

MONONITRATION DE PHENOLS PAR DES NITRATES METALLIQUES

Jean-Marie POIRIER* et Catherine VOTTERO

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen
Unité Associée au C.N.R.S. n°464 et I.R.C.O.F.
B.P. 118 76134 Mont Saint Aignan Cedex, France

(Received in Belgium 21 November 1988)

Resumé - Nous décrivons l'action de nitrates de fer, de chrome, de cuivre et d'aluminium hydratés commerciaux sur le phénol conduisant avec d'excellents rendements aux dérivés mononitrés. Selon la nature du nitrate métallique utilisé, la réaction peut être orientée vers l'obtention régiospécifique d'ortho-nitrophénol ou régiosélective de para-nitrophénol. La méthode a été appliquée à divers dérivés phénoliques, en particulier à la préparation de la nitro-2 oestrone. Le nitrate de sodium associé au chlorure ferrique ou au tétrachlorure de titane permet également la mononitration du phénol.

Abstract - A new and practical route to mononitrophenol in high yield is described using commercially available hydrated metallic nitrates. According to the metallic nitrate used, this reaction can yield regiospecifically the ortho-nitrophenol or regioselectively the para-nitrophenol. This method is successfully applied to some phenolic derivatives, in particular to the preparation of 2-nitroestrone. Sodium nitrate with ferric chloride or with titanium tetrachloride allows mononitration of phenol.

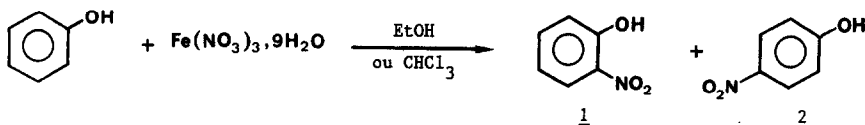
Les méthodes classiques de nitration des phénols font intervenir une réaction directe de l'acide nitrique dilué ou une nitrosation en milieu oxydant.¹ Les rendements sont généralement bons mais il est difficile d'éviter la polynitration et la formation du dérivé métagsubstitué. Des méthodes faisant intervenir des nitrates ont déjà été proposées²⁻¹⁰ : le nitrate de graphite a été utilisé par Kagan² qui réalise aussi la nitration du phénol par le nitrate de sodium en présence d'acide chlorhydrique et de nitrates de terres rares à l'état catalytique.³ Le rendement avec le phénol est très bon (81%) et la réaction peut être orientée préférentiellement vers l'isomère ortho ou vers l'isomère para (63-67% pour l'isomère majoritaire). L'effet catalytique du nitrate de lanthane a été discuté^{4,5} et il a été montré que le nitrite de sodium peut être utilisé pour initier la réaction.⁵ En présence d'acide trifluoroacétique le nitrate de sodium conduit aux nitrophénols avec de mauvais rendements du fait de l'oxydation des phénols en quinones.⁶ Signalons enfin l'emploi de nitrate d'argent pour la nitration de l'oestrone.⁷ Pour la préparation de nitrophénols Laszlo^{8,10} utilise un réactif appelé "clayfen". Ce réactif est constitué de nitrate ferrique deshydraté et stabilisé par dépôt sur une argile, la Montmorillonite K10. "Clayfen" n'est pas très stable (il perd 40% de son activité en 4 heures et présente des risques de décomposition avec libération d'oxydes d'azote) et doit donc être préparé avant emploi. Les rendements obtenus avec "clayfen" sont très bons et les rapports o/p des nitrophénols sont voisins de 1.

Nous proposons dans ce mémoire, une méthode de nitration douce de phénols ne nécessitant pas de milieu anhydre et utilisant des nitrates métalliques hydratés commerciaux. De plus il est possible de préparer de façon régiospécifique l'orthonitrophénol.

PREPARATION DE MONONITROPHENOL

1) Avec le nitrate ferrique hydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

La réaction du phénol en présence de nitrate ferrique conduit rapidement et avec des rendements quasi-quantitatifs au mélange o- et p-nitrophénol. La réaction peut être effectuée soit dans l'alcool soit dans le chloroforme.



Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 1 : Nitration du phénol par des nitrates métalliques.

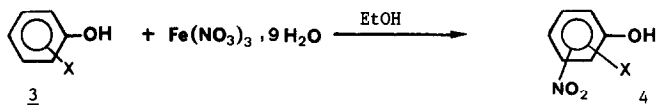
essai	Nitrate métallique (nb. d'équivalent)	solvant (mL/mmol de phénol)	conditions		rendement % ^a		
			T°C	Durée (h)	ortho <u>1</u>	para <u>2</u>	global
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	EtOH (2)	50	3	50	50	100
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	EtOH (2)	40	2	47	47	94
3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	CHCl_3 (1,5)	40	1,5	49	47	96
4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	$\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$ (2)	50	8	32	31	63
5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,35)	EtOH (2)	50	6	47	46	93
6	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	EtOH (2)	50	2,5	49	48	97
7	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	EtOH (2)	40 puis 65	1 puis 4	24	76	100
8	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)	EtOH (1,5)	80 (reflux)	3	52	0	52
9	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)	EtOH (2)	70	3	47	32	79
10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)	CHCl_3 (2)	61 (reflux)	4	50	29	79

a) rendement en produit isolé purifié par chromatographie éclair

b) rapport volumique $\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O} = 1/1$

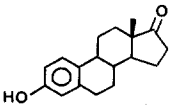
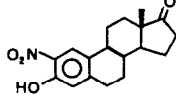
Le nitrate ferrique hydraté (essais 1-3) dans l'alcool ou le chloroforme permet la préparation des nitrophénols avec un rapport 1/2 voisin de 1. L'emploi de l'azéotrope alcool-eau (95/5) diminue le rendement global d'environ 3%. Avec un mélange eau-alcool (1/1) le rendement chute (essai 4), mais dans les deux cas la proportion des deux isomères ne change pas. L'emploi de 0,35 équivalent de nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ qui correspond à une quantité stoechiométrique de groupement "NO₃" par rapport au phénol mais à une quantité de fer très inférieure à la stoechiométrie conduit cependant aux composés 1 et 2 avec un rendement et une proportion 1/2 peu différents des essais 1-3.

Nous avons étendu la réaction à d'autres phénols substitués :



Les résultats sont regroupés dans le tableau 2. Lorsque le phénol est substitué en

Tableau 2 : Nitration de phénols substitués 3 par le nitrate ferrique hydraté.

essai	phénol <u>3</u> X	EtOH mL/mmol ₃	Conditions ^a		Phénol <u>4</u>	Rendement% ^b
			T°C	Durée (h)		
1	méthyl-4	1,5	35	0,5 ^c	nitro-2 (<u>4a</u>)	83
2	méthyl-3	2,5	40	10	nitro-2 (<u>4b</u>)	5
					nitro-4 (<u>4c</u>)	48
					nitro-6 (<u>4d</u>)	28
3	t-butyl-4	2	40	0,5	nitro-2 (<u>4e</u>)	88
4	chloro-4	1,5	40	6,5	nitro-2 (<u>4f</u>)	88
5	bromo-4	2	40-45	3,5	nitro-2 (<u>4g</u>)	64
6	chloro-2	1,5	40	2	nitro-4 (<u>4h</u>)	56
					nitro-6 (<u>4i</u>)	35
7	cyano-4	1	Reflux	15	nitro-2 (<u>4j</u>)	92
8	acétyl-4	1,25	65	24	nitro-2 (<u>4k</u>)	91
9	nitro-4	1,25	Reflux	25	nitro-2 (<u>4l</u>)	88
10		16	40	4	 (<u>4m</u>)	79

a) 1 équivalent de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ par rapport au phénol 3 sauf indication contraire.

b) Rendement en produit purifié par chromatographie éclair par rapport au phénol 3

c) 0,8 équivalent de nitrate ferrique hydraté.

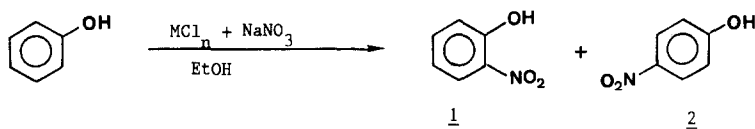
position para, on obtient une mononitration en position ortho (essais 1,3-5, 7-9). Lorsque l'une des positions ortho est occupée (essai 6) on obtient deux dérivés mononitrés : l'un porteur du groupement nitro en position para et l'autre porteur du groupement nitro sur la deuxième position ortho. Lorsque la position méta est occupée (essai 2) on obtient les trois dérivés nitrés possibles. La nitration en position 2, la plus encombrée, n'est présente qu'en faible proportion (5%) alors que le dérivé nitré en position 4 est prépondérant (48%).

La présence d'un groupement fortement électroattracteur ne modifie pas les rendements mais entraîne une augmentation du temps de réaction (essais 7-9).

De plus nous avons appliqué notre préparation à la nitro-2 oestrone (essai 10). Ce dérivé nitré est obtenu avec un rendement de 79%. A côté de la nitro-2 oestrone, nous récupérons l'oestrone de départ qui n'a pas réagi (15%). Le rendement obtenu est donc très supérieur à celui observé avec "clayfen"⁸⁻¹⁰ ou avec le nitrate d'argent.⁷

2) Nitration par le nitrate de sodium en présence de chlorures métalliques.

Nous avons envisagé de remplacer le nitrate ferrique hydraté par un mélange de nitrate de sodium commercial et de sel ferrique. Nous avons utilisé le chlorure ferrique sous sa forme anhydre ou hydratée par six molécules d'eau (tableau 3).



Nous avons vérifié que dans nos conditions réactionnelles il n'y avait pas de réaction avec le nitrate de sodium seul. Nous observons aussi qu'avec le chlorure ferrique hydraté (tableau 3), nous retrouvons les résultats précédents obtenus avec le nitrate ferrique hydraté (tableau 1), ce qui n'est pas le cas avec le chlorure ferrique anhydre. La présence d'eau est donc nécessaire pour que la nitration soit rapide et totale.

Tableau 3 : Nitration par le nitrate de sodium en présence de chlorure métallique

MCl _n ^a	Conditions de réaction ^a			Rendement % ^b		
	mL EtOH par mmol de phénol	T°C	Durée (h)	1	2	global
—	2	80	20	0	0	0
FeCl ₃	1,5	60	5	27	27	54
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1,5	60	1	51	47	98
TiCl ₄	2	60	1	42	43	85

a) 1 équivalent de chlorure métallique et 3 équivalents de nitrate de sodium par rapport au phénol.

b) Rendement en produit purifié par chromatographie éclair.

L'emploi de nitrate de sodium en présence de sel ferrique permettant la nitration du phénol dans des conditions voisines de celles utilisées précédemment, nous nous sommes intéressés au mélange nitrate de sodium tétrachlorure de titane, le nitrate

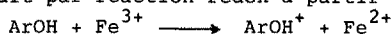
de titane permettant la nitration de composés aromatiques.¹¹ Dans nos conditions réactionnelles, nous obtenons le nitrophénol (tableau 3) avec un rendement et un rapport o/p similaire aux cas précédents.

3) Nitration avec d'autres nitrates métalliques.

Nous avons utilisé d'autres nitrates métalliques de la même période. Seuls les nitrates hydratés de chrome(III) et de cuivre(II) conduisent aux dérivés mononitrés (essais 7-10, Tableau 1). Signalons que les nitrates de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ne permettent pas de réaction de nitration. Le nitrate de chrome (III) (essai 7) conduit à un rendement quantitatif en produit nitré mais très en faveur de l'isomère para (para/ortho = 3/1). Enfin le nitrate de cuivre (II) entraîne la formation exclusive de l'isomère ortho avec un rendement de 52% (essai 8). L'emploi d'un excès de nitrate cuivrique hydraté améliore le rendement global (essai 9) mais on note une disparition de la spécificité de la nitration. Un résultat similaire est obtenu lorsque la réaction est effectuée avec le nitrate cuivrique en suspension dans le chloroforme (essai 10). Dans aucun de ces essais nous n'avons observé de dérivés dinitrés. Par ailleurs le nitrate d'aluminium hydraté permet également la préparation de nitrophénol (essai 6, Tableau 1). La réaction réalisée avec le nitrate d'aluminium conduit aux mêmes résultats qu'avec le nitrate ferrique (essais 1-3, Tableau 1).

DISCUSSION

Nous avons essayé de préciser le mécanisme de cette réaction de nitration. Nous avons observé qu'en présence d'un piège à radicaux libres (le dihydrate du sel de sodium de l'acide diméthyl dithio carbamique, $\text{Me}_2\text{NCS-SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) la réaction vis à vis du phénol est totalement inhibée même en allongeant le temps de réaction jusqu'à 14 heures. Cette observation permet d'envisager un mécanisme radicalaire. La participation de l'ion nitronium ne peut être totalement exclue puisque le passage par un radical cation est compatible avec ce type de nitration.¹² Toutefois avec cet ion, la nitration de l'anisole a été obtenue sans difficultés alors que, dans nos conditions, nous ne sommes pas parvenus à réaliser cette nitration. La nitration à partir d'un radical cation proposé par Laszlo^{8,9} nous semble vraisemblable avec les métaux de transition. En effet, ce radical cation peut être produit par réaction redox à partir du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par exemple:



Avec l'aluminium une telle possibilité est à exclure et le mécanisme est sans doute différent. Une autre possibilité pourrait être la formation de nitrate d'éthyle¹³ qui serait l'agent de nitration soit à l'état catalytique dans le chloroforme soit à l'état stoechiométrique dans l'éthanol. A l'heure actuelle le mécanisme de cette nitration facile à mettre en oeuvre n'est pas élucidé.

CONCLUSION

La méthode de nitration que nous avons mise au point utilisant des nitrates métalliques commerciaux permet de préparer des nitrophénols avec d'excellents rendements. Les conditions de réaction sont douces et ne nécessitent pas de milieu anhydre. Enfin nous avons pu réaliser la nitration du phénol à l'aide de nitrate de sodium en présence de chlorures métalliques ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et TiCl_4) dans des conditions expérimentales voisines des précédentes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de ^1H RMN ont été enregistrés sur Perkin Elmer R 12 60 MHz et les spectres de ^{13}C sur Varian CFT 20. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane en solution chloroformique sauf indication contraire. Les spectres IR ont été enregistrés sur Perkin Elmer Infracord 377. Les chromatographies éclair sont réalisées avec de la silice 230-400 mesh. Les nitrates et chlorures métalliques commerciaux sont utilisés sans autre purification.

1) Réaction du phénol avec le nitrate ferrique hydraté : préparation de l'ortho- et du para nitrophénol (Tableau 1).

-dans l'éthanol : à 4 mmol de phénol (0,38g) en solution dans 8 mL d'éthanol absolu (99,9%), on ajoute 4 mmol (1,62g) de nitrate ferrique commercial (hydraté par 9 molécules d'eau). Le mélange devient instantanément bleu foncé. On chauffe à 50°C (coloration brune) et on poursuit l'agitation 3 heures à cette température. Après refroidissement, on traite par une solution d'acide chlorhydrique 1,2 N. On extrait par 5 fois 5 mL de chloroforme, sèche (MgSO_4) et évapore les solvants. L'ortho- et le para-nitrophénol sont séparés par chromatographie éclair (éluant éther de pétrole / éther = 100/6 pour le dérivé ortho 1 et éther de pétrole/ éther = 50/50 pour le dérivé para 2).

-dans le chloroforme : à 4 mmol de phénol (0,38g) en solution dans 6 mL de chloroforme, on ajoute 4 mmol (1,62g) de nitrate ferrique commercial (hydraté par 9 molécules d'eau). La suspension est portée à 40°C pendant 1,5 heures. Le traitement final est le même que ci-dessus.

Nitro-2 phénol 1

F = 44°C. IR (cm^{-1}) : (CDCl_3) 3250 (OH) ; 1620, 1590 (C=C). RMN ^1H : 10,4(s, 1H mobile) ; 7,9(d, J = 8Hz, 1H) ; 7,4(m, 1H) ; 7,1-6,6(m, 2H). RMN ^{13}C : 154,1(s, C1) ; 136,6(d, C5) ; 134,0(s, C2) ; 124,0(d, C3) ; 119,3(d) ; 119,0(d).

Nitro-4 phénol 2

F = 114°C. IR (cm^{-1}) : (CD_3COCD_3), 3400 (OH) ; 1620, 1595 (C=C). RMN ^1H (CD_3COCD_3) : 9,5(s, 1H mobile) ; 8,15(d, J = 8Hz, 2H) ; 6,95(d, J = 8Hz, 2H). RMN ^{13}C (CD_3COCD_3) : 163,0(s, C1) ; 139,9(s, C4) ; 125,7(d, C3, C5) ; 115,4(d, C2, C6).

2) Nitration de phénols 3

A 4 mmol de phénol 3 en solution dans l'éthanol (pour les volumes, voir Tableau 2), on ajoute un équivalent de nitrate ferrique commercial soit 1,62g (0,8 équivalent soit 1,29g pour le paracrésol). Le mélange est chauffé à la température et pendant le temps indiqués dans le tableau 2. Après refroidissement, on traite par 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 1,2 N, extrait par 5 fois 5 mL de chloroforme, sèche (MgSO_4) et évapore. Le résidu est purifié par chromatographie éclair sur 10 g de silice.

Méthyl-4 nitro-2 phénol 4a

Rendement = 83%. F = 31°C. IR (cm^{-1}) : 3250, (OH) ; 1630, 1585 (C=C). RMN ^1H : 10,35(s, 1H mobile) ; 7,85(s, 1H) ; 7,4-7,2(m, 2H) ; 7,1-6,8(m, 2H) ; 1,25(s, 3H). RMN ^{13}C : 151,8(s, C1) ; 146,0(s, C2) ; 138,3(d, C5) ; 129,7(s, C4) ; 123,8(d, C3) ; 119,2(d, C6) ; 19,7(q, C7).

Méthyl-3 nitro-2 phenol 4b

Rendement = 5%; IR (cm^{-1}) : (CDCl_3) 3160 (OH) ; 1610, 1600 (C=C). RMN ^1H : 10,42(1H mobile) ; 7,40(m, 1H) ; 6,90(m, 2H) ; 2,62(s, 3H).

Méthyl-3 nitro-4 phenol 4c

Rendement = 48%. F = 55°C. IR (cm^{-1}) : (CDCl_3) 3170 (OH) ; 1600, 1590 (C=C). RMN ^1H : 8,8(m, 1H) ; 6,83(m, 2H) ; 2,65(s, 3H).

Méthyl-5 nitro-2 phenol 4d

Rendement = 28%. F = 128°C. IR (cm^{-1}) : (CDCl_3) 3250 (OH) ; 1630, 1590 (C=C). RMN ^1H : 10,63(s, 1H mobile) ; 7,95(d, 1H) ; 6,84(m, 2H) ; 2,40(s, 3H).

Tertbutyl-4 nitro-2 phénol 4e

Rendement = 88%. IR (cm^{-1}) : 3300 (OH) ; 1630, 1590 (C=C). RMN ^1H : 10,4(s, 1H mobile) ; 8,03(d, J = 2,4Hz, 1H) ; 7,62(dd, J₁=2,4Hz, J₂=8,4Hz, 1H) ; 7,03(d, J = 8,4Hz, 1H) ; 1,3(s, 9H).

Chloro-4 nitro-2 phénol 4f

Rendement = 88%. F = 91°C. IR (cm^{-1}) : (CD_2COCD_2), 3250 (OH) ; 1620, 1580 (C=C). RMN ^1H (CD_2COCD_2) : 10,35(s, 1H mobile) ; 8,04(d, J = 2,5Hz, 1H) ; 7,58(dd, J₁ = 2,5Hz, J₂ = 9,6Hz, 1H) ; 7,12(d, J = 9,6Hz, 1H).

Bromo-4 nitro-2 phénol 4g

Rendement = 64%. F = 84°C. IR (cm⁻¹) : (CDCl₃), 3300 (OH) ; 1620, 1580 (C=C).
 RMN ¹H : 10,3(s, 1H mobile) ; 8,1(d, J = 2,3Hz, 1H) ; 7,55(dd, J₁ = 2,3Hz, J₂ = 9Hz, 1H) ; 6,95(d, J = 9Hz, 1H).

Chloro-2 nitro-4 phénol 4h

Rendement = 56%. F = 114°C. IR (cm⁻¹) : (CDCl₃) 3500 (OH) ; 1590 (C=C). RMN ¹H :
 8,25(s, 1H) ; 8,2(d, J = 9Hz, 1H) ; 7,1(d, J = 9Hz, 1H) ; 6,45(s, 1H mobile).

Chloro-2 nitro-6 phénol 4i

Rendement = 35%. F = 74°C. IR (cm⁻¹) : (CDCl₃), 3200 (OH) ; 1610 (C=C). RMN ¹H :
 10,45(s, 1H mobile) ; 8,02(dd, J₁ = 1,5Hz, J₂ = 8,7Hz, 1H) ; 7,65(dd, J₁ = 1,5Hz, J₂ = 8,7Hz, 1H) ; 6,92(dd, J₁ = J₂ = 8,7Hz, 1H).

Cyano-4 nitro-2 phénol 4j

Rendement = 92%. F = 147°C. IR (cm⁻¹) : (CD₃COCD₃), 3400 (OH) ; 2100 (CN) ;
 1630, 1550 (C=C). RMN ¹H (CD₃COCD₃) : 9,5(s, 1H mobile) ; 8,7(d, J = 2Hz, 1H) ;
 8,15(dd, J₁ = 2Hz, J₂ = 9Hz, 1H) ; 7,45(d, J = 9Hz, 1H).

Hydroxy-4 nitro-3 acétophénone 4k

Rendement = 91%. F = 123°C. IR (cm⁻¹) : (CD₃COCD₃), 3400 (OH) ; 1680 (C=O) ;
 1620 (C=C). RMN ¹H (CD₃COCD₃) : 9,5(s, 1H mobile) ; 8,65(d, J = 2Hz, 1H) ;
 8,2(dd, J₁ = 2Hz, J₂ = 9Hz, 1H) ; 7,25(d, J = 9Hz, 1H) ; 2,5(s, 3H).

Dinitro-2,4 phénol 4l

Rendement = 88%. F = 113°C. IR (cm⁻¹) : (CD₃COCD₃), 3300 (OH) ; 1620, 1600
 (C=C). RMN ¹H (CD₃COCD₃) : 9,7(s, 1H mobile) ; 8,95(d, J = 2,7Hz, 1H) ; 8,5(dd, J₁
 = 2,7Hz, J₂ = 8,7Hz, 1H) ; 7,45(d, J = 8,7Hz, 1H).

Nitro-2 oestrone 4m

Rendement = 79%. F = 178°C. IR (cm⁻¹) : (CDCl₃), 3200 (OH) ; 1735 (C=O) ; 1630,
 1580 (C=C). RMN ¹H : 9,2(s, 1H mobile) ; 7,96(s, 1H) ; 6,82(s, 1H) ; 2,9(m, 2H) ;
 2,5-1,0(m, 13H) ; 0,9(s, 3H).

3) Nitration du phénol par le nitrate de sodium en présence de chlorure métallique

A une solution de 4 mmol de phénol (0,38g) et de 4 mmol de chlorure métallique dans la quantité de solvant indiquée dans le tableau 3, on ajoute 12 mmol de nitrate de sodium commercial (1,09g). La suspension fortement agitée, est portée à 60°C pour la durée indiquée tableau 3. Le traitement final ainsi que la purification des nitrophenols sont identiques à ceux décrits au paragraphe 1 ci-dessus. Les rendements sont précisés dans le tableau 3.

4) Nitration du phénol avec le nitrate d'aluminium

Une suspension de 4mmol de phénol (0,38g) et de 4 mmol (1,5g) de nitrate d'aluminium commercial (Al(NO₃)₃, 9H₂O) dans 6 mL d'éthanol absolu est portée à 50°C pendant 2,5 heures. La suspension initialement blanche devient marron au cours de la montée en température. Le traitement final et la purification sont réalisés comme décrit ci-dessus au paragraphe 1.

Rendement en ortho-nitrophenol 1 : 49%

Rendement en para-nitrophenol 2 : 48%

5) Nitration du phénol avec le nitrate de chrome

A 4mmol de phénol (0,38g) en solution dans 8 mL d'éthanol, on ajoute 4 mmol (1,6g) de nitrate de chrome commercial (Cr(NO₃)₃, 9H₂O). La suspension devient marron au cours du chauffage. Après 1 heure à 40°C, la suspension est portée à 65°C pendant 4 heures. Le traitement final et la purification sont réalisés comme décrit ci-dessus.

Rendement en ortho-nitrophenol 1 : 24%

Rendement en para-nitrophenol 2 : 76%

6) Nitration du phénol avec le nitrate de cuivre

A 4 mmol de phénol (0,38g) en solution dans 6 mL d'éthanol, on ajoute 4 mmol (0,97g) de nitrate de cuivre commercial (Cu(NO₃)₂, 3H₂O). Le mélange bleu au départ est porté 3 heures à reflux (il devient vert). Après refroidissement, le traitement final et la purification sont réalisés comme ci-dessus.

Rendement en ortho-nitrophenol 1 : 52%

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Société Nationale Elf Aquitaine pour l'attribution d'une bourse de thèse à l'un d'entre nous (C. V.), la fourniture de matières premières et la réalisation d'analyses.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) W. Seidenfaden et D. Pawellek, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl 4ème édition, Georg Thieme Verlag, XI, 559 (1971).
- 2) J. P. Alazard, H. B. Kagan et R. Setton, *Bull. Soc. Chim. France*, 1977, 499.
- 3) M. Ouertani, P. Girard et H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4315.
- 4) D. Gaude, R. Le Goaller et J. L. Pierre, *Synth. Commun.* 1986, 16, 63.
- 5) M. J. Thompson et P. J. Zeegers, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 2471.
- 6) J. V. Crivello, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3056.
- 7) E. Santaniello, M. Ravasi et P. Ferraboschi, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 739.
- 8) A. Cornélis, P. Laszlo et P. Pannetreau, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, 93, 961.
- 9) A. Cornélis et P. Laszlo, *Synthesis*, 1985, 909.
- 10) A. Cornélis, P. Laszlo et P. Pannetreau, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 4771.
- 11) D. W. Amos, D. A. Baines et G. W. Flewett, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3191.
- 12) C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5516.
- 13) Nous remercions l'un de nos rapporteurs pour cette intéressante suggestion.