

ACETALS MACROCYCLIQUES.  
1,3,6 TRIOXOCANE et 1.3 DIOXEPANE

*PIERRE A. LAURENT et PIERRE TARTE*

*Institut Supérieur Technique de Lisbonne, Laboratoire de Chimie organique  
et Université de Liège, Laboratoire de Chimie générale*

6

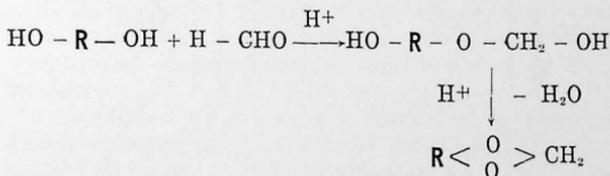
Separata da  
Revista Portuguesa de Química  
N.º 1 - vol. II - Julho de 1959

Le chlorure mercurique donne avec certains hétérocycles des composés d'addition définis (dioxane 1,4 et dioxane 1,3).

Avec d'autres, tout se passe comme si il y avait absorption de l'hétérocycle sans apparition de composés définis (dioxolanne, résultats non publiés).

Continuant nos études et profitant de l'expérience acquise dans la préparation des formals cycliques [1] nous avons été amenés à étudier la préparation des dioxepane 1,3 et trioxocane 1,3,6. En cours de travail nous nous sommes aperçus que ces composés avaient déjà été préparés antérieurement. Cela nous a permis de comparer les résultats. De nombreuses divergences nous ont permis de préciser certains résultats et d'en ajouter de nouveaux.

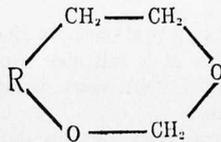
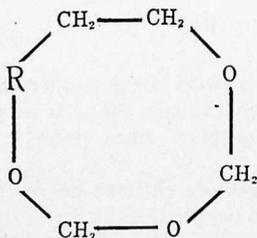
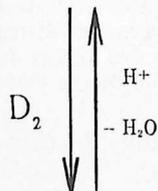
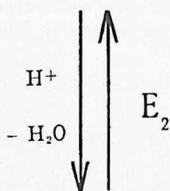
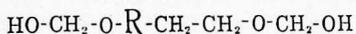
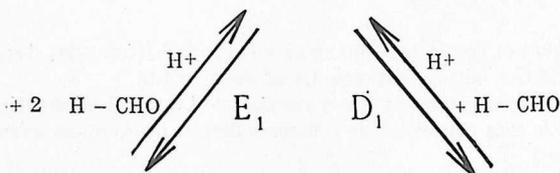
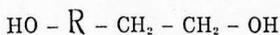
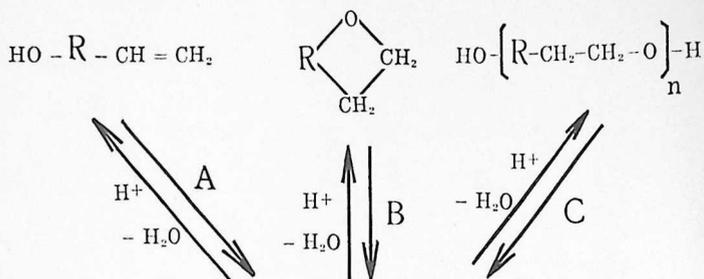
Du point de vue théorique la cyclisation se fait en deux temps



Mais en pratiques les choses se passent d'une manière bien plus compliquée et de fait nous avons toujours toute une série de réactions concurrentes dont nous indiquons quelques unes dans le schéma ci-dessous.

L'importance relative de la vitesse de chacune de ces réactions varie beaucoup avec les glycols mis en oeuvre.

Ainsi avec les glycols employés, les réactions du type E ne semblent pratiquement pas se produire à la pression ordinaires et les condi-



tions expérimentales adoptées et ne s'observent guère que sous pression [2].

Les réactions du type A ne semblent se produire que dans le cas du propane diol 1,3 (formation d'alcool allylique — résultats non publiés), et nous ne l'avons pas observé par le butane diol 1,4 quoique ce soit un terme intermédiaire dans la fabrication du buténol et du butadiène. Par contre, nous avons observé la formation d'alcools éthyléniques avec les  $\omega$  diols 1,5 et 1,6.

De fait ici les seules réactions en concurrence sont celles du type B, C et D. En principe on peut diminuer l'importance de C en utilisant le principe de dilution de Ruggli Ziegler [3], et celle de E en diminuant la proportion de formaldéhyde.

#### Méthodes employées

Des quantités équimoléculaires de glycol et de paraformaldéhyde (calculé en monomère) sont mélangées et additionnées de 10 % (en poids du glycol) d'acide phosphorique sirupeux. Le tout est chauffé préalablement à 110-120° température à laquelle le mélange devient homogène (solution S).

*Méthode I.* — Chauffage de S dans un ballon à distiller et distillation.

*Méthode II.* — La solution S est préchauffée et tombe dans une certaine quantité de glycol porté à ébullition et distillation avec colonne.

Dans chacune des méthodes, on observe vers la fin de l'opération une auto-accélération de la réaction, toutes choses égales par ailleurs. Le distillat se colore en brun, la réaction devient très rapide et l'arrêt du chauffage ne permet pas toujours d'enrayer le départ explosif de la fin de la réaction. Il convient par suite de faire les manipulations dans un ballon relativement grand, et de le munir d'un système de réfrigération assez efficace et capable d'absorber un débit assez important.

Ce fait est dû en partie à l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique dans le ballon lors de la distillation, il est important de ne pas faire l'opération avec des quantités trop grandes. L'expérience a montré que 300 cm<sup>3</sup> de solution S est un maximum.

Ce phénomène ne se produit pas quand on remplace l'acide phosphorique par l'acide o-toluène sulfonique. Mais alors la réaction se fait beaucoup plus difficilement.

#### *Trioxocane 1.3.6 (TOOC)*

La solution S est obtenue à partir de diéthylène glycol (DEG) et de paraformaldéhyde.

1) *Ballon à distiller simple.*

La figure 1 donne les températures de distillation ( $t$  courbe b), celle du liquide dans le ballon ( $\theta$  courbe a) la différence des tempé-

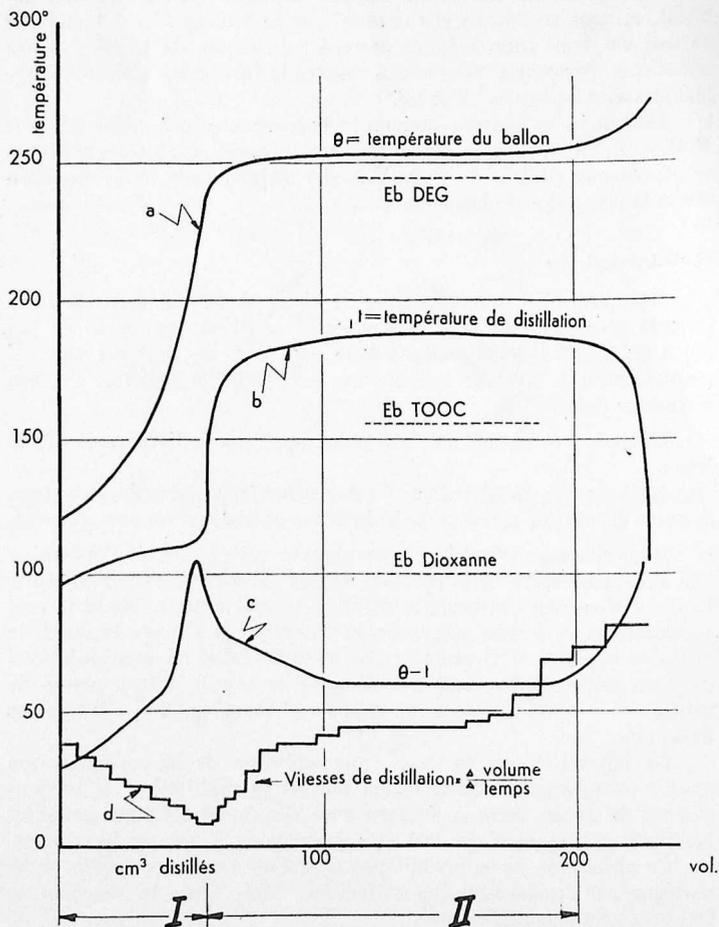


FIG. 1

ratures (c) et enfin la courbe d donne les vitesses de distillation en fonction du volume distillé pour un volume initial de 280 cm<sup>3</sup> de solution S.

Les extremum des courbes c et d comme d'ailleurs les particularités des courbes a et b permettent de diviser le graphique en deux régions.

(I) qui correspond à la formation de dioxanne seul sans formation notable de TOOC.

(II) qui se passe à haute température correspond en plus à la formation de TOOC. Les grandes différences qui existent entre la température du ballon et celle de distillation indiquent l'existence d'une réaction. (pour l'isolement du TOOC voir plus loin).

Les résultats indiqués ci-dessus nous ont suggéré une autre méthode qui tend à supprimer le temps de préchauffage qui correspond à la région I tout en permettant d'appliquer le principe de dilution de Ruggli Ziegler, non respecté dans la première technique.

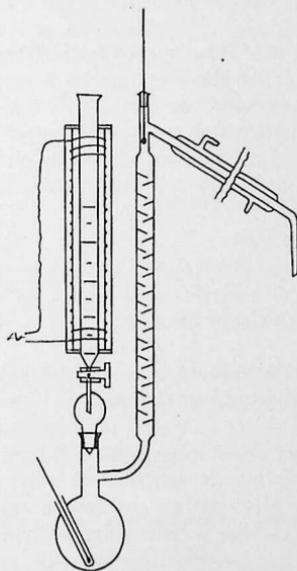


FIG. 2

2) *Appareil avec colonne (fig. 2)*

La solution S préchauffée vers  $100^{\circ}$  tombe goutte à goutte dans  $100 \text{ cm}^3$  de DEG à l'ébullition et les produits de la réaction sont distillés dans la colonne.

Il est très probable qu'il est possible d'arriver à un état «stationnaire» toutes choses égales d'ailleurs, l'addition de la solution S se

faisant à la même vitesse que la distillation des produits formés. Mais des difficultés techniques rendent une addition uniforme de S difficile. Par ailleurs l'accumulation de l'acide dans le ballon fait peu à peu varier les conditions de la réaction.

L'amélioration des résultats (voir plus loin) n'a pas été aussi substantielle que nous pouvions l'attendre. Ce fait joint à la faible différence qui s'observe dans les techniques 1 et 2 ainsi que la proportion relativement faible de polymère linéaire qui se forme dans 1 où le principe de dilution n'est pas respecté laissent supposer que l'hémiformal initial formé ne se trouve pas sous la forme linéaire allongée mais sous une forme qui favorise la cyclisation. De fait, le principe de dilution n'est pas applicable sans restriction car toutes les réactions sont réversibles en présence d'acide. L'étude de cet aspect du problème n'a pas été approfondie au cours du travail.

Les propriétés physiques immédiates du TOOC sont rassemblées dans le tableau 1.

Les réactions en concurrence sont ici la formation de dioxane et de TOOC. Le distillat est dans sa totalité homogène (des démixions peuvent se produire en cours de distillation mais le total est homogène). On traite le distillat par de la soude caustique ce qui précipite ou polymérise le formol entraîné et relargue la phase organique.

Une distillation ultérieure faite avec une colonne fait apparaître plusieurs paliers

86° azéotrope eau-dioxanne

100° dioxanne

154° TOOC

245° DEG (pour la méthode 2)

Le rendement relativement peu satisfaisant mis à part, nous n'avons eu aucune difficulté particulière à isoler ou à conserver le TOOC formé.

Il est évident pour l'opération 2 que l'on perd une partie de DEG qui réapparaît sous forme de dioxanne et sous sa forme initiale en queue de distillation. C'est ce fait qui nous a amenés à remplacer ce diluant par un hydrocarbure à haut point d'ébullition ne prenant pas part à la réaction.

En remplaçant le DEG de dilution par des fractions de pétrole ou de gazoil on diminue le rendement. L'effet du solvant est ici très net. De plus, les séparations du TOOC des hydrocarbures sont fastidieuses.

Il n'est pas sans intérêt de signaler qu'avec du gazoil comme diluant il se forme des mousses très difficiles à éviter.

Ces rendements relativement faibles ne sont pas la conséquence d'une faible tendance à la cyclisation. Ils sont diminués par les réactions du type C et B qui paraissent avoir des vitesses comparables à D.

De plus il est certain que ce rendement est abaissé par des pertes en formol entraîné lors de la distillation.

*Rendements en TOOC*

Techniques	Diluant	$\rho$
1	—	< 20 %
2	DEG	35 — 40 %
2	pétrole ou gazoil	25 — 35 %

*Dioxepane 1.3 (DEP)*

La solution S est préparée à partir de paraformaldéhyde et de butanediol 1,4.

Les réactions en concurrence sont du type B donnant du tétrahydrofuranne et D donnant du dioxepane.

Les méthodes employées ont été 1) et 2). Le distillat obtenu se sépare en deux phases.

On complète la séparation par un relargage un traitement à la soude comme pour le TOOC. La distillation présente ici deux zones

64° — 66° azeotrope eau-tetrahydrofuranne et tetrahydrofuranne  
117° DEP

Il est intéressant de remarquer qu'il se forme toujours des mousses lors de cette distillation ou de redistillations du D E P. ce qui fait penser que le DEP a des propriétés tensio-actives. Des mesures sont en cours.

Les propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau I.

Les rendements sont tout à fait satisfaisants mais ils sont toujours affectés par une perte de formol pratiquement inévitable et qui produit parfois des dépôts gênants pour la distillation dans les réfrigérants.

*Comparaison avec les autres résultats.*

*Rendements en D E P*

Techniques	Diluant	$\rho$
1	—	40 — 60 %
2	Butane diol 1.4	70 — 75 %

a) DEP la comparaison avec les résultats de Hill et Carothers [6] est très satisfaisante.

b) TOOC un brevet USA [4] cité par Astle et coll. [5] indique une première préparation du TOOC, le produit obtenu bouillant entre 180° et 240°, soit un intervalle de 60°. Astle, tout en admettant que le produit n'est pas pur, le prépare avec des résines échangeuses d'ions pour trouver un produit qui passe sur 5° (150°-155°) à la pression normale et sur 10° sous vide.

Les rendements obtenus par les auteurs américains paraissent très favorables. S'ils sont recalculables pour certains autres hétérocycles il ne nous a pas été possible de retrouver par le calcul leurs chiffres à partir de leurs données expérimentales pourtant bien précises.

D'autre part, nous n'avons pas retrouvé les difficultés qu'ils mentionnent par suite de l'hygroscopicité du TOOC:

10 g de produit exposé à l'air libre accusent une augmentation de poids à peine sensible pendant les deux premières heures, l'indice passant de 1,4430 à 1,4410. Puis le poids diminue régulièrement (10 % en 100 h.) l'indice restant constant. Dans les mêmes conditions l'augmentation de poids du DEG était de 20 %. Il est possible que le produit de Astle ait contenu une proportion notable de DEG, ce qui expliquerait l'hygroscopicité.

Astle signale aussi la polymérisation spontanée du TOOC. Nous n'avons pas retrouvé ce phénomène: nous avons pu conserver du TOOC pendant plus de six mois sans altération décelable.

#### Partie expérimentale

##### *Dioxepane 1,3* (exp. 58,135)

50 cm<sup>3</sup> de butane diol 1,4 sont additionnés de 10 cm<sup>3</sup> d'eau et portés à l'ébullition dans le ballon (appareil fig. 2); quand l'eau a distillé en chauffant la colone, on ajoute en 60 minutes, 216 gr. de solution S préchauffé à 100° (151 g de butane diol, 51 g de formol, 15 g de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>). La t° du ballon est maintenue à 200-210°, la t° de distillation se maintient vers 90-100° et la distillation dure dans ces conditions 100 minutes. Le distillat est divisé arbitrairement en deux fractions.

a) 200 cm<sup>3</sup>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{phase supérieure } 178 \text{ cm}^3 \\ \text{phase inférieure } 72 \text{ cm}^3 \end{array} \right\}$  traités par NaCl à chaud  
 donnent 178 cm<sup>3</sup>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{phase supérieure } 116 \text{ cm}^3 \text{ (} n_D^{20} = 1,425 \text{)} \\ \text{phase inférieure } 62 \text{ cm}^3 \text{ (} n = 1,381 \text{)} \end{array} \right\}$

b) 140 cm<sup>3</sup> homogène traités par NaCl

donnent 126 cm<sup>3</sup>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{phase supérieure } 106 \text{ cm}^3 \text{ (n = 1,413)} \\ \text{phase inférieure } 20 \text{ cm}^3 \text{ (n = 1,381)} \end{array} \right.$

La somme des phases inférieures ne donne plus de relargage par Na OH. La somme des phases supérieures (test positif au réactif de Tollens) est traitée avec Na OH à froid, puis à chaud. Le liquide surnageant (200 cm<sup>3</sup>) est filtré et distillé avec une colonne Vigreux de 30 cm. Un premier palier apparaît vers 65° (60 g.) et un second à 117° donne 120g. de DEP.

Lors de la redistillation de ce DEP il se produit toujours des mousses qui ne sont pas gênantes si on opère dans un ballon relativement grand (500 cm<sup>3</sup> pour 200 cm<sup>3</sup> à distiller). Il n'y a pas de fraction de queue.

*Trioxocane 1,3,6* (exp. 58,114)

100 cm<sup>3</sup> de DEG sont additionnés de 25 cm<sup>3</sup> d'eau et portés à l'ébullition dans le ballon (appareil fig. 2). Quand toute l'eau a distillé en chauffant la colonne on ajoute 210 cm<sup>3</sup> de solution S préalablement chauffée vers 100° (145 g. DEG, 41 g. de formol et 15 g. de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>). La température du ballon est maintenue à 250-260° et la température de distillation se maintient vers 100-110°. La distillation totale dure deux heures. Vers la fin il y a un départ explosif si on n'arrête pas le chauffage à temps. On recueille ainsi 290 cm<sup>3</sup> de distillat brut homogène.

La redistillation avec une colonne de Vigreux de 30 cm donne:

- a) 15 g. passant de 50 à 80°;
- b) 158 g. de 80 à 110°;
- c) 20 g. passant de 110 à 170° enfin;
- d) 50 g. de TOOC passant à 66°/30 mm. b) et c) sont mélangés et traités par Na Cl ce qui donne 82 cm<sup>3</sup> de phase organique, qui distillés donnent:
- e) 20 g. de TOOC donnant un test positif au réactif de Tollens. d) et e) sont réunis et traités par NaOH à froid puis à température modérée. Une nouvelle distillation donne 65 g. de TOOC.

*Remerciements.*

Le présent travail a pu être effectué grâce à un subside au titre matériel accordé par la Fondation Calouste Goulbekian au Laboratoire

de chimie organique de l'I. S. T. Nous sommes heureux d'exprimer ici notre gratitude.

Nous tenons également à remercier la Société Naphatachimie Orcore — Lisbonne pour la fourniture gratuite de diéthylène glycol et la BASF pour la fourniture à titre gracieux de butane diol.

TABLEAU I  
 Propriétés physiques des DEP et TOOC

	DIOXEPANE		TRIOXOCANE	
	Nos résultats	Autres auteurs	Nos résultats	Autres auteurs
T	- 75° a - 80°	—	- 38° a - 39°	—
Eb	117°	112° - 117° (6)	66°/29mm	150°-155° (5) 160°-240° (4) 60°-70°/21mm (5)
d	$d^{20}_4 = 0,997$	$d^{20}_4 = 1,0022$ (6)	$d^{18} = 1,121$	—
n	$n^{19}_D = 1,4300$	$n^{20}_D = 1,4310$ (6)	$n^{18}_D = 1,4422$	—
$\left[ \frac{dn}{dt} \right]_{10}^{60}$	0,00046	—	0,00043	—
miscibilité à l'eau	≈ 0	—	totale	—
azeotrope avec l'eau	—	—	Eb ≈ 100° % en poids { Eau 69.8 Tooc 30.2	—
hygroscopicité	—	—	≈ 0	grande (5)
p	75 %	—	35 - 40 %	81 % (5)

## R É S U M É

Préparation du trioxocane et du dioxepane par action du para-formaldehyde sur le diethylene glycol et le butane diol 1,4 en présence d'acide phosphorique. Les rendements sont bons pour le dioxepane et mediocres pour le trioxocane. Quelques propriétés physiques sont données.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. A. Laurent et Elvira Arsenio — *Bull. Soc. Chim.*, 618 (1958).  
P. A. Laurent et P. Tarte — *Bull. Soc. Chim.*, 1374 (1958).  
P. A. Laurent, P. Tarte et Bruno Rodrigues — *Bull. Soc. Chim.*, 946 (1959).
- [2] W. F. Gresham et C. D. Bell — *Du Pont de Nemours USP* 2475, 610 (1949).
- [3] P. Rugli Liebigs — *Annalen*, 392, 92 (1912); 399, 174 (1913); 412, 1 (1917).
- [4] *Du Pont de Nemours USP*, 2350 350 (1949).
- [5] M. A. Astle, J. A. Zaslowsky et P. G. Lafatis — *Ind. Eng. Chem.*, 46, 787, (1954).
- [6] J. W. Hill et W. H. Carothers — *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 925 (1935).