

CRAQUAGE THERMIQUE DE L'ANILINE $1-^{14}\text{C}$

B. BETTENS

Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, Service de Chimie Générale et Radioactivation, 50,
Avenue F. D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique

(Received in France 8 May 1978)

Abstract—Thermal cracking of aniline $1-^{14}\text{C}$ at atmospheric pressure at 900°C and a contact time of 2.5 sec breakdown mechanisms of the formation of benzene with an elimination of nitrogen, and formation of heterocyclic compounds and condensation products has been studied. Most of the degradation compounds are produced by a mechanism similar to the primary mechanism for the degradation of phenol: elimination of HCN with formation of inactive C_3H_6 . The formation of nitriles is not negligible.

Résumé—On a étudié le craquage thermique de l'aniline à pression atmosphérique, à 900°C et pour un temps de séjour de 2.5 sec. L'utilisation d'aniline $1-^{14}\text{C}$ a permis sinon de comprendre complètement, du moins d'éclaircir les différents mécanismes de rupture de cette molécule. Le mécanisme essentiel est la formation de benzène avec une élimination globale d'azote. Nous avons également pu mettre en évidence des formations d'hétérocycles et de réaction de condensation. Nous avons également noté qu'une part non négligeable des produits de dégradation est produite par un mécanisme similaire à celui du mécanisme primaire de dégradation du phénol; à savoir une élimination d'acide cyanhydrique marqué et d'une structure en C_3H_6 inactive. Enfin, la formation de nitriles n'est nullement négligeable.

Dans des publications précédentes,¹⁻³ nous avons proposé un schéma de dégradation thermique du phénol et des o- et p-crésols. Le but de ce travail était de répondre à la question: "existe-t-il une similitude entre les mécanismes de dégradation des alcools aromatiques et des amines aromatiques?". La littérature fournit peu de renseignements à ce sujet. En effet, la totalité des travaux sur la dégradation thermique de l'aniline se fait en présence soit de catalyseur, soit d'hydrogène, et ce dans le but évident d'obtenir du benzène et de l'ammoniac. Dans cet ordre d'idée on peut citer les travaux de Hoffman,⁴ Sabatier et Gaudion,⁵ Sabatier,⁶ et Fischer, Schrader et Meyer.⁷ Ces travaux ont permis de mettre en évidence les formations notamment d'acide cyanhydrique, de benzène, de benzonitrile et de carbazole. D'autres auteurs⁸⁻¹⁰ ont essayé également d'obtenir du phénol au départ d'aniline, mais ils n'obtiennent des résultats que dans une zone de température bien déterminée et en présence de catalyseurs.

L'emploi du ^{14}C a permis de clarifier les idées sur les modes de dégradation pyrolytique de l'aniline. Si l'on trouve de grandes similitudes avec la pyrolyse du phénol, il existe néanmoins une différence importante due à la grande réactivité de l'acide cyanhydrique en phase vapeur.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Installations de craquage

Le dispositif de craquage à pression atmosphérique employé est quasiment identique à celui utilisé par notre groupe de travail et a été décrit dans des publications précédentes.^{11,12} La seule différence réside dans l'emploi d' He en lieu et place de l'azote, comme gaz vecteur.

Techniques d'analyse

La partie quantitative radiochromatographique est absolument identique à celle utilisée lors de la pyrolyse des phénols.¹

Mais avant de procéder au dosage massique des constituants, il a fallu mettre au point une analyse qualitative chromatographique extrêmement complexe, vu le nombre en la diversité des produits obtenus.

Analyse des gaz de craquage

L'analyse s'effectue en trois stades; colonne de tamis moléculaire (2M) à 75°C , avec un débit de gaz vecteur de 40 ml d' He ; colonne de Porapak R (2 mètres) sur chromatographe Pye- Unicam équipé d'un détecteur FID. Le débit de gaz vecteur (H_2) est de 60 ml/min et l'analyse se fait en programmation de température selon le schéma suivant: 60°C durant 7 min puis élévation de la température à raison de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusque 150°C . colonne de Porapak Q (2 mètres) à 50°C avec un débit de gaz vecteur de 40 ml d'hydrogène.

Le temps de rétention pour ces diverses analyses sont donnés dans le Tableau 1.

Analyse de la phase liquide

L'analyse de la phase liquide condensée est effectuée par chromatographie en phase gazeuse, et la nature de la plupart des composés a été vérifiée par la technique de couplage chromatographie gazeuse—spectromètre de masse.

Les colonnes utilisées sont la phase Y (ester de célanèse imprégné au triméthyl-propane triphénargonate à 120°C ; l'Apiezon L selon un programme de température: 1 h à 150°C , puis élévation de la température à 250°C à raison de $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$; la Porapak R à 150°C .

Pour faciliter l'identification, nous disposions sur le chromatographe Pye-Unicam d'un double détecteur (FID et détecteur spécifique à l'azote organique au bromure de césum). Le débit de gaz vecteur à la sortie de la colonne est dérivé à raison de 1/3 vers le détecteur azote et 2/3 vers le FID. L'enregistrement simultané des deux réponses est obtenu par l'intermédiaire d'un enregistreur à double plume.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'aniline $1-^{14}\text{C}$ a été fournie par la firme Hoechst. Nous avons réalisé deux craquages d'aniline $1-^{14}\text{C}$ à 900°C et pour un temps de contact de 2.5 sec. Les résultats donnés ultérieurement sont les moyennes résultantes de ces deux analyses. Nous avons choisi une température de pyrolyse élevée en vue d'obtenir un maximum de composés susceptibles d'analyse radioactive.

Analyses massiques

L'analyse qualitative du craquage de l'aniline révèle la présence de près de 80 constituants liquides allant de l'acetonitrile au benzofluoranthène, de 9 constituants gazeux et d'une phase solide (carbone).

Tableau 1. Temps de rétention des différents gaz obtenus par pyrolyse de l'aniline

	Temps moléculaire	Poropak R	Poropak Q
H ₂	5 min 09 s.	-	
N ₂	7 min 10 s.	-	
C ₂ H ₄	13 min 00 s.	1 min 19 s.	32 s.
C ₂ H ₆	-	4 min 03 s.	1 min 29 s.
C ₂ H ₂	-	5 min 15 s.	1 min 59 s.
C ₃ H ₆	-	5 min 53 s.	1 min 29 s.
C ₃ H ₈	-	15 min 58 s.	6 min 37 s.
i C ₄ H ₁₀	-	16 min 35 s.	7 min 28 s.
n C ₄ H ₁₀	-	24 min 15 s.	-
n C ₄ H ₈	-	25 min 13 s.	-
i C ₄ H ₈	-	-	-
H C N	-	-	5 min 55 s.

La valeur quantitative des différents composés tant gazeux que liquide est obtenue par comparaison directe. Le principe de la méthode consiste à attribuer au coefficient de proportionnalité d'un constituant du mélange étalon, la même valeur qu'à celui du même constituant dans le mélange inconnu.

Seule la détermination quantitative de l'acide cyanhydrique fait défaut à ce mode de dosage. Pour ce constituant nous avons dû recourir à des courbes de réponse en fonction de la conductivité thermique des gaz.

Le bilan de matière pour les pyrolyses à 900°C est donné dans le Tableau 2.

Dans le Tableau 3, nous donnons l'ensemble des résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus, nous y avons adjoint la composition de l'étalon de phase liquide utilisé, préparé par pesée des divers constituants purs.

Dans ce Tableau, les valeurs sont données en rendements molaires, c'est-à-dire le nombre de moles de chaque constituant obtenues au départ d'une quantité d'aniline pyrolysée correspondant à 100 moles. Les colonnes C, H, N donnent le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote retrouvé dans chaque constituant. Ils permettent de vérifier la validité des analyses, puisque théoriquement, leur somme doit conduire à l'ensemble des carbones, hydrogènes et azotés introduits initialement par 100 moles d'aniline. Soit C = 600, H = 700 et N = 100.

Dans le Tableau 4, nous avons rassemblé les valeurs des teneurs en ¹⁴C des composés dont la quantité et la séparation chromatographique ont permis le dosage. On définit cette teneur comme étant le rapport de l'activité spécifique molaire du produit de craquage à l'activité spécifique molaire du produit craqué. L'activité de l'aniline ¹⁴C craqué est de 12.795 µCi/mm ou 137 µCi/g.

Il est évident que les valeurs des teneurs en ¹⁴C sont sujettes à une imprécision relativement importante. Celle-ci découle naturellement de la méthode et peut être évaluée à 5% pour les constituants majeurs et 20% pour les constituants mineurs.

DISCUSSION DES RESULTATS

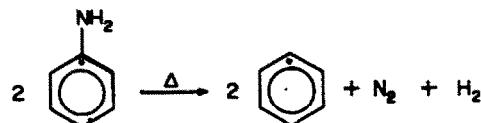
D'une façon générale, on peut dire que la dégradation pyrolytique de l'aniline ¹⁴C, procède selon quatre voies

differentes: conservation du noyau aromatique avec élimination globale d'azote ($\pm 76\%$); formation d'hétérocycles ($\pm 3\%$); formation d'une structure en C₅ et d'acide cyanhydrique ($\pm 16\%$); et formation de composés de condensation ($\pm 5\%$).

Les pourcentages donnés entre parenthèses sont des valeurs de rendement molaire.

Conservation du noyau aromatique avec élimination globale d'azote

Contrairement à ce que l'on trouve dans la littérature, le composé gazeux principal n'est pas l'ammoniac (nous n'en avons pas trouvé de trace) mais bien l'azote. Si l'on examine les teneurs des composés aromatiques, on constate que leur teneur en ¹⁴C est importante, elle approche même l'unité dans le cas du benzène et du toluène. Il faut donc nécessairement que le carbone porteur de la fonction amine se retrouve dans la structure cyclique aromatique. De là il devient raisonnable d'extrapoler en affirmant que le cycle aromatique ne s'ouvre pas et que seules des migrations d'hydrogène et une élimination d'azote interviennent dans cette réaction de craquage, selon un schéma global:



Il s'agit donc ici d'un mode de formation conduisant au benzène, mais il est certain que celui-ci va donner naissance à d'autres composés aromatiques: au toluène par méthylation, ou à l'éthyl-benzène, au styrène etc, également par l'adjonction de radicaux directement issus des composés gazeux. Les teneurs en ¹⁴C du toluène et du styrène, sont là pour montrer le bien fondé de ces hypothèses. Il est évident que le benzène va également

Tableau 2. Bilan de matière du craquage de l'aniline.

% poids de phase liquide	74,18
% poids de phase gazeuse	18,50
% poids de phase solide	9,32
Moles de liquide pour 100 moles d'aniline	72,81
Moles de gaz pour 100 moles d'aniline	115,94
Moles de solide pour 100 moles d'aniline	72,33

Tableau 3. Rendements molaires de craquages

Constituants	% Poids de l'étalement à 500°C.	% Poids de la pyrolyse à 500°C.	Rdt molaires de la pyrolyse à 500°C			% Poids de l'étalement à 500°C.	Constituants	% Poids de l'étalement à 500°C.	Rdt molaires de la pyrolyse à 500°C		
			C.	H.	N.				C.	H.	N.
Acide cyanohydrinique	-	0,339	0,867	0,867	0,86	-	Cyano-4 pyridine	0,141	-	-	-
Acétonitrile	2,057	1,077	1,813	3,626	5,439	1,81	Benzonitrile	5,573	3,724	26,138	18,670
Acrylonitrile	0,082	0,051	0,056	0,198	0,198	0,06	Aniline	38,510	28,568	171,408	189,976
Cyclopentadiène	0,212	0,023	0,024	0,120	0,148	-	N-Méthylcyano-	-	-	-	-
Propène-nitrile	-	0,012	0,015	0,045	0,075	0,01	line	0,030	0,156	0,100	0,900
Propane-nitrile	-	0,003	0,004	0,012	0,002	0,00	o-Tolynitrile	-	0,161	0,095	0,760
Benzene	35,798	28,861	25,586	153,156	153,156	-	p-Tolynitrile	0,022	0,035	0,020	0,160
Pyrrrole	0,229	0,054	0,066	0,264	0,330	0,06	m-Tolynitrile	0,012	0,020	0,012	0,095
Pyridine	0,558	0,714	0,623	3,115	3,115	0,62	Indène	0,171	0,076	0,045	0,405
Toluène	1,305	0,578	0,433	3,031	3,464	-	Cyanure de benzyle	0,034	0,043	0,025	0,200
Méthyl-2 pyridine	0,083	0,140	0,104	0,224	0,728	0,10	Tétraline + Dihydronaphthalène	0,046	0,021	0,011	0,110
Ethyl benzène	0,060	0,063	0,034	0,272	0,340	-	Indoline	-	0,023	0,013	0,104
Méthyl-4 pyridine	0,053	-	-	-	-	-	composé azoté	-	0,010	0,006	0,048
Ethyl-2 pyridine	0,065	0,049	0,031	0,217	0,279	0,03	Oxygéné 1,3-benzâne	-	0,011	0,006	0,048
Ethyl-4 pyridine + Ethyl	0,086	0,019	0,012	0,084	0,108	0,01	Anthracenyl-	-	0,011	0,006	0,024
pyrrole	0,006	-	-	-	-	-	lactam	0,440	0,738	0,432	3,024
Diméthyl 2,6-pyridine	0,287	0,313	0,208	1,864	1,664	-	Naphthalène	4,164	5,616	3,027	30,270
Styrene	-	0,015	0,013	0,065	0,081	0,01	Indole + Quinolines	1,259	1,312	0,736	6,256
Méthyl-2 pyridine	-	0,006	0,004	0,028	0,028	0,00	Phényle-1 Pyrrole	0,537	-	-	-
Ethényl-2 pyridine	-	0,005	0,003	0,024	0,033	0,00	β -Méthyl-	-	0,061	0,030	0,330
Méthyl-2 éthyl-6 pyridine	-	0,010	0,006	0,054	0,060	-	naphthalène	-	0,009	0,005	0,035
α -Méthylstyrylène	-	-	-	-	-	Amino-4	-	-	-	0,300	
Cyano-2 pyridine	0,044	-	-	-	-	benzonitrile	-	-	-	0,73	

B. BETTERNS

Table 3. (Contd)

Table 3. (Contd)

Constituents	% Poids de l'étalement	% Poids de la Pyrolyse à 500°C.	Rdt molaires de la Pyrolyse à 900°C.				total phase liquide	100,004	72,810	485,776	480,426	42,03
			C.	H.	N.							
Composé a2006	-	0,336	0,114	1,710	0,11	-	Hydrogène	46,04	53,38	-	106,760	-
Fluoranthène	0,043	0,115	0,039	0,624	0,380	-	Azote	-	23,64	27,41	-	54,82
Pyrène	-	0,021	0,007	0,112	0,070	-	Méthane	-	23,06	26,73	106,42	-
Composé azoté	-	0,174	0,059	0,885	0,531	0,05	Ethyliène	-	3,70	4,29	8,58	17,160
Benzo-2,3 fluorane	-	0,014	0,004	0,068	0,048	-	Ethane	-	0,18	0,21	0,42	1,26
Benzo-1,2 fluorane	0,017	0,036	0,012	0,204	0,144	-	Acétylène	-	0,40	0,46	0,92	-
Composé azoté	-	0,512	0,154	2,618	1,694	0,15	Propène	-	0,08	0,09	0,27	0,54
Styphryl-2,1	0,044	0,225	0,068	1,156	0,748	-	Butadiène-1,3	-	0,05	0,06	0,24	0,36
Benzazridine -3,4	-	0,280	0,084	1,428	0,924	0,08	Acide oxyhydrique	-	2,85	3,31	3,31	3,31
Composé azoté	-	0,022	0,007	0,113	0,077	0,00	total phase gazeuse	-	100,00	115,94	40,47	237,23
Benzazridine -1,2	-	0,075	0,023	0,391	0,253	0,02	Phase solide	-	-	72,33	-	-
Benzanthracène-1,2	-	0,055	0,017	0,306	0,204	-	Total général	-	-	261,08	588,576	717,656
Benzofluoranthène	-	0,056	0,015	0,300	0,180	-						100,16
Composé azoté	-	0,093	0,025	0,475	0,300	0,02						

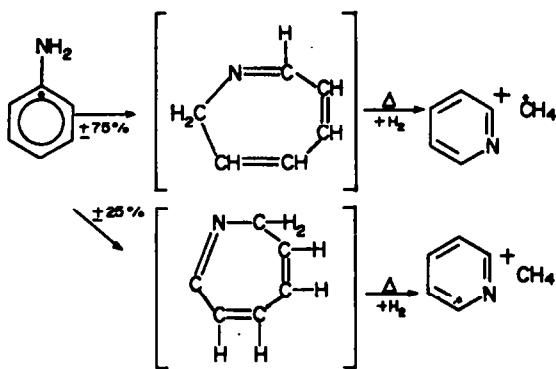
Tableau 4. Teneur en ^{14}C des composés issus des craquages de l'aniline

Composés	teneur en $1-^{14}\text{C}$
Méthane	0.025
Ethylène	0.11
Ethane + acétylène	0.13
Acide cyanhydrique	0.96
Acétonitrile	0.97
Acrylonitrile	0.88
Benzène	0.91
Pyridine	0.21
Toluène	1.02
Styrène	0.96
Benzonitrile	1.92
Anthraniolonitrile	1.84
Naphtalène	0.76
Quinoline	1.92 [évaluation] 1.35 [par interpolation]
Indole	1.35
Méthyl naphtalène	0.89
Biphényle	1.81
Cyano 1-naphtalène	1.73
Cyano 2-naphtalène	1.78
Carbazole + Acridine	1.63
Anthracène + Phénanthrène	0.93

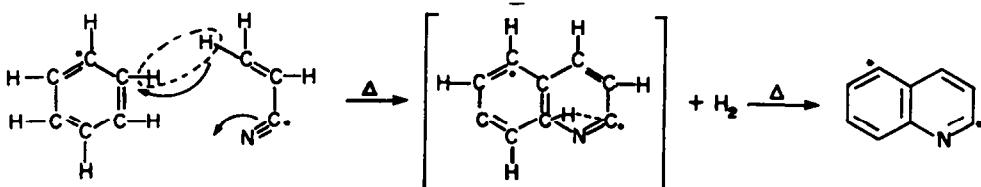
subir une dégradation pyrolytique, qui conduit essentiellement au biphényle. A nouveau la teneur en $1-^{14}\text{C}$ du biphényle rend compte de ce mécanisme.

Formation d'hétérocycles

Pour expliquer la formation de pyridine, on peut imaginer une structure en C_7 , selon un mécanisme pyrolytique analogue à celui des résols.



En ce qui concerne la quinoline et l'indole, il semble d'après les teneurs obtenues, que leur mode de formation soit assez différent. On pourrait imaginer que la quinoline, doit sa formation au départ de benzène qui réagirait avec de l'acrylonitrile réaction qui serait accompagnée d'élimination et de réarrangement d'hydrogène.



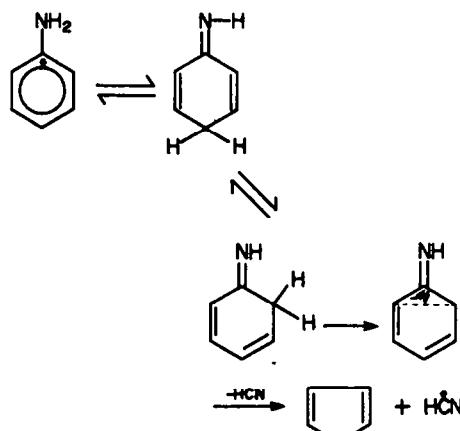
Ce schéma conduit bien à une valeur équivalente à celle déterminée pour la quinoline, 1.92.

Par contre l'indole semble d'après la valeur de la teneur 1.35 provenir d'une association de benzène et de fragments de pyridine du moins dans sa majeure partie.

On sait en effet que comme pour le benzène, la fragmentation électronique de la pyridine conduit à un fragment de masse 39 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$). Il s'en suit qu'il reste un fragment $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$, qui s'il s'associe au benzène avec élimination d'hydrogène, pourrait conduire à formation d'indole.

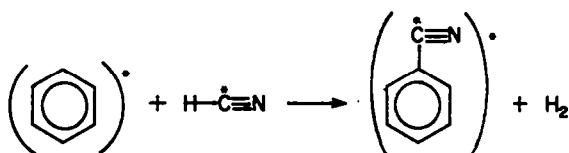
Formation d'une structure en C_5 et d'acide cyanhydrique

On rejoint ici, le mécanisme primaire de dégradation des phénols, qui dans le cas de l'aniline, se schématiserait de la façon suivante.



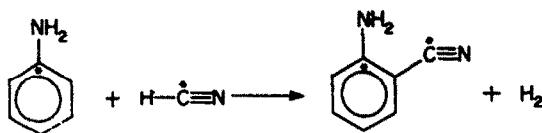
Si le mécanisme est correct, le craquage de l'aniline $1-^{14}\text{C}$ doit conduire à de l'acide cyanhydrique ayant une teneur en ^{14}C égale à l'unité et du cyclopentadiène inactif. Aucune teneur en $1-^{14}\text{C}$ n'a pu être décelée dans le cyclopentadiène et l'acide cyanhydrique a une teneur de 0.96. Ceci vérifie donc bien le mécanisme proposé.

Il est évident qu'à la température de pyrolyse, l'acide cyanhydrique est hautement réactif, et c'est lui qui est directement responsable de la formation de nitriles. Parmi ceux-ci citons en premier lieu le benzonitrile dont la formation est importante et dont la teneur en $1-^{14}\text{C}$, 1.92, vérifie pleinement le mécanisme proposé:

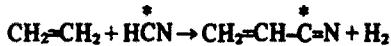
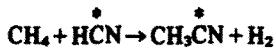


Outre ce composé majeur nous trouvons l'anthranilonitrile, qui provient lui aussi de la réaction entre l'acide cyanhydrique et l'autre constituant majeur, à savoir le

produit pyrolyté:



Dans le même ordre d'idée nous trouvons également l'acétonitrile et l'acrylonitrile:



Parallèlement aux composés issus de la réaction avec l'acide cyanhydrique, le cyclopentadiène ou un composé en C₅ donnera naissance à une fraction non négligeable d'aromatiques, et en ordre principal, le naphtalène. Ce mode de formation avait déjà été mis préalablement en évidence lors de l'étude de la pyrolyse du phénol. La teneur en $1-^{14}\text{C}$ du naphtalène, 0,76, montre que ce mécanisme n'est pas le seul qui régit la formation de ce composé. Il est évident qu'une fraction de celui-ci provient directement du mode principal de pyrolyse de l'aniline, c'est-à-dire la conservation du noyau aromatique.

Comme pour le benzène, le naphtalène aura tendance à réagir avec l'acide cyanhydrique pour donner naissance aux cyanonaphthalènes:

Cela nous conduirait à du carbazole ayant une teneur en $1-^{14}\text{C}$ de 1,91. La valeur mesurée n'est que de 1,63. Il semble donc y avoir une légère discordance. Cependant nous ne sommes pas parvenus à séparer par chromatographie le carbazole de l'acridine. Il se pourrait dès lors que l'acridine contenu dans le carbazole ait une teneur en $1-^{14}\text{C} < 1,63$, ce qui expliquerait la faible valeur de la teneur en $1-^{14}\text{C}$ du carbazole.

Pour expliquer la faible radioactivité spécifique de l'acridine, on peut imaginer que ce constituant se forme au départ de réactions de condensation entre la pyridine (teneur = 0,21) et des fragments issus de la réaction d'élimination d'acide cyanhydrique.

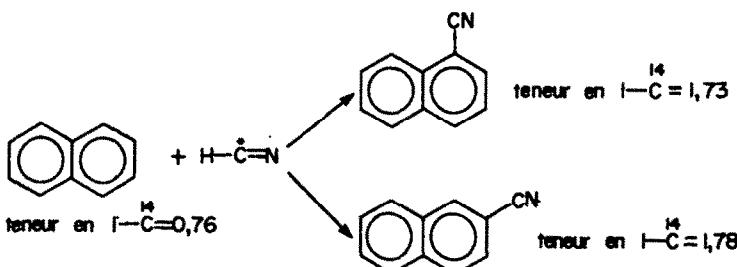
CONCLUSIONS

L'utilisation d'une molécule marquée en position spécifique s'est révélée très précieuse pour la connaissance des mécanismes de pyrolyse de l'aniline. La radiochromatographie directe est particulièrement adaptée à ce genre.

Ce travail a prouvé que la dégradation pyrolytique de l'aniline procède selon quatre schémas. La réaction principale étant la formation de benzène accompagnée d'une élimination global d'azote.

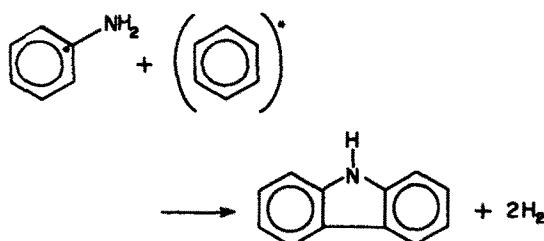
On a également pu montrer qu'il existe une grande similitude entre les modes de pyrolyse du phénol et de l'aniline. Les seules différences résident dans l'importance relative des divers mécanismes, ainsi que dans la formation d'hétérocycles au départ d'aniline.

Remerciements—Nous remercions vivement la collaboration CEN-ULB-IRE qui a permis le financement de cette recherche.



Formation de composés de condensation

Il s'agit ici essentiellement de la formation du carbazole dont le mode de formation pourrait bien être identique à celui du dibenzofuran dans la pyrolyse du phénol:



BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Cyprès et B. Bettens, *Tetrahedron* **30**, 1253 (1974).
- ²R. Cyprès et B. Bettens, *Ibid.* **31**, 359 (1975).
- ³R. Cyprès et B. Bettens, *Ibid.* **31**, (1975).
- ⁴A. W. Hoffman, *Jahrbuch der Fortschritte der Chemie*, 335 (1862).
- ⁵P. Sabatier et Gaudion, *Compt. Rend. (Paris)*, **165**, 312 (1917).
- ⁶P. Sabatier, *La catalyse*, 310 (1920).
- ⁷F. Fischer, Schrader, et H. Meyer, *Sesammittel Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle*, 5, 420 (1921).
- ⁸H. Meyer et H. Wesche, *Chem. Ber.* **50**, 423 (1917).
- ⁹E. Müller, *J. prakt. Chem.* **58**, 1 (1896).
- ¹⁰F. Fischer, Th. Bahr et K. Wiodekking, *Brennstoff-Chem.* **15**, 101 (1934).
- ¹¹B. Bettens et E. Dubois, *J. Labelled Compounds* **8**, 379 (1972).
- ¹²R. Cyprès et C. Lejeune, *Ann. Mines Belgique* **73**, 1081 (1965).