

## ETATS DU FORMALDEHYDE DANS L'ACIDE ACETIQUE EN PRESENCE D'ACIDE SULFURIQUE

C. CASADEVALL et F. COUSSEMANT

Laboratoire associé au CNRS n° 161, E.N.S.C.P. 11, Rue Pierre et Marie Curie, PARIS 75005

(Received in France 15 June 1972; Received in the UK for publication 13 July 1972)

**Résumé**—Les solutions de formaldéhyde dans l'acide acétique ont été analysées quantitativement par résonance magnétique nucléaire du proton pour différentes concentrations de formaldéhyde, d'acide sulfurique et d'eau. Dans ces solutions, le formaldéhyde est sous forme de trioxanne et de diacétates de méthylèneglycol et de polyoxyméthylèneglycols et leurs proportions sont fixées par un ensemble d'équilibres qui font l'objet d'une interprétation qualitative.

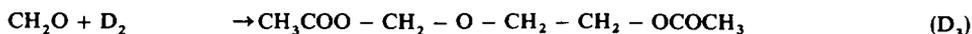
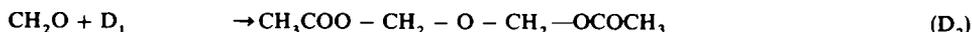
**Abstract**—A quantitative analysis of solutions of formaldehyde in acetic acid has been performed for various concentrations of formaldehyde, sulfuric acid and water, by proton magnetic resonance spectroscopy. In such solutions formaldehyde exists as trioxane and diacetates of methyleneglycol and polyoxymethyleneglycols. These forms of formaldehyde are in equilibria which are discussed.

LE PRÉSENT TRAVAIL se situait à l'origine dans la perspective des recherches effectuées au laboratoire sur la réaction de Prins (condensation du formaldéhyde avec les oléfines sous l'influence des acides), essentiellement en milieu aqueux,<sup>1-3</sup> en vue de les étendre au milieu acétique. Le changement de solvant qui est en même temps un coréactif, devait en effet avoir plusieurs conséquences immédiates, sur la nature des espèces attaquantes qui sont alors le formaldéhyde monomère ou des oligomères acétylés, sur la nature des produits principaux, sur les conditions de milieu proprement dites et en particulier de solvation, avec des suites à attendre en ce qui concerne la stéréochimie. Une étude dans ce sens a d'ailleurs paru dans la littérature,<sup>4</sup> ainsi que les premiers résultats d'une autre (4 B1S).

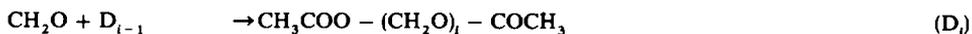
On a montré qu'en milieu aqueux<sup>5,6</sup> les différentes formes du formaldéhyde (monomère ou oligomères hydratés) interviennent chacune pour leur compte. L'étude projetée impliquait au préalable, par analogie, la connaissance de la nature des formes correspondantes en milieu acétique et de leurs proportions. La conclusion est que la complexité de ces solutions les rend impropres à l'étude ultérieure du mécanisme d'une réaction elle-même complexe, sauf au prix d'un travail sans commune mesure avec l'importance de l'objectif visé. A l'occasion de cette étude préliminaire, un certain nombre de renseignements qualitatifs et quantitatifs ont été recueillis sur les solutions acétiques de formaldéhyde, au sujet desquelles la littérature est à peu près muette jusqu'à présent.

### METHODE EXPERIMENTALE

L'analogie avec les solutions aqueuses 7 ou le formaldéhyde est sous forme de méthylèneglycol et de polyoxyméthylèneglycols, laisse attendre dans l'acide acétique, des composés correspondants formellement à la séquence de réactions suivante:



.....



.....

Les diacétates de méthylèneglycol et de polyoxyméthylèneglycols représentés par  $\text{D}_1, \text{D}_2, \dots, \text{D}_i, \dots$  ont été préparés, tout au moins les premiers termes de la série, et étudiés par Staudinger et ses collaborateurs.<sup>8</sup>

Comme cela a déjà été observé<sup>9</sup> les groupes méthylène ne sont pas identiques et on peut en distinguer trois types: groupe méthylène de  $\text{D}_1$  situé entre deux groupes acétoxy, groupes méthylène terminaux des oligomères acétylés liés d'un côté à un groupe acétoxy et de l'autre à un oxygène d'éther, groupes méthylène centraux liés de chaque côté à un oxygène d'éther. Des mesures de RMN permettent de les différencier. De plus, en raison de la forte acidité du milieu, la formation de trioxanne est probable et les groupes méthylène de ce composé, bien que chimiquement analogues aux groupes centraux, ne leur sont pas équivalents, vraisemblablement en raison de la structure cyclique.

Comme l'illustre la Fig 1, les spectres de RMN des solutions acétiques de formaldéhyde permettent de distinguer en plus des deux signaux de l'acide acétique, l'un à environ 2 ppm (méthyle) et l'autre à environ 11 ppm (proton acide), quatre signaux entre 4-8 et 5-8 ppm. Ces derniers ont été attribués aux protons méthyléniques et les valeurs des déplacements chimiques observés sont en accord avec celles que l'on peut déduire de la littérature<sup>9</sup> et celles que l'on détermine à l'aide des produits purs. On trouve, des champs faibles vers les champs forts, les groupes méthylène de  $\text{D}_1$ , les groupes terminaux, les groupes du trioxanne et les groupes centraux. Les spectres obtenus pour toutes les solutions sont semblables et les positions des signaux ne varient que très faiblement dans l'intervalle d'acidité utilisé, dans le sens de l'augmentation des déplacements chimiques avec la concentration en acide sulfurique. On a vérifié d'autre part qu'aucun produit autre que ceux qui ont été mentionnés ne se forme en quantité notable (partie expérimentale).

A partir de la concentration en formaldéhyde et des résultats d'intégration des signaux de RMN, il est possible d'obtenir les concentrations des différents types de groupes méthylène dans les solutions, comme indiqué dans la partie expérimentale.

## RESULTATS

Afin de définir sans ambiguïté les solutions étudiées, on les considère comme constituées initialement de formaldéhyde monomère ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), d'eau et d'acide acétique pur. La composition nominale correspondante ne dépend pas des réactions qui peuvent avoir lieu en solution tant qu'elles ne conduisent pas à l'élimination d'une partie au moins des produits dans une phase distincte (solide par exemple lorsqu'il y a excès de formaldéhyde dans certaines conditions) mais fixe l'état du système à l'équilibre ce qui d'ailleurs a été vérifié expérimentalement.

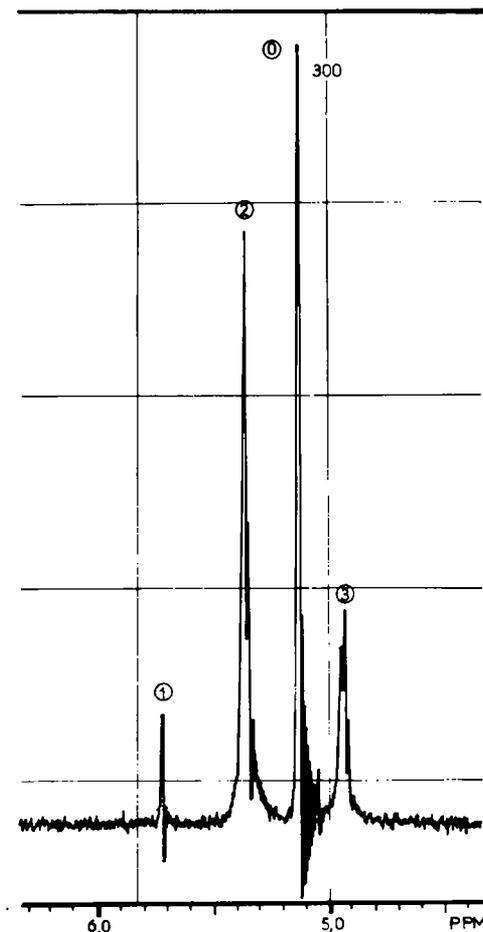


FIG. 1. Partie du spectre de RMN de solutions acétiques de formaldéhyde

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 \text{ M. l}^{-1} \quad [\text{H}_2\text{O}]_n = 0 \quad [\text{CH}_2\text{O}]_0 = 1.43 \text{ M. l}^{-1}$$

① -  $\text{CH}_2$ -trioxanne ②  $\text{D}_1$  ③ -  $\text{CH}_2$ -terminaux ④ -  $\text{CH}_2$ -centraux

Pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la concentration nominale est celle qui est mise en oeuvre initialement, de même pour le formaldéhyde, en calculant le nombre d'unités monomériques combinées au départ dans le trioxanne et les diacétates  $\text{D}_1, \text{D}_2, \dots, \text{D}_n, \dots$  utilisés pour confectionner les solutions. Pour l'eau, la situation est différente puisqu'il s'en forme ou s'en consomme selon l'évolution du système dans des équilibres tels que:



de sorte que si le formaldéhyde est introduit au moins en partie à l'état de diacétates  $\text{D}_1, \text{D}_2, \dots, \text{D}_n, \dots$  la concentration nominale d'eau  $[\text{H}_2\text{O}]_n$  est donnée par la formule:

$$[\text{H}_2\text{O}]_n = [\text{H}_2\text{O}]_0 - \Sigma[\text{D}_i]_0$$

les deux termes du membre de droite désignant les concentrations initialement

prises en oeuvre. Suivant leurs valeurs, on conçoit que la concentration nominale d'eau ainsi définie, puisse être négative le cas échéant.

En fait, la concentration des divers diacétates est susceptible d'évoluer et la concentration d'eau présente, dite concentration analytique  $[\text{H}_2\text{O}]_a$  est donnée par:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}]_a &= [\text{H}_2\text{O}]_0 - \Sigma[\text{D}_i]_0 + \Sigma[\text{D}_i] \\ &= [\text{H}_2\text{O}]_n + \Sigma[\text{D}_i] \end{aligned}$$

$[\text{H}_2\text{O}]_n$  est calculable à partir des quantités initiales des divers constituants et le terme  $\Sigma[\text{D}_i]$  est obtenu à partir du dosage par RMN:

$$\Sigma[\text{D}_i] = \text{D}_1 + \frac{1}{2} [\text{CH}_2 \text{ terminaux}]$$

Il faut noter encore à ce sujet que la concentration d'eau réellement disponible dans le milieu ne correspond à aucune de ces deux définitions puisqu'une partie sert dans l'ionisation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , à former l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dissocié ou non. Cette concentration reste inconnue.

Le Tableau I rassemble les résultats relatifs à des concentrations de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de

TABLEAU I. COMPOSITION DE SOLUTIONS ACÉTIQUES DE FORMALDÉHYDE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION TOTALE

Toutes concentrations en moles par litre  
 $\theta \approx 25^\circ$

$[\text{H}_2\text{O}]_n = 0$

$[\text{CH}_2\text{O}]_0$	$[\text{D}_1]$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ \text{terminaux} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ \text{trioxanne} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ \text{centraux} \end{array} \right]$	$[\text{H}_2\text{O}]_a$	DC
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M.l}^{-1}$						
0.16	0.04	0.09	0.02	0.01	0.08	1.7
0.32	0.05	0.18	0.06	0.04	0.14	1.9
0.48	0.06	0.26	0.11	0.06	0.19	2.0
0.81	0.08	0.38	0.22	0.13	0.27	2.2
1.21	0.09	0.53	0.37	0.23	0.35	2.5
1.61	0.09	0.65	0.53	0.35	0.41	2.6
2.02	0.09	0.75	0.67	0.50	0.47	2.9
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ M.l}^{-1}$						
0.17	0.08	0.09	0.00	0.00	0.13	1.4
0.34	0.10	0.19	0.03	0.02	0.20	1.6
0.52	0.11	0.29	0.07	0.04	0.26	1.7
0.86	0.13	0.47	0.17	0.09	0.36	1.9
1.15	0.14	0.61	0.27	0.14	0.44	2.0
1.72	0.13	0.84	0.48	0.27	0.55	2.2
2.29	0.15	1.04	0.69	0.41	0.67	2.4
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ M.l}^{-1}$						
0.17	0.09	0.08	0.00	0.00	0.13	1.3
0.34	0.13	0.18	0.02	0.01	0.22	1.5
0.51	0.15	0.29	0.04	0.04	0.29	1.6
0.68	0.17	0.39	0.07	0.05	0.36	1.7
1.13	0.17	0.64	0.20	0.12	0.49	1.9
1.70	0.18	0.86	0.42	0.23	0.61	2.1
2.26	0.17	1.08	0.66	0.35	0.71	2.3
2.82	0.17	1.28	0.87	0.51	0.81	2.4

0.05, 0.5 et 1.0 mole par litre et à une concentration nominale d'eau nulle. A côté des concentrations des différents groupes méthylène on a indiqué, dans chaque cas, la concentration analytique d'eau  $[H_2O]_a$  et le degré de condensation DC défini comme le nombre moyen de molécules de formaldéhyde monomère pour les dérivés à structure linéaire (diacétates). En représentant par  $[CH_2O]_0$  la concentration nominale en formaldéhyde, on a :

$$DC = \frac{[CH_2O]_0 - [CH_2 \text{ trioxanne}]}{[D_1] + \frac{1}{2}[CH_2 \text{ terminaux}]}$$

Dans la Fig. 2 on a porté en fonction de la concentration nominale en formaldéhyde les concentrations des différents groupes méthylène pour des concentrations nominales d'eau et de  $H_2SO_4$  fixes; on observe ainsi directement les allures de variation.

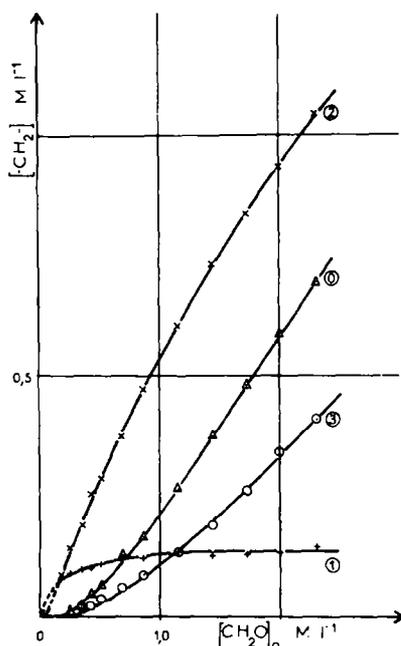


FIG. 2. Concentrations des différents groupes  $-CH_2-$  en fonction de la concentration totale en formaldéhyde

$$[H_2SO_4] = 0.5 \text{ M. l}^{-1} \quad [H_2O]_a = 0$$

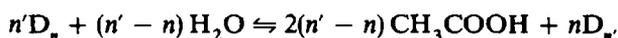
①  $-CH_2$  trioxanne ②  $D_1$  ③  $-CH_2$  terminaux ④  $-CH_2$  centraux

En tenant compte des résultats précédents, il est possible de transposer aux solutions acétiques le dosage chimique du formaldéhyde par la méthode au sulfite de sodium.<sup>10</sup> En effet, en diluant convenablement par de l'eau une solution acétique, l'acidité devient trop faible pour que le trioxanne puisse se dépolymériser mais reste suffisante pour que l'hydrolyse des diacétates soit encore rapide et complète et libère du formaldéhyde que l'on peut alors doser. On peut ainsi connaître la concentration en formaldéhyde sous forme de diacétates de méthylène glycol et de polyoxyméthylène glycols.

Les résultats obtenus par cette méthode permettent de confirmer ceux obtenus par les mesures de RMN comme le montre l'existence d'une droite de pente 1 sur le graphique 3 qui représente les résultats de l'un des dosages en fonction de ceux de l'autre.

#### DISCUSSION

Les relations entre les concentrations des différents diacétates de méthylène glycol et de polyoxyméthylèneglycols peuvent être considérées comme résultant d'une série d'équations d'équilibre de la forme :



avec  $n' > n$  si on écrit l'équation de la gauche vers la droite dans le sens de la condensation croissante.

Dans ces conditions et compte tenu que l'acide acétique est le solvant, il est clair qu'une augmentation de la concentration totale en formaldéhyde déplace les équilibres dans ce sens tout comme d'ailleurs, à concentration totale de formaldéhyde constante, une augmentation de la concentration d'eau, du moins tant qu'elle ne modifie pas leur nature (une concentration trop importante d'eau conduirait à la formation de polyoxyméthylèneglycols qui ne figurent pas dans ces équations).

Dans le cas du trioxanne, les relations avec les composés linéaires peuvent être représentées de même par une série d'équations de la forme :



où T représente le trioxanne.

L'augmentation de la concentration en eau ou de la concentration totale en formaldéhyde favorise la formation de trioxanne, tant que le degré moyen de condensation des composés linéaires est inférieur à 3 (valeurs de DC). En fait, dans les expériences à concentration croissante de formaldéhyde et à concentration nominale d'eau fixe (nulle) la teneur réelle d'eau augmente à cause de la formation de diacétates et les deux effets se conjuguent pour ralentir la progression de  $D_1$  dont la concentration finit apparemment par atteindre une limite. Les concentrations des groupes méthylène terminaux et centraux augmentent continûment. Il faut remarquer aussi la formation en milieu acétique de trioxanne dans une proportion considérable par rapport au formaldéhyde total: calculée en formaldéhyde monomère, elle atteint  $\frac{1}{3}$  en ordre de grandeur. Pour les trois concentrations  $H_2SO_4$  étudiées, on obtient des ensembles de courbes semblables. L'influence de l'acidité se manifeste sur le degré de condensation des solutions qui diminue lorsque l'acidité augmente: cela se traduit par une plus grande solubilité globale du formaldéhyde dans les milieux les plus acides et par une concentration limite de  $D_1$  plus élevée.

On peut étudier directement l'effet de la concentration en eau sur la position des équilibres, pour des solutions de concentrations totales de formaldéhyde et de  $H_2SO_4$  fixes; à cette fin, on utilise une série de solutions préparées à partir de  $D_1$  et auxquelles on ajoute des quantités croissantes d'eau. Les résultats se trouvent dans le Tableau 2 et la Fig. 4 donne un exemple des variations observées.

L'influence de la concentration en eau déjà signalée pour les solutions de concentration variable de formaldéhyde se manifeste ici plus nettement, en particulier à l'égard

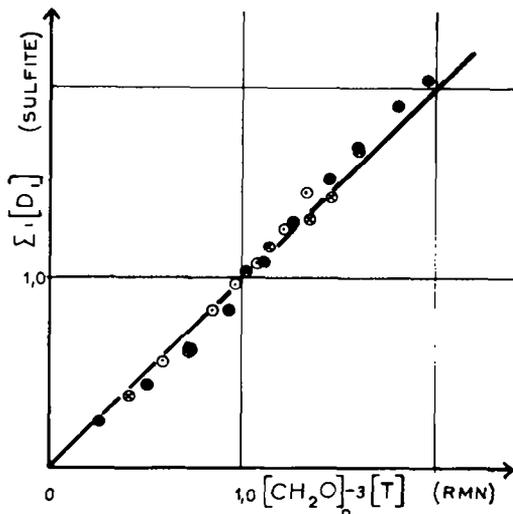


FIG. 3. Comparaison entre le résultat du dosage au sulfite et la concentration de formaldéhyde sous forme de diacétate de méthylène glycol et de polyoxyméthylène glycols déterminée par les mesures de RMN

●  $[H_2SO_4] = 1.0 \text{ M. l}^{-1}$     ⊗  $[H_2SO_4] = 0.5 \text{ M. l}^{-1}$   
 ⊖  $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M. l}^{-1}$

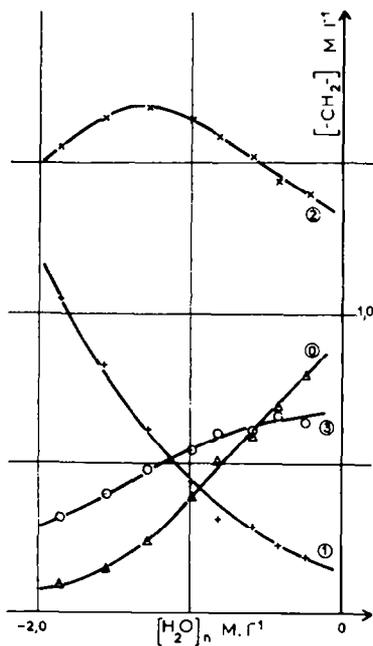


FIG. 4. Concentration des différents  $-CH_2-$  en fonction de la concentration nominale en eau  $[H_2SO_4] = 1.0 \text{ M. l}^{-1}$

①  $-CH_2-$ trioxanne ①  $D_1$  ②  $-CH_2-$ terminaux ③  $-CH_2-$ centraux

TABLEAU 2. COMPOSITION DE SOLUTIONS ACÉTIQUES DE FORMALDÉHYDE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION NOMINALE EN EAU

Toutes concentrations en moles par litre

 $\theta \approx 25^\circ$ 

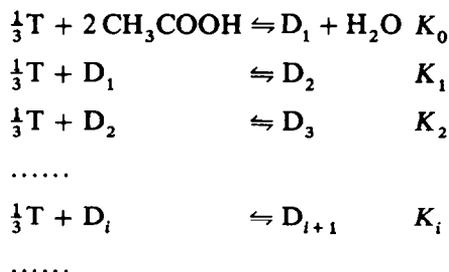
$[\text{H}_2\text{O}]_n$	$[\text{D}_1]$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ \text{terminaux} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ \text{trioxanne} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ \text{centraux} \end{array} \right]$	$[\text{H}_2\text{O}]_a$	DC
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M.l}^{-1}$					$[\text{CH}_2\text{O}] = 1.72 \text{ M.l}^{-1}$	
-0.92	0.54	0.79	0.16	0.23	0.01	1.7
-0.76	0.40	0.81	0.24	0.28	0.04	1.9
-0.60	0.31	0.80	0.31	0.31	0.11	2.0
-0.44	0.23	0.77	0.38	0.34	0.17	2.2
-0.28	0.14	0.75	0.46	0.37	0.23	2.5
-0.12	0.13	0.67	0.51	0.41	0.34	2.6
+0.04	0.10	0.65	0.56	0.42	0.46	2.8
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ M.l}^{-1}$					$[\text{CH}_2\text{O}] = 2.58 \text{ M.l}^{-1}$	
-1.06	0.51	1.37	0.30	0.40	0.14	1.9
-0.98	0.44	1.38	0.32	0.43	0.15	2.0
-0.90	0.38	1.36	0.39	0.45	0.16	2.1
-0.74	0.31	1.31	0.47	0.48	0.23	2.2
-0.58	0.23	1.28	0.56	0.51	0.29	2.3
-0.46	0.19	1.22	0.65	0.52	0.34	2.4
-0.38	0.18	1.19	0.69	0.53	0.39	2.5
-0.32	0.15	1.17	0.70	0.56	0.42	2.6
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ M.l}^{-1}$					$[\text{CH}_2\text{O}] = 3.01 \text{ M.l}^{-1}$	
-1.86	1.05	1.55	0.10	0.32	0	1.6
-1.57	0.83	1.65	0.14	0.40	0.08	1.7
-1.28	0.62	1.68	0.24	0.48	0.17	1.9
-0.99	0.44	1.64	0.39	0.55	0.27	2.1
-0.82	0.32	1.59	0.50	0.60	0.30	2.3
-0.59	0.29	1.52	0.59	0.61	0.47	2.3
-0.41	0.23	1.44	0.69	0.66	0.54	2.5
-0.24	0.19	1.39	0.80	0.64	0.64	2.5

de la concentration de  $\text{D}_1$  qui diminue rapidement et de celles des groupes méthylène centraux et du trioxanne qui augmentent rapidement, tandis que celle des groupes terminaux qui, au début représente à un facteur 2 près la concentration de  $\text{D}_2$  augmente puis diminue en raison de l'apparition de composés plus condensés. Ici aussi l'effet le plus apparent de l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est de permettre d'obtenir des solutions de plus forte teneur en formaldéhyde. D'autre part, l'influence de la concentration nominale d'eau est plus importante pour les solutions les moins acides.

L'effet de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être interprété comme dans le cas des solutions aqueuses: son augmentation provoque la raréfaction de l'eau réellement disponible ce qui entraîne la régression des équilibres de condensation et cela se traduit entre autres par une augmentation de la concentration limite de formol tolérée par le milieu.

Les équations précédentes permettent donc de rendre compte qualitativement des variations observées. En vue d'une interprétation plus quantitative l'état du système

peut être décrit de manière équivalente par les équations suivantes :



et les équations de bilan :

$$\begin{aligned} 3[T] + \Sigma i[D_i] &= [\text{CH}_2\text{O}]_0 \\ [\text{H}_2\text{O}]_a &= [\text{H}_2\text{O}]_0 + \Sigma [D_i] - \Sigma [D_i]_0 \end{aligned}$$

A partir des expressions des constantes d'équilibres  $K_1, K_2, \dots, K_i, \dots$ , on obtient :

$$[T]^{\ddagger} = \frac{[D_2]}{K_1[D_1]} = \frac{[D_3]}{K_2[D_2]} = \dots = \frac{[D_{i+1}]}{K_i[D_i]}$$

et en désignant par  $\Sigma'$  la somme  $[D_2] + [D_3] + \dots + [D_i] + \dots$

$$[T]^{\ddagger} = \frac{\Sigma'}{K_1[D_1] + K_2[D_2] + \dots + K_i[D_i] + \dots}$$

Si on fait l'hypothèse que les constantes d'équilibre sont égales à partir de  $K_2$ , il vient :

$$\frac{1}{[T]^{\ddagger}} = K_1 \frac{[D_1]}{\Sigma'} + K_2$$

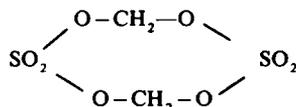
et, les grandeurs  $T, D_1$  et  $\Sigma' = \frac{1}{2}[-\text{CH}_2\text{-terminaux}]$  étant accessibles expérimentalement, on dispose en principe du moyen de déterminer les valeurs de  $K_1$  et de  $K_2$  ainsi que de  $K = [D_1][\text{H}_2\text{O}]/[T]^{\ddagger}$  et de rendre compte quantitativement des résultats.

En réalité la tentative échoue pour plusieurs raisons. La première est que l'on ne peut sans abus manifeste, considérer que la concentration "analytique" d'eau représente sa concentration réelle, ni à plus forte raison son activité thermodynamique. De plus, et c'est la deuxième raison, on a pu montrer que dans les milieux étudiés, le trioxanne et les diacétates jouent le rôle de bases et participent aux équilibres d'ionisation. Le niveau d'acidité du milieu est en effet repérable au moyen d'indicateurs colorés (dichloro-2,5 nitro-4 aniline et chloro-4 nitro-2 aniline en l'occurrence) comme bases, et, toutes précautions étant prises pour tenir compte de la combinaison possible du formaldéhyde avec l'indicateur, on a observé que l'addition de  $D_1$ , de  $D_2$  ou de trioxanne provoque une chute instantanée et importante de l'acidité, l'effet du trioxanne et de  $D_2$  étant comparable (oxygène d'éther dans les deux cas) et plus fort que celui de  $D_1$  (diester seulement). Il en résulte, d'une part, que les concentrations qui interviennent dans les équilibres écrits plus haut doivent être modifiées, de manière inconnue et, d'autre part, que même après correction pour la teneur en eau, l'acidité n'est plus un paramètre dépendant de la seule concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Les conclusions essentielles subsistent néanmoins concernant l'existence du formaldéhyde à l'état de diacétates de méthylèneglycol et de polyoxyméthylèneglycols ainsi que de trioxanne dans les solutions acétiques. Elles subsistent également quant à l'évolution des concentrations de ces différentes formes avec la concentration globale de formaldéhyde, la concentration nominale d'eau et celle de  $H_2SO_4$  avec les justifications indiquées.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Produits utilisés.* Acide sulfurique à 100% : préparé à partir d'acide sulfurique concentré et d'oléum à 65% (Merck). La neutralisation de l'eau a été contrôlée par mesure du point de fusion de l'acide obtenu ( $> 10^\circ$ ). Trioxanne : purifié par sublimation. Sulfate de méthylène : la synthèse a été faite à partir de paraformaldéhyde et  $H_2SO_4$  fumant selon la méthode décrite par Baker<sup>13</sup> qui propose pour ce composé la formule cyclique suivante :



Dichloro-2,5 nitro-4 aniline et chloro-4 nitro-2 aniline : recristallisées dans l'alcool.  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  ont été préparés selon la méthode de Tomiska et Spousta<sup>11</sup> par réaction du trioxanne sur  $Ac_2O$ -présence de  $HClO_4$ . Leur pureté a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur et par RMN. Les autres produits : acide acétique pur pour analyse (Billault) paraformaldéhyde (Merck), glycolaldéhyde (Fluka) ont été utilisés sans purification supplémentaire. La teneur en eau de l'acide acétique et du trioxanne a été mesurée par la méthode de Fischer selon la technique mise au point par Sagnes.<sup>12</sup> L'acide acétique contient 500 ppm d'eau environ et le trioxanne est sensiblement anhydre.

*Appareils de mesures physiques.* Les spectres de RMN ont été réalisés sur divers appareils : Minimar Jeol, T60 et A60 Varian.

Pour les chromatographies en phase vapeur de diacétates, on a utilisé un chromatographe Girdel (détecteur à ionisation de flamme) équipé d'une colonne de 1 m, 15% EGSS sur chromosorb W (A. W.), 80-100 Mesh.

Les mesures de spectrophotométrie ont été faites sur un appareil Leres.

*Mesures de RMN.* (a) Préparations de solutions à partir de trioxanne : on utilise une solution d'acide sulfurique à 100% dans l'acide acétique pour préparer une solution mère de formaldéhyde, les concentrations de  $H_2SO_4$  et de formaldéhyde (introduit sous forme de trioxanne) sont déterminées par pesée. Cette solution est dépolymérisée à  $60^\circ$  puis, après refroidissement, diluée par la solution acide, en ajustant les proportions de façon à obtenir une série de concentrations convenablement échelonnées. L'ensemble de ces opérations est réalisé de façon à éviter un contact prolongé des réactifs avec l'humidité de l'air. Les solutions ainsi obtenues sont placées dans des flacons bouchés et abandonnées à elles-mêmes pendant au moins cinquante heures : ce laps de temps écoulé, elles n'évoluent plus de façon sensible. On détermine alors pour chacune le spectre de RMN.

(b) Préparations des solutions à partir de  $D_1$  : on utilise  $D_1$  pur, une solution d'eau dans l'acide acétique et une solution de  $H_2SO_4$  dans l'acide acétique (les concentrations d'eau et de  $H_2SO_4$  sont déterminées par pesée). On introduit dans une fiole jaugée de 10 ml un volume fixe de  $D_1$  (densité 1.1345 à  $20^\circ$ ), 1 ml de solution de  $H_2SO_4$  dans l'acide acétique, un volume variable de solution d'eau dans l'acide acétique. On complète à 10 ml avec de l'acide acétique pur. Les volumes sont mesurés à l'aide d'une microburette de 2 ml. Comme ci-dessus, on laisse les solutions atteindre l'équilibre avant de déterminer pour chacune d'elles le spectre de RMN.

(c) Mesures : les spectres de RMN des solutions préparées par l'une ou l'autre des deux méthodes sont enregistrés avec un réglage convenable (résolution, intensité) et les signaux correspondant au formaldéhyde intégrés plusieurs fois. On donne dans ce qui suit un exemple du calcul des différentes concentrations. Pour une solution acétique à 1.43 mole de formaldéhyde et 0.5 mole de  $H_2SO_4$  par litre, les résultats des intégrations sont les suivants (première colonne de chiffres). On en tire les pourcentages (deuxième colonne) et les concentrations (troisième colonne).

Signaux	Intégrations	Pourcentages	Concentrations
D <sub>1</sub>	365.5	9.0	0.13
CH <sub>2</sub> terminaux	2074	51.1	0.73
CH <sub>2</sub> trioxanne	1069.5	26.3	0.38
CH <sub>2</sub> centraux	552.5	13.6	0.19
total	6061.5	100.0	1.43

Etant donné la variété de réactions auxquelles le formaldéhyde peut se prêter, les déplacements chimiques des protons des composés suivants ont été déterminés : formiate de méthyle, acétate de méthyle, méthylal, sulfate de méthylène, monoacétate de méthylène glycol et glycolaldéhyde. Les signaux correspondants n'ont pas été observés sur les spectres des solutions.

Il est difficile de connaître avec précision la température à laquelle sont faites les mesures. Elle est de 20° environ et nous avons admis que comme dans le cas des solutions aqueuses elle n'a que peu d'influence sur les équilibres, comme le confirme d'ailleurs la cohérence générale des résultats.

*Dosage par le sulfite de sodium.* On dilue environ vingt fois 10 ml de la solution acétique de formaldéhyde par de l'eau distillée et on chauffe à 60° pendant dix minutes. Après refroidissement, on neutralise la solution en présence de thymolphthaléine et on effectue le dosage comme pour une solution aqueuse.<sup>10</sup> On a vérifié que dans ces conditions, seul le trioxanne n'est pas dosé.

*Mesures de spectrophotométrie.* Si pour une même concentration initiale de l'indicateur B et pour une même longueur d'onde D, D<sub>B</sub>, D<sub>BH<sup>+</sup></sub> représentent les densités optiques des solutions de l'indicateur dans les conditions de la mesure, sous forme entièrement basique et sous forme entièrement acide, le rapport d'ionisation est déterminé par la relation habituelle :

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{D_B - D}{D - D_{\text{BH}}}$$

Les indicateurs colorés sont ceux utilisés pour la mesure de l'acidité de solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'acide acétique de concentrations semblables à celles que nous avons utilisées:<sup>14</sup> la chloro-4 nitro-2 aniline ( $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ) et la dichloro-2,5 nitro-4 aniline ( $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ). Les formes acides de ces indicateurs n'absorbent pas à la longueur d'onde utilisée. Le formaldéhyde réagissant chimiquement avec les indicateurs, il a été nécessaire de mesurer la densité optique en fonction du temps à la longueur d'onde du maximum d'absorption et d'extrapoler pour obtenir les valeurs à l'instant initial.

*Remerciements*—Les auteurs remercient l'Institut Français du Pétrole pour l'aide matérielle apportée au laboratoire.

#### BIBLIOGRAPHIE

- M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1890 (1966)
- C. Bocard, M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Ibid.* 877 (1971)
- L. Dolby, C. Wilkins et R. Rodia *J. Org. Chem.* 33, 4155 (1968)
- K. Schowen, E. Smisman et R. Schowen, *Ibid.* 33, 1873 (1968)
- bis C. Ferrand et J. Huet, *C. R. Acad. Sci. Paris* 274, 892 (1972)
- J. Gaillard, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3360 (1967)
- G. Delamour, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Paris (1971)
- J. F. Walker, *Formaldehyde* pp. 52-83 Reinhold (1964)
- H. Staudinger, R. Signer et D. Russidis, *Liebigs Ann. Chem.* 474, 172 (1929)
- P. Skell et H. Suhr, *Chem. Ber.* 94, 3 317 (1961)
- J. F. Walker, *Formaldehyde*, p. 486, Reinhold (1964)
- J. Tomiska et E. Spousta, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 1, 211 (1962)
- R. Sagnes et A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 394 (1970)
- W. Baker *J. Chem. Soc.* 795, (1931); W. Baker et F. B. Field, *Ibid.* 86 (1932)
- M. Mollard, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant *Bull. Soc. Chim. Fr.* 83 (1966)