

## PYROLYSE THERMIQUE DES $[^{14}\text{C}]$ ET $[^3\text{H}]$ ORTHO ET PARA-CRESOLS

R. CYPRES et B. BETTENS\*

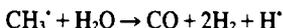
Universite Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, Service de Chimie Générale et Radioactivation, 50, ave F. D. Roosevelt, 1050, Bruxelles, Belgium

(Received in France 27 June 1974; Received in the UK for publication 26 July 1974)

**Abstract**—The thermal cracking of ortho and para-cresols labelled in specific position with  $[^{14}\text{C}]$  and  $[^3\text{H}]$  shows that the formation of water and methane are directly related to the formation of toluene and phenol respectively. On the other hand, the formation of benzène results from a rearrangement to a cycloheptatriene followed by elimination of carbon monoxide, produced quasi exclusively by loss of the carbon supporting the hydroxyl function. The minor products involve either a  $\text{C}_5$  intermediate (cyclopentadiene), or a  $\text{C}_6$  analogue (methylcyclopentadiene). The carbon supporting the hydroxyl group is not involved in the formation of minor products.

**Résumé**—Le craquage thermique des ortho et para-crésols marqués en position spécifique en  $[^{14}\text{C}]$  et  $[^3\text{H}]$  a montré que la formation d'eau est directement liée à la formation de toluène, tandis que celle du méthane l'est à la formation du phénol. Par contre, la formation de benzène résulte d'une entrée du groupement méthyle dans le cycle, accompagnée de l'élimination de monoxyde de carbone au départ du carbone porteur de la fonction hydroxyle. Les produits mineurs proviennent soit d'une structure en  $\text{C}_5$  (cyclopentadiène), soit d'une structure en  $\text{C}_6$  (méthylcyclopentadiène). Le carbone porteur de la fonction hydroxyle n'intervient pas dans la formation de ces produits mineurs.

Dans des publications précédentes<sup>1,2</sup> nous avons proposé un schéma de dégradation thermique du phénol. Les schémas de dégradation thermique des crésols et des xylénols, donnés dans la littérature, se résument essentiellement en des réactions de déméthylation, et de déshydroxylation conduisant au phénol, au toluène et au benzène. Cependant, lors de ces dégradations, il apparaît également dans la phase gazeuse des quantités appréciables de monoxyde de carbone. A première vue, l'ensemble des réactions proposées dans la littérature étant radicalaires, il était logique d'estimer que ce gaz pouvait se former par réactions de radicaux méthyles avec de l'eau selon:



Cependant, nos travaux sur le phénol nous ont fait rapidement douter de la probabilité de ce mécanisme et nous incitaient plutôt à croire à une formation de monoxyde de carbone au départ du carbone porteur de la fonction hydroxyle, le crésol ayant subi préalablement une isomérisation suivant un équilibre énol  $\rightleftharpoons$  cétone. C'est en fait essentiellement pour vérifier l'exactitude de cette proposition, que nous avons entrepris l'étude de la dégradation des ortho et para-crésols marqués.

### Synthèse de dérivés des crésols

**Crésols tritiés.** Ces molécules sont préparées par réduction catalytique à l'aide de palladium sur carbone (10%), en présence de triéthylamine, du dérivé halogéné correspondant.

**Crésols  $[^{14}\text{C}]$ .** Les crésols marqués spécifiquement en carbone 14 ont été fournis par la firme Hoechst. Le para-crésol  $[7\text{-}^{14}\text{C}]$  est obtenu au départ de para-bromo anisol et de  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ . L'acide, obtenu par réaction de Grignard, est ensuite réduit pour donner le para-crésol. Les synthèses de l'ortho-crésol  $[2\text{-}^{14}\text{C}]$  et du para-crésol  $[4\text{-}^{14}\text{C}]$  consistent en une réaction de nitration du toluène  $[1\text{-}^{14}\text{C}]$ , suivie d'une réduction en amino-toluène et d'une hydrolyse en crésols. La séparation des deux isomères est obtenue par chromatographie préparative en phase gazeuse. Nous avons réalisé une synthèse d'un mélange ortho, para-crésols  $[1\text{-}^{14}\text{C}]$  par réaction de la formaldéhyde sur le phénol  $[1\text{-}^{14}\text{C}]$ , suivie d'une réduction par l'hydrogène en présence de palladium sur carbone. La purification du produit est également obtenue par chromatographie préparative en phase gazeuse.

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les analyses massiques et radioactives sont obtenues par radiochromatographie directe en phase gazeuse. Les techniques utilisées ont été décrites précédemment.<sup>1</sup>

Les ortho et para-crésols ont été craqués à 780°C pour un temps de séjour dans le réacteur de 2.5 secondes.

A titre indicatif, nous reproduisons dans le Tableau 2, l'évolution en fonction de la température et pour un temps de contact de 2 secondes, des rendements molaires en constituants majeurs des pyrolyses d'ortho et de para-crésols, obtenus par d'autres chercheurs de notre laboratoire.<sup>14</sup> Les analyses massiques des principaux constituants sont données dans le Tableau 1 en rendements molaires (nombre de moles obtenues de chaque constituant pour cent moles de phénol injectées). Dans le Tableau 3, nous donnons les résultats des teneurs en tritium, et dans le Tableau 4 les teneurs en carbone 14.

Tableau 1. Rendements molaires des produits de craquage des ortho et para-crésols

Composés	o-Crésol	p-Crésol
Cyclopentadiène	0.25	0.33
Benzène	12.89	18.31
Toluène	7.65	5.64
Xylènes + Styrene	0.75	0.40
Indane + Indène + Benzofuranne + n-butylbenzène	2.20	0.73
Tétraline + dihydronaphtalène	0.72	0.26
Phénol	32.21	25.90
o-Crésol	26.26	0.68
Naphtalène	0.69	1.14
p + m-Crésols	1.34	34.10
Diméthylnaphtalènes + diphenyle + méthylidiphenyles	0.88	1.49
Dibenzofuranne	1.31	0.43
Fluorène + Ditolyles	0.26	0.12
Fraction plus lourde	3.24	2.39
Eau	10.83	11.78
Hydrogène	19.16	15.07
Monoxyde de carbone	27.89	28.16
Méthane	27.70	21.32
Autres gaz	0.93	0.25
Solide	6.31	12.16
Total général	183.49	181.27

## DISCUSSION DES RESULTATS

*Formation de phénol et de méthane*

Les teneurs du phénol obtenues par craquage des o-crésol [2-<sup>14</sup>C] et p-crésol [4-<sup>14</sup>C] ainsi que celles des dérivés tritiés, sont toutes voisines de l'unité. Pour la pyrolyse des o-crésol [2-<sup>14</sup>C] et p-crésol [4-<sup>14</sup>C], les teneurs en carbone-14 du méthane sont nulles.

Par contre, dans le craquage du p-crésol [7-<sup>14</sup>C], les teneurs sont inversées. L'ensemble de ces résultats et plus particulièrement l'absence d'activité du phénol lors du craquage du crésol [7-<sup>14</sup>C], prouve que la formation de ce produit majeur provient bien d'une réaction de déméthylation.

Lors d'études sur le craquage du toluène, les divers auteurs<sup>3-5</sup> sont tous d'accord pour donner comme étape primaire de craquage du toluène, une rupture C-H du groupement méthyle. Si l'on suppose le même mécanisme pour les crésols, le méthane est formé au départ de deux hydrogènes appartenant au groupement méthyle du crésol. Les deux autres hydrogènes proviennent des autres positions du crésol. Si l'on attribue aux positions méta des crésols une valeur similaire à celles obtenues au départ des crésols marqués sur les positions ortho et para, et en ajoutant à ces valeurs celle obtenue au départ de crésol marqué sur la fonction hydroxyle (1,2) on trouve approximativement les quatre hydrogènes du méthane (4,2). On peut alors proposer comme schéma réactionnel.

Tableau 2. Rendements molaires des constituants majeurs de la pyrolyse des ortho et para-crésols

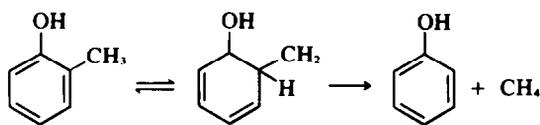
Constituants	o-Crésol				p-Crésol			
	700°C	750°C	800°C	850°C	700°C	750°C	800°C	850°C
o-Crésol	91.95	59.05	15.88	0.98	—	—	—	—
p-Crésol	—	—	—	—	96.10	84.80	15.90	0.76
Benzène	0.25	6.39	35.55	60.70	0.31	5.34	44.95	68.30
Toluène	0.13	3.36	9.17	6.80	0.18	1.96	6.39	4.95
Phénol	6.56	24.25	28.00	12.60	2.13	7.45	23.10	9.15
Eau	1.27	10.00	21.40	24.90	1.59	5.71	25.90	33.15
Monoxyde de carbone	3.14	13.90	35.70	67.10	1.23	9.55	39.60	61.60
Méthane	1.08	12.78	28.70	29.70	0.77	9.10	30.00	35.90
Hydrogène	1.33	7.84	20.60	44.50	0.42	4.20	20.20	38.90
Carbone	0.90	3.15	4.50	6.49	2.00	8.16	12.60	20.80

Tableau 3. Teneurs en tritium des principaux composés de craquage des crésols

Composés	o-Crésol [6T]	o-Crésol [6T] et [4T]	p-Crésol [2T] et [6T]	o- et p-Crésols [0T]
Cyclopentadiène	0.99	0.88	0.93	—
Benzène	0.98	0.87	0.80	0.66
Toluène	1.02	1.01	1.00	±1.00
Phénol	1.00	0.90	0.92	±1.00
o-Crésol	1.00	1.00	1.01	±1.00
p + m-Crésols	0.99	1.02	1.00	—
Naphtalène	1.60	1.24	2.10	—
Dibenzofuranne	1.91	2.05	2.22	—
Eau	0.07	0.05	0.06	0.61
Hydrogène	0.13	0.11	0.12	0.23
Méthane	0.22	0.27	0.35	1.21

Tableau 4. Teneurs en [<sup>14</sup>C] des produits issus des craquages de phénol et des crésols

Composes	Teneur en [ <sup>14</sup> C]					
	Phénol [ <sup>14</sup> C]		O-C2-[ <sup>14</sup> C]	P-C4-[ <sup>14</sup> C]	P-C7-[ <sup>14</sup> C]	O-C + P-C1-[ <sup>14</sup> C]
780°C	840°C					
Cyclopentadiène	—	<0.05	1.00	1.00	<0.05	—
Benzène	0.97	0.84	0.99	0.94	0.99	<0.05
Toluène	—	0.19	1.00	1.00	1.07	1.02
Xylènes	—	<0.05	1.00	1.09	2.03	—
Styrène	—	<0.05	1.10	—	1.58	—
Indane ± Benzofuranne + n-butylbenzène	—	0.73	1.26	1.43	0.45	—
Indène	—	<0.05				
Phénol	1.00	1.00	0.97	1.02	0.006	1.02
o-Crésol	—	—	1.00	1.03	1.00	1.00
Naphtalène	0.02	0.06	1.93	1.99	0.15	—
p + m-Crésols	—	—	0.99	1.00	1.00	1.00
Méthylnaphtalènes	—	<0.05	1.96	1.97	1.14	—
Diphényle	—	1.68	2.01	1.95	1.96	—
Dibenzofuranne	2.06	2.12	1.96	1.98	0.83	—
Fluorène	—	—	1.93	—	—	—
Méthylfluorènes	—	—	1.98	—	—	—
Monoxyde de carbone	0.97	0.93	0.005	0.004	0.007	0.95
Méthane	0.01	<0.01	0.007	0.007	0.98	<0.05
Ethylène	—	—	0.14	0.13	0.84	—
Solide	—	0.03	0.13	0.15	0.07	0.06

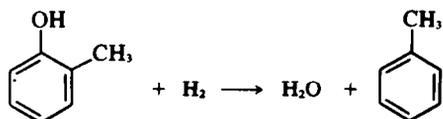


De plus, le phénol possédant approximativement un hydrogène de la fonction hydroxyle, un de la position 6 et un de la position 4 de l'o-crésol craqué, nous pouvons déduire qu'il doit en contenir un des positions 3 et 5. Pour boucler le bilan, il faut alors qu'il possède un hydrogène du groupement méthyle. Cette constatation conduit de nouveau au mécanisme proposé.

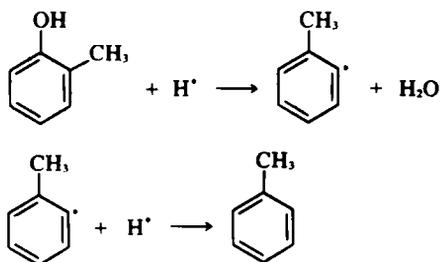
Une autre vérification de la formation de phénol et de méthane par réaction de déméthylation des crésols est donnée par l'étude des rendements molaires. Si l'on veut bien tenir compte notamment de nombreux dérivés méthylés formés, on constate que la production de méthane est très voisine de celle du phénol.

*Formation de toluène et d'eau*

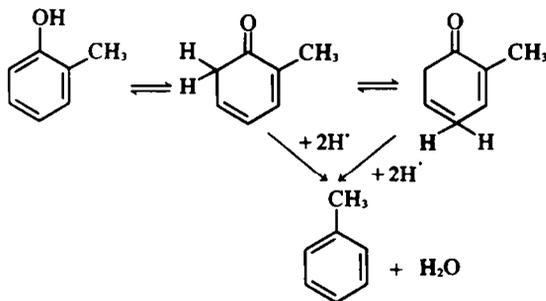
Que l'on parte de crésols [<sup>14</sup>C], [<sup>2-14</sup>C], [<sup>4-14</sup>C] ou [<sup>7-14</sup>C], la teneur en carbone 14 du toluène est toujours voisine de l'unité. De même, les teneurs en tritium sont également voisines de l'unité. On peut donc écrire globalement



La teneur unitaire en tritium du toluène au départ des crésols OT infirme cependant le mécanisme de la littérature.



En fait, la formation de toluène est due à une réaction avec réarrangement d'hydrogène et élimination d'oxygène, conduisant à la formation d'eau selon:



Ce mécanisme est donc identique à celui qui conduit à la formation de benzène et d'eau dans la pyrolyse du phénol.<sup>2</sup>

### Formation de benzène et de monoxyde de carbone

Le craquage des crésols à 780°C donne un peu moins de 30% de CO. On peut estimer que la contribution à cette teneur totale, du CO provenant de la pyrolyse du phénol, formé lui-même par craquage du crésol, s'élève à environ 3 moles pour cent (c'est à dire le tiers du monoxyde de carbone produit lors du craquage du phénol pur à la même température). Par conséquent, le craquage en phénol formé à partir des crésols, ne peut à lui seul expliquer les teneurs.

La formation de benzène par pyrolyse des crésols est toujours expliquée dans la littérature<sup>6-8</sup> par des réactions d'hydrogénation conduisant à des deshydroxylation et des déméthylations avec formation de méthane.

Si ces mécanismes sont corrects, les craquages des o-crésol [2-<sup>14</sup>C] et p-crésol [4-<sup>14</sup>C] doivent donner du benzène radioactif, tandis que le craquage du p-crésol [7-<sup>14</sup>C] doit fournir du benzène inactif. Les valeurs trouvées montrent que le benzène a une teneur unitaire (0.94 et 0.98) pour les [2-<sup>14</sup>C] et [4-<sup>14</sup>C] mais aussi pour le [7-<sup>14</sup>C] (0.98). Le résultat du [7-<sup>14</sup>C] est pour le moins inattendu, et implique que le carbone du méthyle entre dans le cycle avant de former le benzène.

D'autre part, le monoxyde de carbone est inactif lors des craquages des crésols [2-<sup>14</sup>C], [4-<sup>14</sup>C] et [7-<sup>14</sup>C]. La formation de ce gaz ne peut donc être attribuée à la réaction de radicaux méthyles et de l'eau.

Pour vérifier ces résultats, nous avons craqué le mélange ortho, para-crésol [1-<sup>14</sup>C]. Il faut, pour confirmer les valeurs trouvées précédemment, que le benzène soit inactif et que le monoxyde de carbone ait une teneur unitaire en carbone 14. On obtient une teneur de 0.95 pour le gaz et une teneur quasiment nulle pour le benzène.

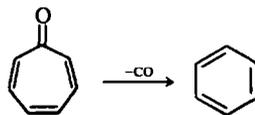
On peut donc schématiser la formation de benzène au départ des crésols par le double mécanisme indiqué à la Fig 1. La différence entre ces deux mécanismes est uniquement l'ordre dans lequel s'effectuent les deux réactions, à savoir, l'introduction du carbone 7 dans le

cycle et l'élimination de monoxyde de carbone. Personnellement, nous optons pour les deux mécanismes simultanément. Le premier de ceux-ci conduit principalement aux produits de dégradation et le second au benzène. Cette affirmation est basée essentiellement sur les résultats des teneurs en tritium. Le second mécanisme (cycle à 7 carbones) montre une élimination sélective d'un atome d'hydrogène du groupe méthyle, suivie d'une élimination d'hydrogène qui peut se produire au départ de n'importe quel atome de la molécule.

Il apparaît cependant d'après les valeurs des teneurs en tritium (Tableau 3) que l'élimination de ce second hydrogène se situe préférentiellement au niveau de l'hydrogène de la fonction hydroxyle (0.66 contre 0.98 pour le crésol [6T]).

Le mécanisme de formation du benzène peut être comparé à l'ion propylium dont la structure aromatique en C<sub>7</sub> a été mise en évidence par la spectrométrie de masse.<sup>11-13</sup>

Cependant, dans notre cas, la formation du benzène est due uniquement à l'élimination du carbone porteur de la fonction hydroxyle. En effet, dans le cas d'une équivalence parfaite des sept atomes de carbone, nous aurions dû obtenir 6/7 de l'activité du crésol sur le benzène et 1/7 sur le monoxyde de carbone. Il est également intéressant de rapprocher ce mécanisme de celui obtenu en spectrométrie de masse, au départ de la tropone<sup>9,10</sup> qui donne lieu à une élimination de monoxyde de carbone avec formation de benzène.



Il faut aussi remarquer la concordance entre le rendement molaire de monoxyde de carbone et le rendement molaire en benzène auquel il faut ajouter le

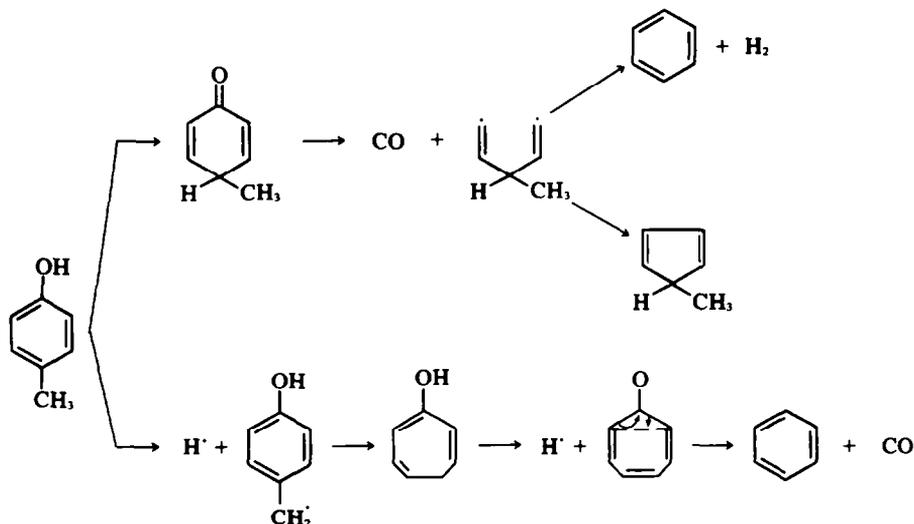


Fig 1. Formation du benzène au départ des crésols.

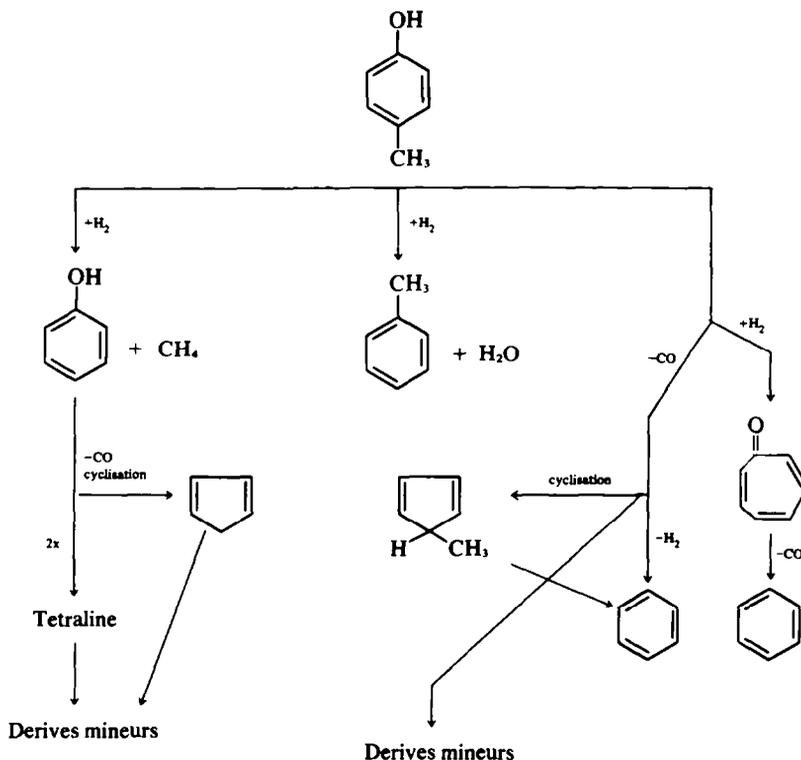


Fig 2. Dégradation des crésols.

rendement du cyclopentadiène et deux fois les rendements des autres produits de dégradation, à l'exception des dérivés oxygénés, du toluène et des xylènes.

*Formation de dérivés secondaires*

La discussion des réactions de formation de ces produits est donnée dans l'étude de la dégradation thermique du phénol.<sup>2</sup>

La teneur de 0.85 en [7-<sup>14</sup>C] du dibenzofuranne s'explique aisément par l'activité au benzène. Sa formation est essentiellement due à la réaction du phénol et du benzène.

Finalement, on peut donner un schéma représentatif (Fig 2) de la dégradation des crésols, où l'on montre que la formation des dérivés mineurs provient, d'une part de la dégradation de la tétraline ou du cyclopentadiène formés au départ de phénol, et d'autre part, au départ de méthylcyclopentadiène formé par pyrolyse des crésols. Ces derniers sont évidemment responsables de la plus grande proportion de dérivés méthylés dans le craquage des crésols.

CONCLUSIONS

L'étude du comportement thermique des ortho- et para-crésols marqués en position spécifique, tant sur le noyau que sur le groupement méthyle, a permis de mettre en évidence les étapes intermédiaires de la formation du phénol, du toluène, du benzène et des composés mineurs formés. Le phénol formé provient d'une réaction directe

de déméthylation des crésols. La formation de toluène est liée à la formation d'eau par un mécanisme de réarrangement des atomes d'hydrogène provoqué par le passage de la forme cétonique à la forme énolique et ce avant la rupture. La formation de benzène est liée à l'élimination de monoxyde de carbone. Celle-ci se réalise soit par passage d'une structure cyclique en C<sub>7</sub>, issue de l'introduction du groupe méthyle dans le cycle, soit par introduction de ce même groupe méthyle dans le cycle à 5 du cyclopentadiène. Enfin ce travail a permis pour la première fois de dresser un bilan stoechiométrique dans le craquage des crésols à 780°C.

BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>Article précédent, *Tetrahedron* **30**, 1253 (1974)
- <sup>2</sup>Article précédent, à paraître dans *Tetrahedron*
- <sup>3</sup>F. Hein et H. J. Mexe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **76B**, 430 (1943)
- <sup>4</sup>M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **16**, 128 (1948)
- <sup>5</sup>G. M. Badger et T. M. Spotswood, *J. Chem. Soc.* 4420 (1960)
- <sup>6</sup>R. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **5**, 136 (1930)
- <sup>7</sup>B. W. Jones et H. B. Neuwirth, *Ind. Engng Chem.* **44**, 2972 (1952)
- <sup>8</sup>R. Cyprès et C. Lejeune, *Ann. Mines Belgique* **7-8**, 1081 (1965)
- <sup>9</sup>P. Longevialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 437 (1966)
- <sup>10</sup>J. M. Wilson, M. Okashi, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *Tetrahedron* **13**, 2247 (1963)
- <sup>11</sup>P. Rylauder, S. Meyerson et H. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 842 (1957)
- <sup>12</sup>S. Meyerson et P. N. Rylander, *J. Chem. Phys.* **62**, 2 (1958)
- <sup>13</sup>F. Meyer et A. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4757 (1964)