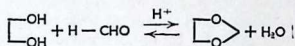


**N° 177. — Remarques sur la préparation du dioxolanne et du dioxanne 1,3 (note de laboratoire),**  
 par Pierre A. LAURENT, Pierre TARTE et Bruno RODRIGUES.

(Institut Supérieur Technique de Lisbonne Laboratoire de Chimie Organique.  
 Université de Liège. Laboratoire de Chimie Générale.)  
 (Manuscrit reçu le 15.12.58.)

La préparation au laboratoire du dioxolanne se fait à partir de la réaction suivante :







l'action du formaldéhyde sur l'oxyde d'éthylène étant techniquement plus difficile à réaliser (1).

Avec la technique utilisée il ne passe pratiquement pas de glycol. Le tableau ci-contre résume les résultats. On peut en tirer les conclusions suivantes :

1) Il y a, avec une charge de catalyseur donnée, une diminution dans une suite d'opérations successives.

Il s'agit certainement ici plus d'un effet de lessivage de l'acide par le glycol ou les polymères qui s'écoulent par le bas plutôt que d'une « usure » du catalyseur.

TABLEAU I

Essai	Catalyseur (*)	Température °C	Poids en grammes de mélange mis en œuvre	Poids de  recueilli	1 mol  pour 1 mol  = 100 %	% H. CHO dans le  avant traitement à NaOH
1	I .....	305	93	55	74	—
2	II .....	{ 250	116	70	82	—
3			582	389	83	0,9
4			584	346	74	2,8
5	III .....	{ 220	350	188	67	1,8
6			350	185	63	2,4
7			350	175	62	2,2
8	IV .....	{ 220	350	236	84	1,8
			185	350	208	74

(\*) Le catalyseur est toujours le même, pierre ponce imbibé d'acide phosphorique, des chiffres II, III, IV sont relatifs à des charges renouvelées.

Différents auteurs ont préparé des formals non cycliques. VERLEY (2) utilise une solution de formol dans l'eau. TRILLAT et CAMBIER (3), partent de paraformaldéhyde. Plus récemment RAMBAUD et BESSERE (4) ont perfectionné la méthode.

Ayant à préparer des quantités relativement grandes de dioxolane nous avons essayé différentes techniques réalisables avec les ressources du laboratoire.

Cependant l'extension des recettes connues pour les formals non cycliques n'a pas donné les résultats escomptés pour les formals cycliques et nous avons ainsi été amenés à étudier, en passant, différentes techniques, en fractionnant la quantité totale à fabriquer en différents essais.

**A. — Méthodes à alimentation en continu.**

Un mélange équimoléculaire de glycol et de paraformaldéhyde (calculé en formol) préalablement rendu homogène par chauffage tombe goutte à goutte dans un four électrique vertical garni d'un catalyseur constitué par des pierres ponces ayant séjourné 24 h dans de l'acide phosphorique.

Le four est chauffé à la température voulue et il distille un mélange de dioxolanne, d'eau avec un peu de formol.

2) Il existe un optimum de température vers 250°. Nous n'avons pas poussé ces essais plus loin ni étudié le perfectionnement des détails techniques des opérations car les rendements ne nous sont pas apparus assez élevés.

Il devait être possible pour des cyclisations pentagonales d'atteindre des rendements bien meilleurs. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier les techniques ci-dessous.

**B. — Méthodes discontinues.**

RAMBAUD et BESSERE (4) ont donné une excellente recette pour la préparation du diméthylformal à partir d'alcool méthylique, de paraformaldéhyde et de chlorure de calcium comme déshydratant.

Voulant étendre cette méthode à la préparation de formals cycliques, nous avons eu un certain nombre d'échecs qui nous ont amenés à faire une étude systématique du rendement en fonction de la quantité de CaCl<sub>2</sub> ajoutée.

Deux techniques ont été utilisées :

1) le mélange de 1 molécule de glycol, de 1 mol de paraformaldéhyde (calculée en formol) et de 4 g d'acide phosphorique sirupeux (solution S) est additionnée de quantités variables de CaCl<sub>2</sub> en paillettes et traité comme suit :

1a) une ébullition à reflux (3 h) est suivie d'une décantation puis d'une filtration sur BUCHNER, puis la phase organique est soumise à une première distillation. On recueille ainsi un mélange d'eau et de dioxolanne (l'azéotrope passe à 72° et le dioxolanne à 75°);

1b) ce distillat est ensuite traité par la soude. Il se produit un relargage : le dioxolanne passe dans la phase supérieure et le formol se retrouve dans la phase inférieure, soit à l'état de paraformaldéhyde quand on a refroidi le tout, soit sous forme d'une combinaison brune soluble quand la température a dépassé 60°. Cette dernière réaction est très exothermique et il convient d'ajouter la soude en petites quantités.

Finalement on distille avec une colonne et le dioxolanne obtenu est séché sur du sodium.

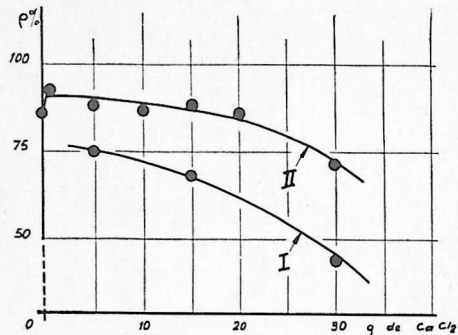


Fig. 1.

2) Distillation directe du mélange S avec une petite colonne puis traitement du distillat comme 1b).

La figure ci-dessus donne les rendements pour chacune

des opérations (courbe I et II respectivement pour les techniques I et II).

Il en résulte :

1) que la distillation directe donne toujours des rendements supérieurs à la technique I;

2) que pour la distillation directe le rendement varie peu avec la quantité de CaCl<sub>2</sub> ajoutée tant que celle-ci reste inférieure à 20 g pour une molécule de glycol;

3) un maximum apparaît pour 1 g de CaCl<sub>2</sub> ( $\rho = 93\%$ ). Cette quantité n'étant pas bien définie (parce que le CaCl<sub>2</sub> n'est que partiellement anhydre) fait penser à un rôle catalytique ou une action d'initiateur.

Nous ajoutons ici que dans les queues de distillation nous avons pu mettre en évidence la présence de trioxepane 1,3,5 (15 cm<sup>3</sup> pour 2 000 cm<sup>3</sup> de dioxolanne préparé. Eb. 130°).

Des résultats comparables ont été trouvés dans la préparation du dioxanne 1,3 partant de propane diol 1,3 et de paraformaldéhyde. Ici encore un maximum s'observe pour une petite quantité de CaCl<sub>2</sub> ajoutée ( $\rho = 80\%$ ).

#### 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 Orcore Naphta-chimie pour la fourniture gracieuse d'éthylène-glycol.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) DRP 664272 1936, IG Farben K. Billig Frdl, 25, 55.
- (2) A. VERLEY, *Bull.*, 1899, (3), 21, 275.
- (3) A. TRILLAT et R. CAMBIER, *Bull.*, 1894, (3), 44, 752.
- (4) R. RAMBAUD et D. BESSERE, *Bull.*, 1955, 45.