

N° 146. — Préparation du trioxocanne-1,3,6 (note de laboratoire),

par Pierre A. LAURENT et Pierre TARTE. (*)

*(Instituto de Investigação Industrial et Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Liège.)
(Manuscrit reçu le 2.3.60.)*

Le trioxocanne-1,3,6 a été préparé à notre connaissance par deux méthodes, reposant chacune sur l'action du paraformaldéhyde sur le diéthylène glycol en présence d'ions hydrogène.

1° Dans une première technique les ions H^+ sont apportés par des résines échangeuses d'ions. L'eau formée est éliminée par distillation azéotrope avec un liquide d'entraînement tel que le benzène (1).

2° Nous avons publié (2) une technique simple (chauffage d'un mélange équimoléculaire de diéthylène glycol et de paraformaldéhyde avec 10 % d'acide phosphorique). Malheureusement le rendement ne dépasse pas 40 %.

Continuant nos recherches, nous avons amélioré la technique et obtenu un rendement de 85 %. Cette amélioration repose sur les observations et constatations suivantes :

a) Que les faibles rendements étaient dus à un départ considérable du formol dans la première partie de la distillation (qui était faite sous la pression atmosphérique);

b) Si on distille une solution de formaldéhyde sous vide le distillat est moins riche en formol que si on opère à la pression atmosphérique (3). Cela permet donc de diminuer la perte à la pression atmosphérique signalée plus haut.

Les résultats des dosages de formol dans le distillat, (il n'apparaît pas utile de donner ici les chiffres obtenus) ont confirmé les hypothèses faites ci-dessus en a) et b).

c) Le trioxocanne forme avec l'eau un mélange azéotrope riche en eau (2) et est par suite rapidement éliminé.

Voici le mode opératoire :

Une molécule de diéthylène glycol est additionnée de 1,2 molécule de paraformaldéhyde (calculé en monomère) et de 10 % (en poids de glycol) d'acide phosphorique à 85 %.

On opère sous le vide à la trompe à eau (20-25 mm) dans un appareil ordinaire muni d'une petite colonne et d'un bon réfrigérant. A 100° le mélange initial devient homogène et il y a départ d'une partie du formol qui se dépose sur les parois du réfrigérant. Des mousses abondantes se forment et disparaissent peu à peu quand la température s'élève.

Quand la température du ballon atteint 150-160° la distillation commence et la température de la tête de la colonne se maintient entre 50 et 60°.

*) Associé du Fonds National Belge de la recherche Scientifique.

Le distillat est constitué surtout par du trioxocanne avec un peu de formol dissous, de l'eau et du dioxanne.

On traite le distillat par de la soude, ce qui polymérise le formol entraîné tout en provoquant un relargage. (Le relargage par du carbonate de potassium n'est pas satisfaisant.)

Une distillation finale à la pression ordinaire ou sous vide donne le trioxocanne avec un rendement de 85 % (par rapport au diéthylène glycol).

Des essais ont été faits, pour étudier le rendement en fonction de la concentration en acide.

Un optimum assez large apparaît aux environs de 10 % d'acide.

Avec 20 % le rendement diminue.

Avec 2 % l'opération est très longue.

Nous avons signalé en (2) que nous n'avions eu aucune difficulté à conserver le trioxocanne alors qu'on avait mentionné (1) la facilité de sa polymérisation en un liquide très visqueux. Des expériences systématiques nous ont permis de déceler que l'acidité du verre avait un rôle majeur. Selon la nature du verre on observe qu'il y a ou qu'il n'y a pas de polymérisation. Nous n'avons pas pu déterminer les constitutions des verres. Cependant ce sont les flacons colorés qui ont donné le plus de cas de polymérisation.

Une simple redistillation sous vide permet d'ailleurs une récupération presque quantitative du produit.

Dans tous les cas cependant, il suffit de conserver le trioxocanne sur du sodium pour éviter toute polymérisation.

Nous sommes heureux de remercier la Fondation Calouste Gulbenkian pour une subvention au titre matériel du Laboratoire de Chimie Organique de l'I.S.T.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) M. A. ASTLE, J. A. ZASLOWSKY et P. G. LAFATIS, *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46, 787.

(2) P. A. LAURENT et P. TARTE, *Revista Portuguesa de Quimica* 1959, II, 17-28.

(3) F. WALKER, *Formaldéhyde*, 1953, Rheinolds, New-York, Chap. VI, p. 603.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal: N° 3.434, 2^e trimestre 1960.
Masson et C^o éditeur, Paris.
