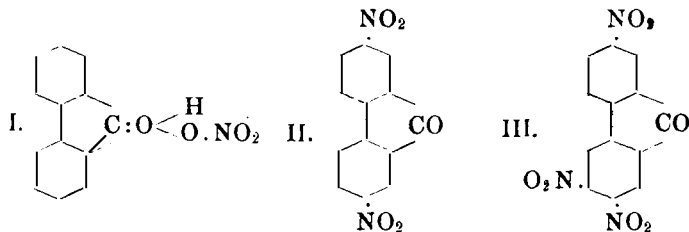


643. Julius Schmidt und Karl Bauer:
 Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon und
 die Abkömmlinge der entstehenden Nitroderivate.

(Eingegangen am 2. November 1905.)

In der vorhergehenden Abhandlung haben wir gezeigt, dass aus den verschiedenen Nitroderivaten des Phenanthrenchinons die entsprechenden Nitrosubstitutionsproducte des Fluorenons erhalten werden können. Da sich diese Bildungsweise der Letzteren als Darstellungsmethode wenig eignet, lag der Wunsch nahe, sie bequemer durch directe Nitrierung des Fluorenons zu gewinnen. Wir haben deshalb die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon einem eingehenden Studium unterzogen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind im wesentlichen folgende.

Die Einwirkung von überschüssiger, concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) auf Fluorenon bei 0° liefert eine Verbindung, deren Verhalten keinen Zweifel darüber lässt, dass sie ein Nitrat des Fluorenons (I), also ein Analogon zu dem von Kehrman und Mattison¹⁾ bereiteten Mononitrat des Phenanthrenchinons darstellt.



Durch Erhitzen des Fluorenons mit rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) entsteht, wie schon vor längerer Zeit G. Schultz²⁾ gefunden hat, der Hauptsache nach 2.7-Dinitrofluorenon (II).

4-Nitrofluorenon, sowie 4.5-Dinitrofluorenon, nach denen wir eifrig suchten, konnten unter den in verschiedener Weise hergestellten Nitrierungsproducten nicht aufgefunden werden. Es unterscheidet sich also der Verlauf der energischen Nitrierung beim Fluorenon und Phenanthrenchinon, der zur Bildung symmetrischer Dinitroproducte führt, insofern, als im ersteren Falle die Nitrogruppen nur die Stellungen 2 und 7, im letzteren Falle³⁾ aber auch die Stellungen 4 und 5 aufsuchen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 343 [1902]. ²⁾ Ann. d. Chem. 203, 104 [1880].

³⁾ J. Schmidt, diese Berichte 36, 3726 [1903].

Beim Kochen von Fluorenon mit einem Gemisch von rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine bisher unbekannt gewesene Verbindung, für die sich nachweisen liess, dass sie das 2.6.7-Trinitro-fluorenon (III) darstellt.

Fluorenon-nitrat (I).

Man erhält es am besten folgendermaassen:

3 g Fluorenon¹⁾ werden mit 6 ccm auf 0° abgekühlter, concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 übergossen. Das hellgelbe Fluorenon verwandelt sich fast augenblicklich in eine rothgelbe Masse, die fest zusammenbackt. Man zerdrückt sie mit einem Glasstabe und lässt sie noch einige Stunden mit der Salpetersäure im Eisschrank stehen. Hierauf wird die Hauptmenge der Salpetersäure abgegossen und das Nitrat auf Thon gestrichen. Da das trockne Nitrat beim Liegen an der Luft allmählich wieder die chemisch gebundene Salpetersäure abspaltet, so ist es recht schwer, den Zeitpunkt zu erkennen, nach welchem das Product von der mechanisch anhaftenden Säure befreit ist. Aus diesem Grunde wurden für die zahlreichen Analysen, von denen wir nur zwei anführen, Substanzproben verwendet, welche verschieden lange auf Thon belassen waren.

Ueber die Ausführung der Analysen ist Folgendes zu bemerken. Das rothgelbe Nitrat wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur einige Stunden in Berührung gelassen, wobei es, wie schon an der Farbenänderung des Productes — es wird gelb — zu erkennen ist, in Salpetersäure und Fluorenon zerfällt. Das Fluorenon wurde abfiltrirt, ausgewaschen, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und dann gewogen. Im Filtrat wurde die Salpetersäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bestimmt. Wegen der eben angeführten Schwierigkeit, das Fluorenonnitrat vollständig zu trocknen, ohne dass es theilweise Zersetzung erleidet, konnten die so ausgeführten Analysen nur annähernde Resultate liefern. Immerhin lassen sie keinen Zweifel darüber, dass die Verbindung die Zusammensetzung 1 Molekül Fluorenon + 1 Molekül Salpetersäure besitzt.

I. Das Product lag 2 Stunden auf dem Thonteller an freier Luft.
0.8000 g Sbst.: 0.1575 g HNO₃ und 0.6460 g Fluorenon.

II. Das Product lag 1 $\frac{1}{4}$ Stunden auf dem Thonteller an freier Luft.
1.000 g Sbst.: 0.2268 g HNO₃ und 0.7550 g Fluorenon.

C₁₃H₈O.NO₃. Ber. HNO₃ 25.90, C₁₃H₈O 74.09.

Gef. » 19.68, 22.68, » 80.75, 75.50.

Das bei diesen Analysen zurückgewonnene Fluorenon stellt eine leuchtend citronengelbe Masse dar, welche scharf bei 88° schmilzt und bei der Verbrennung die für Fluorenon berechneten Zahlen liefert.

¹⁾ Die Darstellung desselben erfolgte nach den Angaben von Graebe, Ann. d. Chem. 279, 257.

Das Fluorenonnitrat zeigt begreiflicher Weise alle Reactionen des Fluorenonns, da es eben sehr leicht in Salpetersäure und Fluorenon zerfällt.

2.7-Dinitro-fluorenon (II), (Formel s. S. 3758).

Die Verbindung entsteht, wie schon G. Schultz¹⁾ gefunden hat, wenn man Fluorenon mit rauchender Salpetersäure erwärmt. Da sich hierbei auch 2.6.7-Trinitrofluorenon bilden kann, so dürfte die Mittheilung nachfolgender Vorschrift nicht überflüssig sein.

5 g Fluorenon werden mit 150 ccm rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) zwei Stunden am Rückflusskühler²⁾ gekocht; die Lösung wird noch warm in $\frac{1}{2}$ L Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Rohproduct schmilzt unscharf zwischen 220° und 250° . Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man daraus das 2.7-Dinitrofluorenon in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 290° . In den Eisessig-Mutterlaugen sind geringe Mengen des nachfolgend beschriebenen Trinitrofluorenonns enthalten, deren Isolirung sich nicht lohnt.

2.6.7-Trinitro-fluorenon (III), (Formel s. S. 3758).

5 g Fluorenon werden mit einem Gemisch von 100 ccm rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) und 50 ccm concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wird in Wasser gegossen, der entstandene braunrothe Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 7.8 g.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Trinitrofluorenon in hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei $180-181^{\circ}$ schmelzen.

0.2199 g Sbst.: 0.3991 g CO_2 , 0.0356 g H_2O . — 0.1590 g Sbst.: 19 ccm N (21.5° , 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 49.52, H 1.59, N 13.33.

Gef. » 49.50, » 1.79, » 13.31.

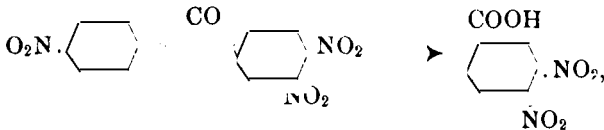
Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aceton. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, beim Erwärmen scheint Sulfurirung einzutreten; denn giesst man die erwärmte Flüssigkeit in Wasser, so entsteht ein weisser, milchiger Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge mit gelber Farbe löst.

¹⁾ G. Schultz, Ann. d. Chem. **203**, 104 [1880].

²⁾ Kochkolben und Kühler sind durch einen am Kühlrohr angeschmolzenen, eingeschliffenen Glasstopfen mit einander verbunden.

Constitutionsbeweis für das 2.6.7-Trinitro-fluorenon — Oxydation desselben zur 3.4-Dinitro-benzoësäure.

Das auf den vorstehenden Seiten geschilderte Verhalten des Fluorenons bei der Nitrirung liess sogleich vermuthen, dass bei der Entstehung des Trinitrofluorenons intermediär 2.7-Dinitrofluorenon sich bildet. Thatsächlich konnte das Trinitrofluorenon vom Schmp. 180—181° aus 2.7-Dinitrofluorenon in der gleichen Weise erhalten werden, wie aus Fluorenon. Daraus folgte, dass von den drei Nitrogruppen zwei die Stellungen 2 und 7 einnehmen, und es blieb nur noch die der dritten zu ermitteln. Auch diese Aufgabe liess sich verhältnissmässig einfach lösen: Bei energischer Oxydation des Trinitrofluorenons mit Kaliumpermanganat resultirte 3.4-Dinitrobenzoësäure. Somit steht die dritte Nitrogruppe in *o*-Stellung zu einer der beiden übrigen,



und die in Frage kommende Verbindung ist als 2.6.7-Trinitrofluorenon anzusprechen.

2 g Trinitrofluorenon werden mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure fein verrieben; die Flüssigkeit wird allmählich mit 100 ccm Wasser versetzt, sodass eine dünnflüssige Paste entsteht. Diese wird in einen geräumigen Kolben gespült und unter Kochen am Rückflusskühler allmählich mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser versetzt. Aus der von ausgeschiedenem Braunstein abfiltrirten heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten gelblich-weiße Nadeln ab. Sie schmelzen bei 165° und erweisen sich auch durch die sonstigen Eigenschaften und die Zusammensetzung als 3.4-Dinitrobenzoësäure.

0.1143 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 748 mm).

$C_7H_4O_6N_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.24.

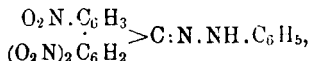
Oxim des 2.6.7-Trinitro-fluorenons, $\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_3 \\ (O_2N)_2 C_6H_2 \end{matrix} > C : N \cdot OH$,

entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Suspension des Trinitrofluorenons mit der concentrirten wässrigen Lösung der entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat. Es krystallisirt aus Alkohol in fast weissen Nadelchen, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen.

0.1377 g Sbst.: 21 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{13}H_6O_7N_4$. Ber. N 16.96. Gef. N 16.97.

Phenylhydrazon des 2.6.7-Trinitro-fluorenonis,

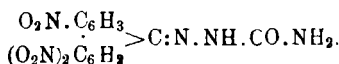


durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des 2.6.7-Trinitrofluorenonis mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin in verdünnt-salzsaurer Lösung bereitet, bildet glänzende, violette Blättchen, welche bei 276° unter Zersetzung schmelzen.

0.1738 g Subst.: 28 ccm N (23.5°, 740 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_5$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.60.

Semicarbazon des 2.6.7-Trinitro-fluorenonis,



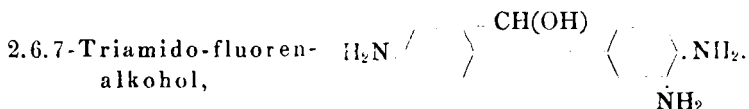
0.4 g 2.6.7-Trinitrofluorenon werden in 20 ccm Alkohol suspendirt und mit einer wässrigen Lösung von 0.3 g Semicarbazidchlorhydrat 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Semicarbazon scheidet sich alsbald als hellgelbe Masse ab. Man filtrirt noch heiss, reibt das Product zur Reinigung nochmals mit heissem Alkohol an und wäscht mit Wasser nach. Das Semicarbazon schmilzt bei 299° unter Zersetzung.

0.1242 g Subst.: 25 ccm N (23.5°, 746 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_6$. Ber. N 22.58. Gef. N 22.38.

Reduction des 2.6.7-Trinitro-fluorenonis mit Zinn und Salzsäure.

Bei der Behandlung des 2.6.7-Trinitrofluorenonis mit Zinn und Salzsäure werden sowohl die drei Nitrogruppen, als auch die Ketongruppe reducirt, und man erhält den 2.6.7-Triamidofluorenalkohol, welcher wegen seiner Unbeständigkeit nur in Gestalt von Salzen untersucht wurde.



In die Suspension von 5 g 2.6.7-Trinitrofluorenon in 75 ccm rauchender Salzsäure werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 12 g Zinn (6 At.-Gew.) eingetragen. Die braungelbe Masse wird zunächst intensiv roth (Azo- und Azoxy-Verbindung), und man erhält schliesslich eine schwach rothe, salzsaure Lösung. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und die Lösung mittels Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft. Dabei hinterbleibt das Trichlorhydrat des 2.6.7-Triamidofluorenalkohols als schwach rötlich gefärbte, blättrige Masse.

0.3174 g Sbst.: 0.4040 g AgCl. — 0.1644 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 743 mm).

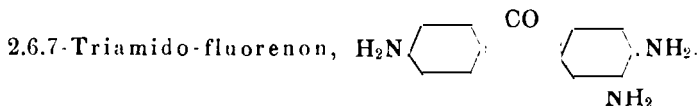
$C_{13}H_{16}ON_3Cl_3$. Ber. N 12.48, Cl 31.64.
Gef. » 12.78, » 31.49.

Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 360°, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Wasser, nicht in Alkohol.

Das Pikrat des 2.6.7-Triamido-fluorenalkohols, $C_{13}H_{13}ON_3$, $3 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, scheidet sich als gelber Niederschlag ab, wenn man die gesättigte, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Pikrinsäure, ebenfalls in gesättigter, wässriger Lösung vermischt. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen allmählich von 175° ab.

0.1203 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{31}H_{22}O_{22}N_{12}$. Ber. N 18.28. Gef. N 18.01.



Zerlegt man das vorstehend beschriebene Chlorhydrat unter Luftzutritt mit Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten, so gelangt man, weil der zunächst entstehende Triamidofluorenalkohol durch den Luft-sauerstoff oxydirt wird, zum Triamidofluorenol.

2 g des Chlorhydrats werden in concentrirter wässriger Lösung mit der Lösung von 5 g Natriumbicarbonat in 60 ccm Wasser versetzt. Es fällt zunächst eine schwach rosa gefärbte Verbindung aus, wahrscheinlich der Triamidofluorenalkohol, die sich aber zusehends braun färbt, sodass sie nach dem Filtriren und Auswaschen eine grünbraune Masse darstellt. Diese wird im Vacuumexsiccator über Kalk getrocknet. Sie schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

0.1712 g Sbst.: 0.4340 g CO_2 , 0.1368 g Sbst.: 0.0766 g H_2O . — 0.1238 g Sbst.: 19 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{13}H_{11}ON_3$. Ber. C 69.33, H 4.88, N 18.66.
Gef. » 69.13, » 5.43, » 17.38.

Es war nicht möglich, eine schärfer stimmende Analyse des Triamidofluorenols zu erhalten, da es sich beim Trocknen selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Angesichts dieser leichten Veränderlichkeit haben wir von einer näheren Untersuchung der Verbindung abgesehen und nur noch constatirt, dass sie beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure ein Chlorhydrat liefert, welches schwarze Blättchen bildet und in Wasser weniger löslich ist als dasjenige des Triamidofluorenalkohols.

Stuttgart, Technische Hochschule.