec la benzyl-phénylhydrazine.

10) *Oxydation électrolytique.*

Oxydation anodique en solution d'acide sulfurique avec diaphragme et électrodes de platine. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau et détermine l'aldéhyde dans le distillat. Ici aussi formation de traces d'aldéhyde.

II. *Préparation de quelques éthers-oxydes de l'alcool tétrahydro-furfurylique.*

En 1930, *W. R. Kirner*³⁾ prépare les éthers-oxydes suivants de l'alcool tétrahydro-furfurylique: méthylique, éthylique, n-propylique, n-butylique, isoamylique, n-hexylique, allylique et benzylique. Il obtient ces corps en faisant réagir de la potasse caustique sur un mélange d'alcool tétrahydro-furfurylique et d'un excès d'halogénure d'alcoyle. Nous avons employé le procédé classique: action d'un halogénure d'alcoyle sur le tétrahydro-furfurylate de sodium, le dissolvant étant soit de l'alcool tétrahydro-furfurylique en excès, soit le benzène.

¹⁾ *F. W. Semmler* et *K. Bode*, B. **40**, 1125 (1907).

²⁾ *W. Fossek*, M. **2**, 614 (1881).

³⁾ *W. R. Kirner*, Am. Soc. **52**, 4251 (1930).

⁴⁾ *Ch. Lauth* et *E. Grimaux*, Bl. [2] **7**, 105 (1867).

⁵⁾ *Gattermann*, Die Praxis des org. Chemikers, 23. Aufl., p. 201.

Nous avons aussi fait quelques essais en traitant le bromure de tétrahydro-furfuryle par un alcoolate.

1) *Ether isobutyl-tétrahydro-furfurylique.*

Préparation du bromure d'isobutyle selon les indications de *M. F. Taboury*¹⁾. Dans un ballon de 200 cm³ pourvu d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à robinet, on dissout 30 gr. d'alcool tétrahydro-furfurylique dans 75 cm³ de benzène anhydre. On ajoute 6 gr. de sodium et lorsque ce métal a disparu, on coule goutte à goutte en agitant 45 gr. de bromure d'isobutyle, soit une quantité équimoléculaire. On chauffe à reflux 2 h. et centrifuge le bromure de sodium après refroidissement. On chasse le benzène et fractionne sous 8 mm.; l'éther-oxyde passe entre 65 et 67°. Pour le débarrasser de l'alcool tétrahydro-furfurylique qu'il pourrait encore contenir et dont le point d'ébullition est sensiblement le même, nous avons traité cet éther par le chlorure de calcium anhydre pulvérisé. Nous avons lavé le précipité au benzène, centrifugé et procédé à un nouveau fractionnement. L'éther-oxyde de tétrahydro-furfuryle et d'isobutyle est un liquide incolore d'odeur agréable. Rendement: 75%.

C ₉ H ₁₈ O ₂ 2)	Calculé C 68,98	H 11,39%
	Trouvé „ 68,52	„ 11,10%

2) *Ether n-amyl-tétrahydro-furfurylique.*

Bromure de n-amyle provenant de chez *Kahlbaum*; nous avons effectué la condensation dans des conditions analogues à celles de l'essai précédent. Durée de chauffage: 6 h. On reprend par l'eau, sèche la solution benzénique sur du sulfate de sodium anhydre et fractionne sous 12 mm. après avoir chassé le dissolvant. Point d'ébullition de l'éther-oxyde: 89—91°. Rendement: 67%.

C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Calculé C 69,76	H 11,63%
	Trouvé „ 70,28	„ 11,85%

3) *Ether n-heptyl-tétrahydro-furfurylique.*

Bromure de n-heptyle préparé selon les indications des *Synthèses organiques*³⁾. Condensation faite comme dans le cas précédent. Point d'ébullition de l'éther-oxyde sous 12 mm.: 122—124°. Rendement: 60%.

C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Calculé C 72,00	H 12,00%
	Trouvé „ 72,45	„ 12,35%

4) *Ether n-octyle-tétrahydro-furfurylique.*

Obtenu le bromure de n-octyle d'après les *Synthèses organiques*³⁾. Synthèse comme précédemment. Point d'ébullition de l'éther-oxyde sous 12 mm.: 139—142°. Rendement: 70%.

C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Calculé C 72,89	H 12,15%
	Trouvé „ 73,28	„ 12,14%

5. *Ether phényl-n-propyl-tétrahydro-furfurylique.*

Nous avons préparé le bromure de phényl-n-propyle à partir de l'alcool correspondant⁴⁾ selon les données de *H. Rupe* et *J. Bürgin*⁵⁾. Le bromure obtenu avec un rendement de 81% distillait entre 108 et 110° sous 11 mm.

1) *M. F. Taboury*, Bl. [4] 9, 125 (1911).

2) Les analyses ont été faites au Laboratoire de microchimie de l'Université. Nous tenons à remercier le Directeur de ce Laboratoire, M. le Prof. *P. Wenger*, pour sa grande obligeance.

3) *Synthèses organiques*, Masson, Paris, 1935, p. 183.

4) Cet alcool nous a été remis par la maison *L. Givaudan & Co.*

5) *H. Rupe* et *J. Bürgin*, B. 43, 178 (1910).

Condensation selon la même méthode que précédemment. L'éther-oxyde passe entre 165 et 167° sous 12 mm. Rendement: 86%.

$C_{14}H_{20}O_2$	Calculé C	76,25	H	9,09%
	Trouvé „	76,86	„	9,32%

6) *Ether cinnamyl-tétrahydro-furfurylique.*

Préparation du bromure de cinnamyle selon *H. Rupe* et *J. Bürgin*¹⁾. Point d'ébullition sous 10 mm.: 129—131°. Recristallisation dans l'alcool; p. d. f.: 30°. Rendement: 69%.

Condensation dans les mêmes conditions que pour l'essai n° 1. Fractionnement sous 13 mm.; point d'ébullition: 182—183°. Rendement: 90%.

$C_{14}H_{18}O_2$	Calculé C	77,06	H	8,71%
	Trouvé „	77,50	„	8,70%

7) *Essais de synthèse de quelques autres éthers-oxydes.*

Nous avons encore essayé de synthétiser quelques autres éthers-oxydes. Des circonstances indépendantes de notre volonté nous ont empêché de poursuivre ces recherches. Les résultats que nous avons obtenus sont négatifs, aussi nous nous bornerons à consigner ici quelques observations faites au cours de ces expériences. C'est ainsi qu'en faisant réagir le bromure d'isopropyle sur l'alcool tétrahydro-furfurylique sodé, il ne se produit pas d'éther-oxyde mais presque quantitativement du propylène. L'action du bromure de tétrahydro-furfuryle sur l'isopropylate de sodium donne des « résines » provenant de la polymérisation probable d'un dérivé non saturé, l'époxy-1,4-pentène-4. *W. R. Kirner*²⁾ a fait des constatations analogues lors de ses recherches.

III. *Détermination des constantes physiques des éthers-oxydes.*

Nous avons déterminé sur les éthers-oxydes que nous avons préparés les constantes suivantes: densité, indice de réfraction et tension superficielle. Les densités ont été prises par la méthode du flacon, les indices de réfraction mesurés à l'aide du réfractomètre d'*Abbe* et les tensions superficielles établies par le procédé de l'ascension dans des tubes capillaires selon les indications de *Ph.-A. Guye* et *Th. Renard*³⁾. Toutes ces mesures ont été faites à température sensiblement constante, soit 23°. Les données recueillies nous ont permis de calculer les réfractions moléculaires et les parachors. Nous avons déterminé aussi les constantes diélectriques, mais par suite d'un trouble dans le fonctionnement de l'appareil, les chiffres que nous donnons doivent être considérés comme approximatifs.

Sans pouvoir tirer de conclusions précises, on voit que les éthers isobutyliques et cinnamiques se comportent d'une façon anormale, tandis que les autres dérivés donnent les valeurs attendues. *W. R. Kirner*²⁾ a constaté que les éthers-oxydes qu'il avait préparés présentaient une légère exaltation; ceci ne semble pas être le cas avec la plupart des produits de notre série.

¹⁾ *H. Rupe* et *J. Bürgin*, *B.* **43**, 173 (1910).

²⁾ *W. R. Kirner*, loc. cit.

³⁾ *Ph.-A. Guye* et *Th. Renard*, *J. Chim. phys.* **5**, 92 (1907).

Voici un tableau résumant nos mesures et calculs :

Ethers	Densités	Indices de réfraction	Réfr. mol. calculée	Réfr. mol. observée	Tension superficielle	Parachor calculé	Parachor observé	Constante diélectrique
isobutylique . . .	0,9822	1,4369	44,8	42,2	28,68	399,5	372	10,6
n-amylique . . .	0,8976	1,4293	49,4	49,4	25,91	438,5	432	4,3
n-heptylique . . .	0,8995	1,4386	58,6	58,3	27,64	518,5	510	4,3
n-octylique . . .	0,8882	1,4401	63,3	63,4	28,21	555,5	554	3,9
phényl-propylique	1,0073	1,5043	64,4	64,6	35,04	533,4	532	4,5
cinnamique . . .	1,0342	1,5328	63,9	65,4	35,03	522,4	485	4,8

RÉSUMÉ

Nous avons essayé d'obtenir le tétrahydro-furfural par déshydrogénation, oxydation directe ou indirecte de l'alcool tétrahydro-furfurylique. Les résultats ont été pratiquement négatifs.

D'autre part, nous avons synthétisé quelques nouveaux éthers-oxydes dérivés de cet alcool; nous avons déterminé leurs constantes physicochimiques, soit densité, indice de réfraction et tension superficielle et nous avons calculé les réfractions moléculaires et les parachors pour pouvoir comparer les valeurs résultants de l'observation à celles données par la théorie. L'odeur de ces éthers-oxydes est agréable, mais pas suffisamment originale pour présenter un grand intérêt pour l'industrie des parfums.

Laboratoire de chimie théorique, technique et d'électrochimie¹⁾
de l'Université de Genève, juillet 1943.

168. Dépôts magnéto-électrolytiques compacts

par Alb. Perrier, C. Mermod et E. Besse-Walter.

(18 VIII 43)

Dans le cadre général de recherches sur la réalisation par contraintes extérieures de textures particulières de métaux micro-cristallins²⁾, l'un de nous a prévu entre autres que des dépôts électrolytiques formés sous action simultanée de champs magnétiques intenses constitueraient probablement des milieux à anisotropies

¹⁾ Nous tenons à remercier vivement ici M. le Prof. *E. Briner*, directeur de ces laboratoires, pour son bienveillant intérêt.

²⁾ *Alb. Perrier*, Lignes générales d'une théorie de la magnétostriction, *Helv. phys. acta* **4**, 213 (1931). — *A. P.*, Sur l'interprétation mécanique des phénomènes coercitifs, liaisons avec l'aimantation spontanée, application à divers phénomènes, *Helv. phys. acta* **5**, 223 (1932).