

**N° 181. — Préparation et propriétés du dioxothiocanne-1,3,6,**

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

(*Instituto Nacional de Investigação Industrial, Lisboa et Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Liège.*)

(*Manuscrit reçu le 15.3.60.*)

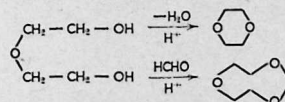
Le dioxothiocanne-1,3,6 est préparé par action du paraformaldéhyde sur le thio-diéthylène-glycol en présence d'acide phosphorique. Le rendement (16 %) est relativement faible par suite de réactions parasites conduisant à l'oxathiane (11 %) et au dithiane (16 %). Quelques propriétés physiques sont indiquées pour le produit et pour ses mélanges avec le dithiane. Une étude sommaire des cristaux est faite.

Continuant nos recherches sur les acétals cycliques à plus de 6 chaînons nous avons essayé de préparer le 1,3,6-dioxothiocanne (DOTC), en profitant de l'expérience acquise pour les autres acétals cycliques (1, 2).

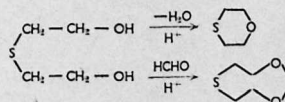
Nous nous sommes dans ce travail heurté à des difficultés inattendues et tout s'est révélé bien plus compliqué que pour le trioxocanne-1,3,6, pour le travail expérimental comme pour l'interprétation des résultats.

Dans la préparation du trioxocanne on avait princi-

palement à faire à deux réactions concurrentes



et on devait ainsi s'attendre par analogie à

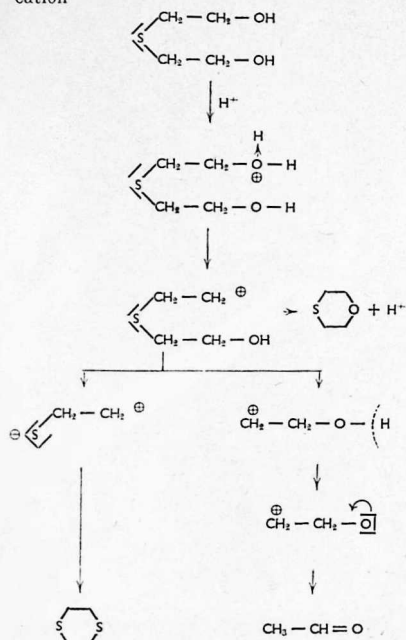


pour le DOTC

(\*) Associé du Fond National de la Recherche Scientifique.

Or on constate en plus de la formation de produits non condensables (parmi lesquels nous avons pu caractériser l'éthylène et l'acétaldéhyde) et surtout de dithiane-1,4.

L'interprétation de ces résultats apparaît comme assez complexe et le schéma ci-dessous est une tentative d'explication



Par un mécanisme analogue on peut interpréter la formation d'acétaldéhyde et de dioxanne lors de la préparation du trioxocane et de la formation d'acétaldéhyde par action des acides sur les polyoxyéthylènes.

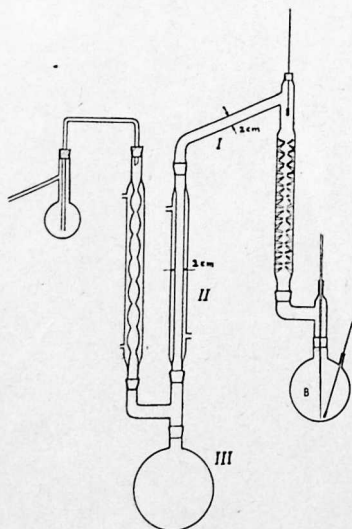


Fig. 1.

Propriétés immédiates du DOTC.

1° Eb<sub>n</sub> = 202°; Eb<sub>20</sub> = 90°; F = 16,8-17° Pur, il cristallise en gros cristaux transparents hyalins présentant un aspect tabulaire à section presque carrée. Les caractéristiques de symétrie sont données par la figure 2. Examiné au microscope polarisant on observe entre nicols croisés que l'extinction est symétrique. La différence entre l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire est très grande. Ils présentent par suite une forte réfringence bi-axiale. Ils appartiennent probablement au système orthorhombique (\*).

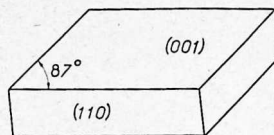


Fig. 2.

La différence entre les points d'ébullition du DOTC et du trioxocane (202° — 154° = 48°) est du même ordre de grandeur que celle de l'oxathiane et du dioxanne-1,4 (147° — 100° = 46°). S % = 24 (théor. = 23,9); P. mol (benzène) = 134; (théor. = 134).

2° Mélange dithiane DOTC:

a) Azéotropes (ou entrainement) à

90°/20 mm (% dithiane 10,5 % à 20°).

b) Eutectique (F = 11°) à 7 % en poids de dithiane dans le DOTC.

c) Solubilité à 20° = 10,5 g de dithiane dans 89,5 de DOTC (voir fig. 3).

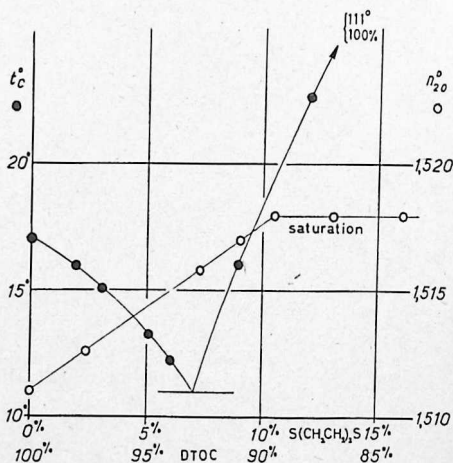


Fig. 3.

d) Le dithiane est insoluble dans un mélange eau-alcool méthylique dans lequel de DOTC est soluble.

(\*) Nous tenons à remercier M. l'ingénieur Luis SALDANHA pour son concours à cette partie du travail.

$3^{\circ} n_D^{18} = 1,513$ ;  $d^{18} = 1,181$ ; R. Mol calculée (Vogel) = 34,4; R. Mol expérimentale = 34,1; dépression 0,3.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Après de longs tâtonnements et des mises au point successives nous nous sommes arrêtés à la technique ci-dessous :

1 molécule de thiodiéthylèneglycol (122 g) est additionnée de 1,1 molécule de paraformaldéhyde (33 g) calculé en monomère et de 2 g d'acide phosphorique à 85 %. Après un préchauffage à 110° pour homogénéiser. Le mélange hétérogène refroidi est placé dans le ballon (voir fig. 3) et on fait le vide dans l'appareil. Des mousses très abondantes se produisent mais dès que la température du ballon atteint 70 à 80° elles disparaissent sans doute par suite, entr' autres causes, d'une diminution de la viscosité du milieu. En continuant à chauffer, il se forme en (I) et en (II) des dépôts blancs gélatineux accompagnés d'une baisse notable de pression dans l'appareil (on peut observer deux intervalles distincts de chute de pression) en même temps que se dépose beaucoup de paraformaldéhyde. Ces dépôts vers la fin de la réaction jaunissent. Avec une colonne de 60 cm la différence entre la température du liquide du ballon et de la température de distillation est d'environ 100°. Sous 40 mm de mercure un palier se manifeste pour environ 200° dans le ballon et 100° à la tête de la colonne.

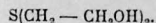
Le distillat recueilli en (III) (dans un mélange glace-sel) est hétérogène et composé de DOTC, de dithiane, d'oxathiane et d'eau. Une partie importante de dithiane se trouve condensée en (II) et (I) et peut être récupérée dans de l'acétone ou de l'alcool. On décante le mélange hétérogène (III) et on distille la phase organique sous vide. Il passe d'abord de l'oxathiane, puis un mélange dithiane, DOTC très gênant car le dithiane se condense dans le réfrigérant qu'il faut souvent déboucher et on recueille de fait au début une solution saturée de dithiane dans le DOTC. La concentration en dithiane diminue peu à peu pour passer en fin de distillation en dessous de la saturation de dithiane dans DOTC.




Ces difficultés de purification nous ont incité à faire des essais de cristallisation fractionnée. L'existence de l'euctectique riche en DOTC et son voisinage avec la composition de la saturation de la solution du dithiane dans le DOTC rend la purification encore plus longue par cette voie.

Finalement nous sommes arrivés à éliminer la totalité du dithiane par la technique suivante.

100 g de DOTC saturé de dithiane sont additionnées de 120 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique puis de 85 cm<sup>3</sup> d'eau. Le dithiane précipite. Après élimination de l'alcool de la phase liquide par distillation on décante la phase inférieure et on sèche (CaCl<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub>Ca) et on distille sous vide. On peut récupérer un peu de DOTC en extrayant la phase aqueuse avec de l'éther.

Les rendements sont résumés ci-dessous pour 1 mole



				Soufre total
Théorique .....	134	104	60	32
Pratique .....	21,5	11	7	12
% .....	16 %	11 %	24 %	38 %

Pour le dithiane on a tenu compte du produit qui se condense sur les réfrigérants.

Les résidus polymères de la distillation sont de 69 g et par suite les pertes en produits non condensables sont de plus de 70 g.

Un essai de condensation fractionnée avec trappes à -20, -40, -60° n'a pas permis de tout récupérer et l'opération a été faite dans ces conditions expérimentales insuffisantes par suite du manque de matériel adéquat. Il n'a pas été poursuivi. Pourtant il a été possible de caractériser le formol, de l'acétaldéhyde, l'éthylène et probablement de l'éthane.

L'étude de ces produits non condensables ainsi que des résidus sera reprise dès que possible.

## Remerciements.

Nous sommes heureux de remercier la Fondation Calouste Gulbekian pour une aide qui a rendu ce travail possible ainsi que la maison Union Carbide (Ahlers Lindley) pour la fourniture du thiodiéthylèneglycol.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Pierre A. LAURENT, Pierre TARTE et BRUNO RODRIGUES, *Bull.*, 1959, p. 946.
- (2) Pierre A. LAURENT et Pierre TARTE, *Revista Portuguesa de Quimica*, II, 17-28.
- (3) Pierre A. LAURENT et Pierre TARTE, *Bull.*, sous presse.

---

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*.  
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3.434, 2<sup>e</sup> trimestre 1960.  
Masson et C<sup>ie</sup>, éditeurs, Paris.

---