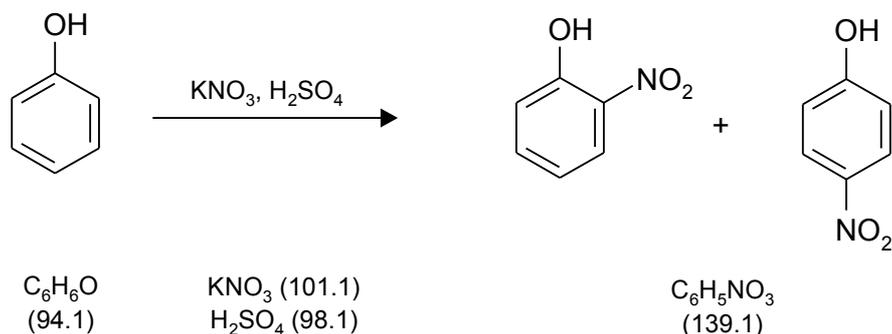


## 5001 Nitración de fenol a 2-nitrofenol y 4-nitrofenol



### Clasificación

#### Tipos de reacción y clases de productos

sustitución electrófila en aromáticos, nitración aromáticos, fenol, nitroaromáticos

#### Métodos o técnicas de trabajo

reacción con ayuda de microondas, agitación con barra de agitación magnética, adición gota a gota con embudo de adición, calefacción a reflujo, destilación en corriente de vapor, extracción, agitación, filtración, recristalización, eliminación de gases, uso de baño refrigerante de hielo

### Instrucciones (escala 100 mmol)

#### Equipo

Sistema de microondas ETHOS 1600, tubo de vidrio (40 cm, NS 29), matraz de tres bocas de 500 mL, termómetro interno, 2 frascos lavadores, adaptador con boca esmerilada y acoplamiento para tubos de goma, agitador magnético, barra de agitación magnética, (agitador en forma de cruz), embudo de adición con presión compensada, aparato de destilación grande, matraz de fondo redondo 250 mL, matraz Kitasato, embudo Büchner, desecador, baño de hielo

#### Productos

fenol (pf 41 °C)	25,4 g (270 mmol)
nitrate potásico	50,0 g (495 mmol)
ácido sulfúrico conc.	50,6 g (27,5 mL, 495 mmol)
ácido clorhídrico (0,5 M)	100 mL
disolución acuosa de hidróxido sódico (2 M)	250 mL
carbón activo	2 g
hielo	

## Reacción

El montaje de la reacción consiste en un matraz de tres bocas de 500 mL provisto e barra de agitación magnética, (preferiblemente agitador en cruz), termómetro interno y embudo de adición con presión. Se conecta un adaptador con boca esmerilada y acoplamiento para tubos de goma a la boca libre del matraz y se conecta con una salida de gases para los posibles vapores nitrosos que se formen. El tubo de salida se conecta con un frasco lavador de seguridad vacío y éste con otro frasco lavador, conteniendo 250 mL de disolución de hidróxido sódico 2 M.

Inicialmente se disuelven lo más completamente posible 25,4 g (270 mmol) de fenol en 100 mL de agua en un matraz Erlenmeyer de 500 mL.

En el matraz de reacción de tres bocas se disuelven 50,0 g (495 mmol) de nitrato potásico en 100 mL de agua. Enfriando en un baño de hielo, se añaden 50,6 g (27,5 mL, 495 mmol) de ácido sulfúrico conc. A continuación, manteniendo una temperatura interna de 10-15 °C, se añade en pequeñas porciones la mezcla de fenol-agua de la forma siguiente: Cada vez, después de agitar fuertemente el contenido del matraz Erlenmeyer, se introduce una pequeña porción de la mezcla en el embudo de adición y se añade rápidamente gota a gota a la disolución fuertemente agitada del matraz de tres bocas. La temperatura interna indicada (10 a 15 °C) no debe superarse, ya que los vapores nitrosos comienzan a formarse a una temperatura alrededor de 20 °C.

Inmediatamente después de completar la adición se saca el matraz de reacción del baño de hielo, se sustituye el termómetro por un sensor de temperatura y el montaje se instala con un refrigerante de reflujo en el sistema de (ver " Instrcciones técnicas. Aparato estandar de reflujo para sistemas de microondas"). El sistema de recogida de gases se instala en el refrigerante de reflujo. La mezcla de reacción se irradia con agitación 90 segundos con una potencia de 900 W a una temperatura que no exceda de 60 °C y luego la mezcla de reacción caliente se agita durante otros 60 segundos sin irradiación de microondas. A continuación se enfría inmediatamente el matraz de reacción a temperatura ambiente con ayuda de un baño de (unos 15 minutos).

## Elaboración

Para eliminar el exceso de ácido nitrante, se diluye la mezcla de reacción con 200 mL de agua de hielo y se decanta cuidadosamente la fase acuosa del aceite. El aceite del matraz se lava tres veces con 50 mL de agua cada una, decantándose cuidadosamente al agua cada vez.

Los isómeros se separan por destilación en arrastre de vapor. Se añaden 300 mL de agua al aceite que queda en el matraz de reacción, y el matraz se conecta a un puente de destilación grande, enfriando con un baño de hielo el matraz. Se instala de nuevo el aparato en el sistema de microondas (ver arriba). La mezcla de reacción se calienta con agitación durante 5 minutos a una potencia de 800 W hasta ebullición (temperatura deseada 105 °C) y se destila a una potencia de 500 W en 30 minutos.

El 2-nitrofenol, que se acumula como sólido amarillo en el destilado, se filtra con un embudo Büchner y se seca en el desecador.

Rendimiento: 9,80 g (70,5 mmol, 26%); pf 45 C

El residuo de la destilación se enfría en el frigorífico hasta el día siguiente a 4° C, y a continuación se filtra el precipitado con un embudo Büchner. Para recristalizarlo se añaden 100 mL de ácido clorhídrico 0,5 M al sólido en un matraz de fondo redondo de 250 mL y 2 g de carbón activo, instalando el matraz con un refrigerante de reflujo en el sistema de microondas, calentando brevemente la mezcla hasta la temperatura de reflujo: De esta forma se calienta el contenido del matraz en 3 minutos con una potencia de 800 W desde la temperatura ambiente hasta 104 °C y se mantiene esta temperatura durante 2 minutos con una potencia de 500 W. La mezcla caliente se filtra decantando la disolución naranja de la fase aceitosa en un filtro de pliegues y recogiendo el filtrado en un matraz Erlenmeyer. Para completar la cristalización se mantiene el filtrado durante un cierto tiempo en el refrigerador. Las agujas incoloras de 4-nitrofenol se filtran y se secan en el desecador.

Rendimiento: 1,88 g (13,5 mmol, 5%); pf 114 °C

### Comentarios

El tratamiento con las microondas se aplica inmediatamente después de la adición del fenol, sin tiempo de post-reacción. Antes de la irradiación la mezcla aún contiene un 25% de producto inicial (ver analíticas). Debido al enfriamiento con hielo inmediatamente después del tratamiento con microondas y a la rápida eliminación del ácido nítrico en exceso, se evita en gran parte una segunda nitración del fenol.

Como subproductos se detectan *p*-benzoquinona y 2,4-dinitrofenol (ver analíticas).

### Manejo de residuos

#### Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
fase acuosa de la mezcla de reacción	mezclas de disoluciones acuosas, libres de halógenos
fase acuosa de la destilación en arrastre de vapor	mezclas de disoluciones acuosas, libres de halógenos
aguas madres de la recristalización	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
disolución acuosa del frasco lavador	residuos acuosos, alcalinos
carbón activo filtrado	residuos sólidos, libres de mercurio

### Tiempo

Nitración 30 minutos

Destilación en corriente de vapor alrededor de 1 hora

Recristalización 30 minutos

### Pausa

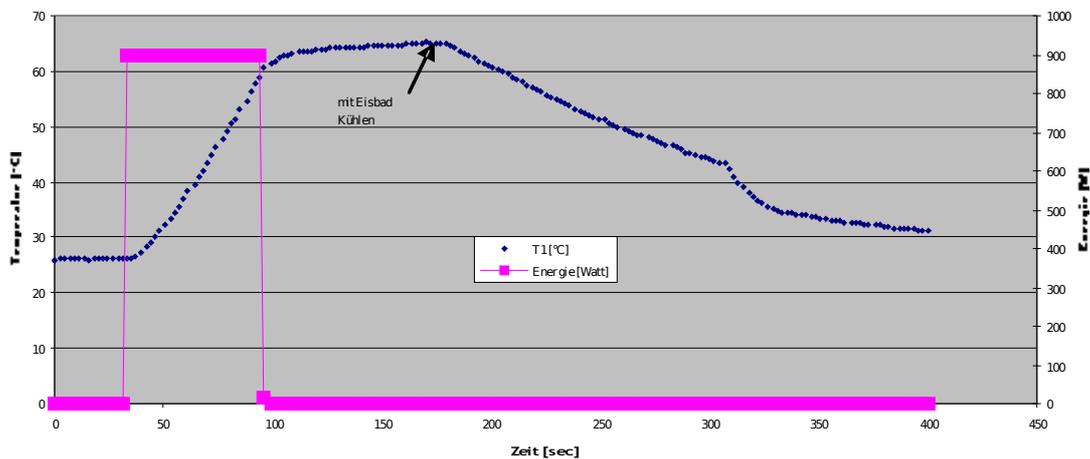
Después de lavar y eliminar el ácido nítrico, antes de la destilación (manteniendo el aceite en el frigorífico)

**Grado de dificultad**

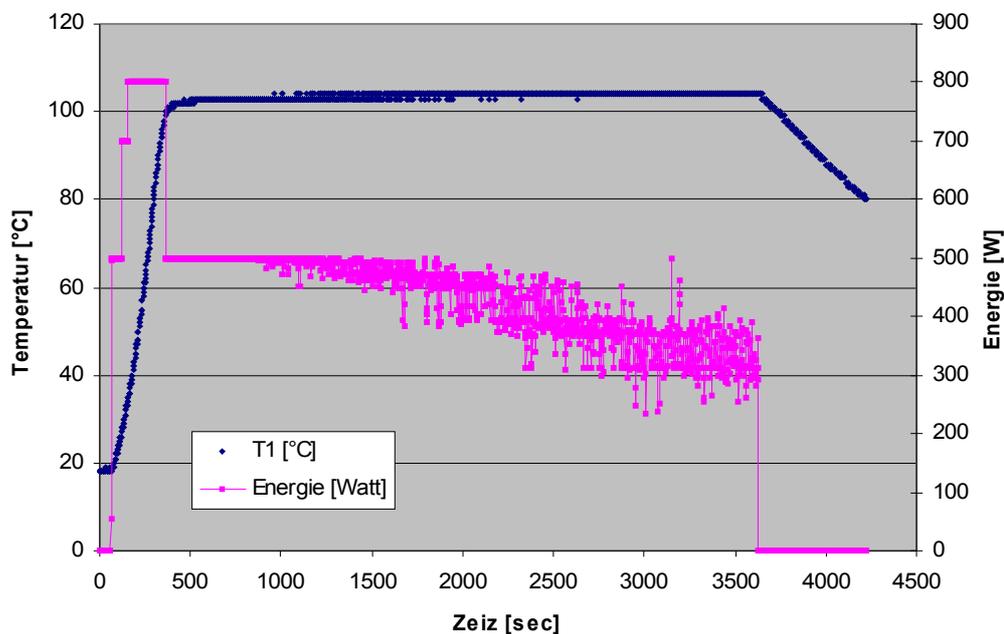
Medio

**Analíticas****Dependencia temperatura-tiempo de los pasos de trabajo en el campo de las microondas**

nitración de fenol en el campo de microondas



destilación en corriente de vapor del o-nitrofenol en el campo de microondas

**Monitorización de la reacción con GC**

Preparación de muestras: Antes y después del tratamiento con microondas, se toma una muestra de la fase aceitosa y se disuelven 50 mg de la muestra 1 mL de diclorometano. Se inyectan 3  $\mu$ L de esta disolución.

## Condiciones de GC:

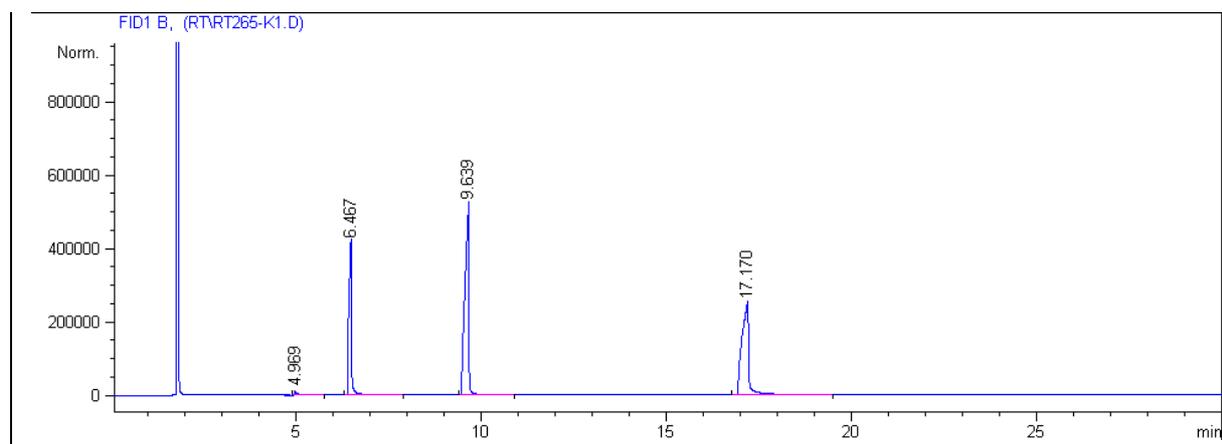
columna: HP-5; longitud 30 m, diametro interno 0,32 mm, capa 0,25  $\mu\text{m}$   
 inyección: inyección partida 194:1  
 gas portador:  $\text{H}_2$ , presión precolumna 31 kPa

horno: 3 min isoterma a 50 °C, luego con 8 °C/min hasta 320 °C

detector: 300 °C

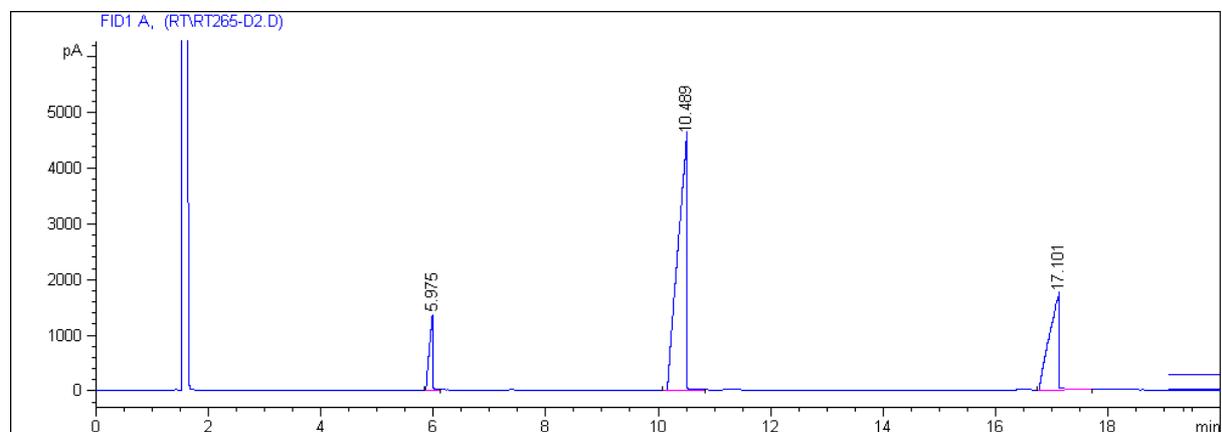
Los porcentajes de concentración se calcularon a partir del área de los picos.

## GC de la mezcla de reacción antes del tratamiento con microondas



Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
5,0	<i>p</i> -benzoquinona	1
6,5	fenol	25
9,6	2-nitrofenol	34
17,2	4-nitrofenol	40

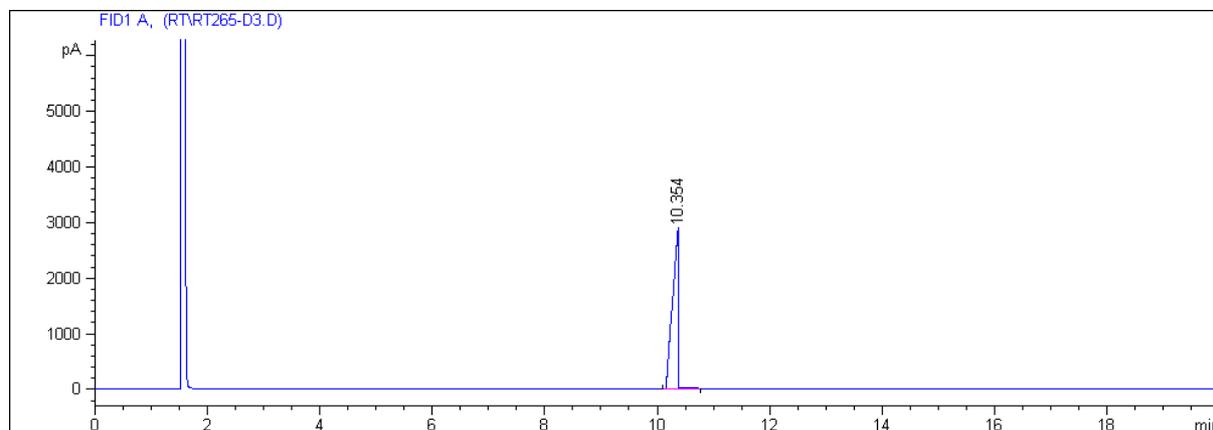
## de la mezcla de reacción después del tratamiento con microondas



Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
6,0	<i>p</i> -benzoquinona	4

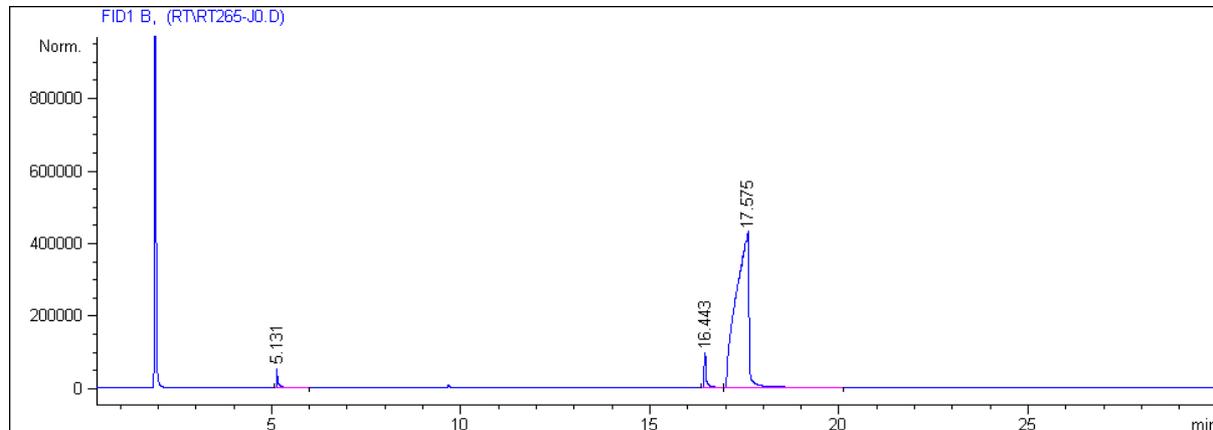
10,4	2-nitrofenol	40
17,0	4-nitrofenol	56

### GC del producto 2-nitrofenol después de la destilación en corriente de vapor

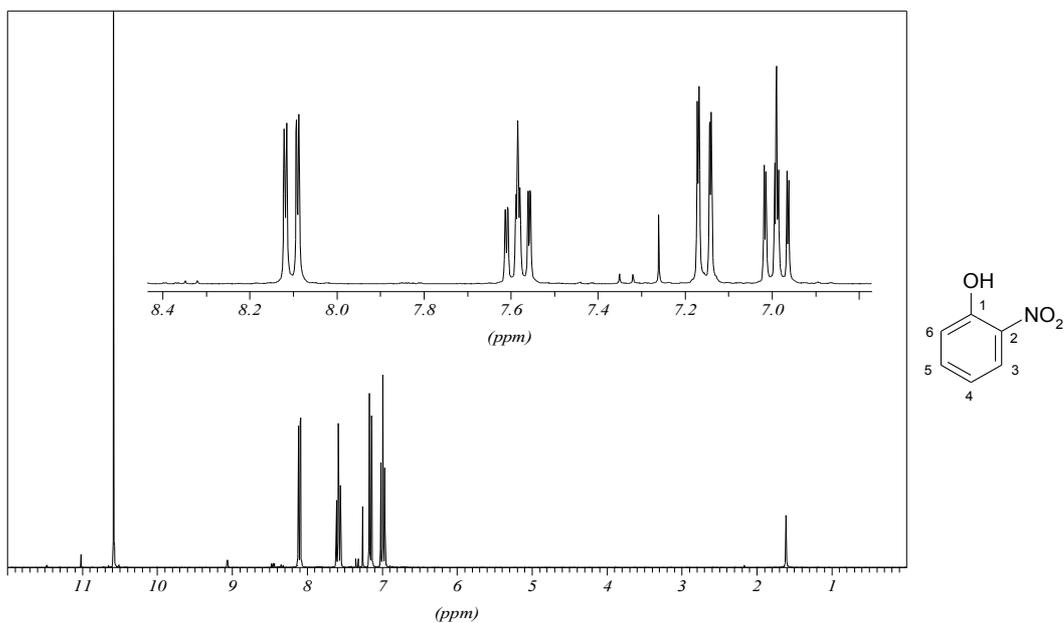


Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
10,4	2-nitrofenol	> 99,5

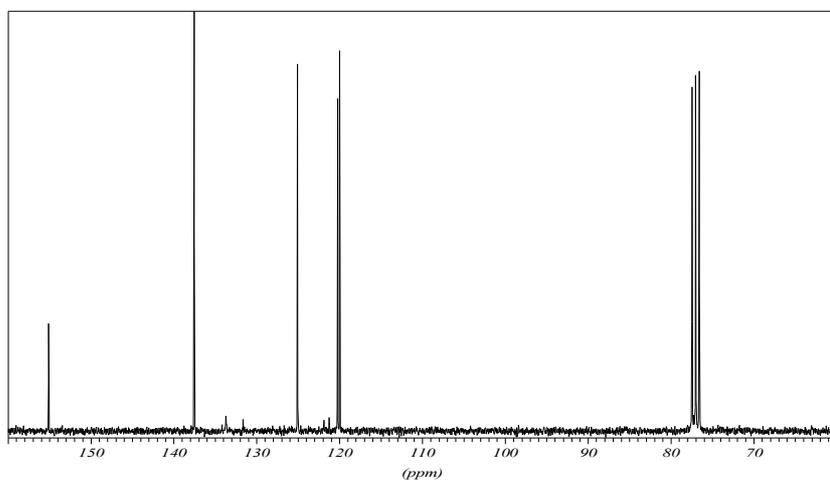
### GC del producto 4-nitrofenol



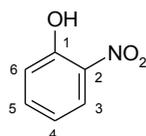
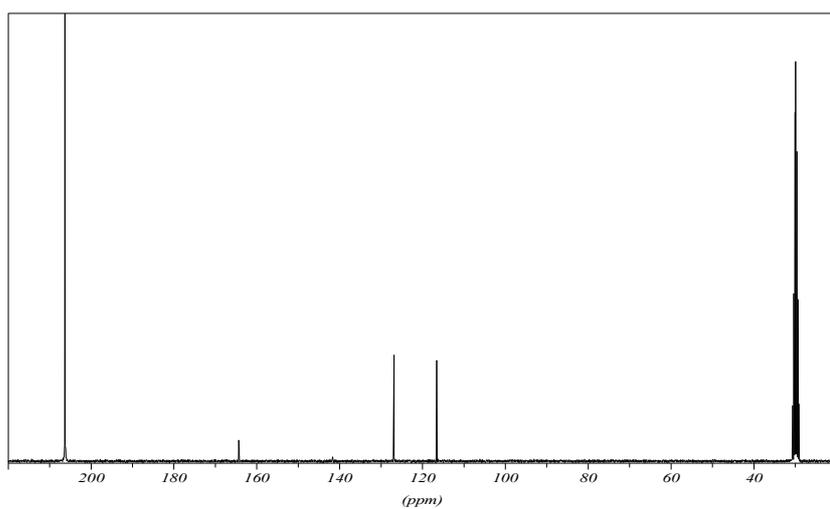
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
5,1	<i>p</i> -benzoquinona	0,3
16,4	2,4-dinitrofenol	1,1
17,6	4-nitrofenol	98,6

Espectro  $^1\text{H}$  NMR del producto 2-nitrofenol (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

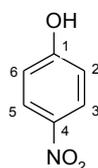
$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
10,58	S	1	O-H
8,10	dd, $^3J_{3,4} = 8,4$ Hz $^4J_{3,5} = 1,7$ Hz	1	3-H
7,58	dt, $^3J_{5,6} = 8,5$ Hz $^3J_{5,4} = 8,5$ Hz $^4J_{5,3} = 1,7$ Hz	1	5-H
7,15	ddd, $^3J_{6,5} = 8,5$ Hz $^4J_{6,4} = 1,5$ Hz $^5J_{6,3} = 0,4$ Hz	1	6-H
6,99	dt, $^3J_{4,3} = 8,4$ Hz $^3J_{4,5} = 8,5$ Hz $^4J_{4,6} = 1,5$ Hz	1	4-H
7,26			disolvente

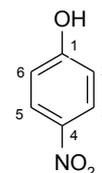
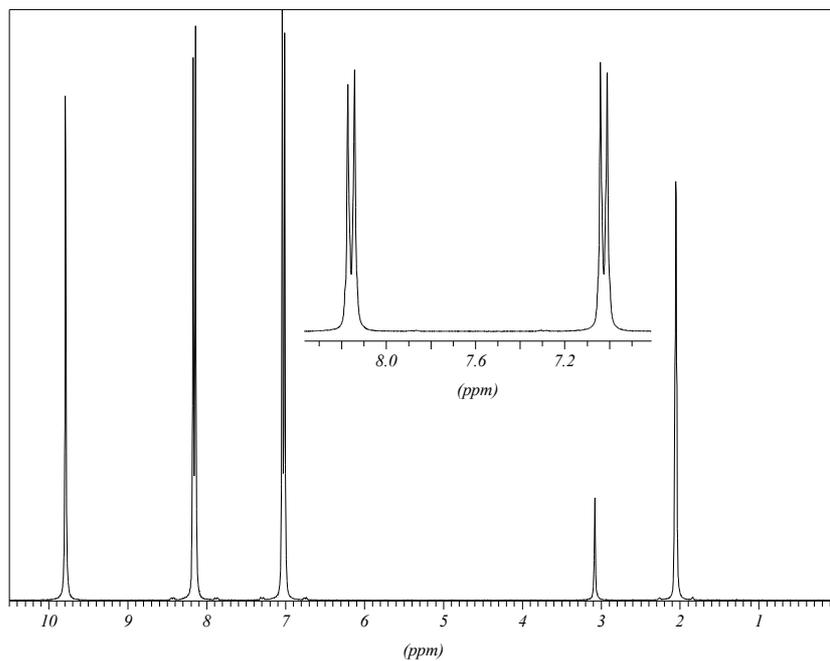
**Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del producto 2-nitrofenol (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Asignación
155,1	C-1
137,5	C-5
133,7	C-2
125,1	C-3
120,2	C-4
119,9	C-6
76,5-77,5	disolvente

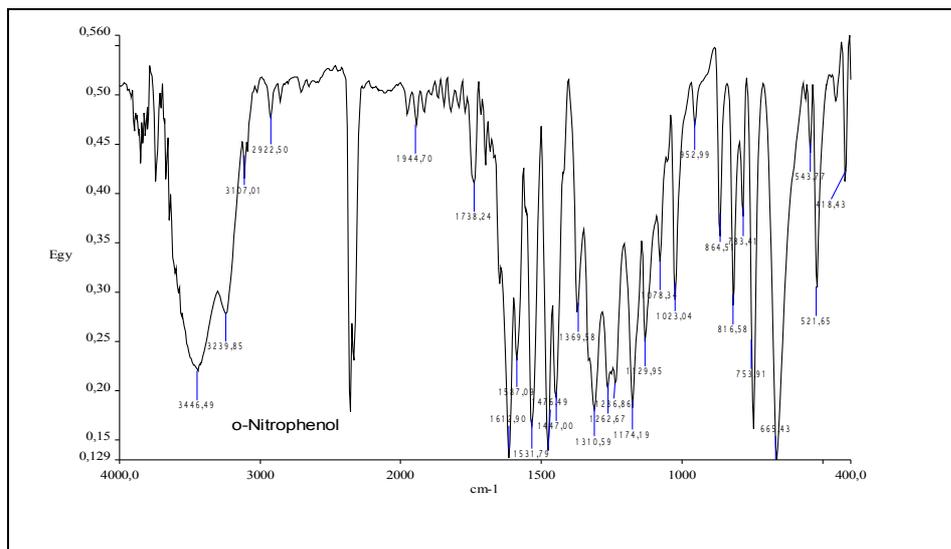
**Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del producto 4-nitrofenol (300 MHz, acetona- $\text{D}_6$ )**

$\delta$ (ppm)	Asignación
164,3	C-1
141,7	C-4
126,9	C-3, C-5
116,5	C-2, C-6
206, 30	disolvente

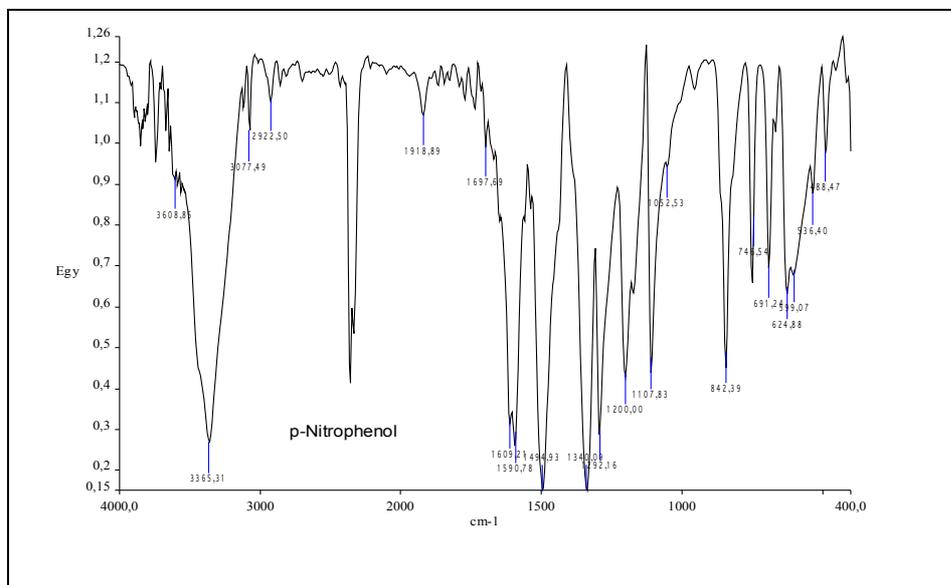


**Espectro  $^1\text{H}$  NMR del producto 4-nitrofenol (300 MHz, acetona- $\text{D}_6$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
9,80	s	1	O-H
8,15	d (AA')	2	3-H, 5-H
7,02	d (XX')	2	2-H, 6-H
2,04			acetona
3,1			agua

**Espectro IR del producto 2-nitrofenol (KBr)**

(cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3445, 3240	tensión O-H, superpuesta con tensión C-H, areno
1610, 1590	tensión C=C, areno
1530, 1310	tensión N=O, asim. y sim.

**Espectro IR del producto 4-nitrofenol (KBr)**

(cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3365	tensión O-H, superpuesta con tensión C-H, areno
1610, 1590	tensión C=C, areno
1495, 1340	tensión N=O, asim. y sim.