

Eine neue Methode zur Nitrierung des Carbazols und seiner Derivate

Von

J. Pielichowski und A. Puszyński*

Aus dem Instytut Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Kraków,
Polen

(Eingegangen am 8. April 1974)

A New Method of Nitration of Carbazole and Its Derivatives

Carbazole and its derivatives were nitrated using cupric nitrate in the presence of acetic acid and acetic anhydride. Under these conditions, carbazole is nitrated to 3-nitrocarbazole, and N-alkylcarbazoles are nitrated to 3,6-dinitro derivatives.

Carbazol und seine Derivate wurden bisher nach zwei verschiedenen Methoden nitriert. Die erste, Nitrierung mit Salpetersäure oder mit Nitriergemisch^{1, 2}, liefert neben dem Hauptprodukt als Verunreinigungen einige Polynitroderivate und Oxydationsprodukte; grundsätzlich erfordert dieser Prozeß eine erhöhte Temperatur. Die zweite Methode besteht in einem Nitrierprozeß mit Alkalinitriten oder -nitraten. *Perkin und Plant*³ nitrierten so 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol mittels Kaliumnitrat in Anwesenheit von Schwefelsäure, *Eikman* und Mitarb.⁴ nitrierten Carbazol mittels Natriumnitrit und HNO₃ in Anwesenheit von Essigsäure.

Anwendung von Kupfernitrat in einem Gemisch von Essigsäure mit Essigsäureanhydrid zur Nitrierung des Carbazols und seiner Derivate ergibt gute Ausbeuten und läßt die Reaktion leicht durchführen; charakteristisch ist, daß keine Nebenprodukte erhalten wurden. Im Falle des Carbazols tritt zwar zunächst auch 3-Nitro-9-nitrosocarbazol auf; hieraus wird aber beim Erwärmen mit Essigsäure reines 3-Nitrocarbazol erhalten.

N-Alkyl- oder N-Phenylcarbazole werden ausschließlich zu 3,6-Dinitro-N-alkyl- oder -N-phenylcarbazolen nitriert.

* Jetzige Adresse: Instytut Technologii Organicznej i Tworzy Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, Polen.

Dabei fällt auf, daß beim Carbazol nur *eine* Nitrogruppe eingeführt wird, bei seinen Derivaten dagegen *zwei* Nitrogruppen an Ring-C-Atome gebunden werden.

Das in der ersten Stufe des Nitrierprozesses des Carbazols auftretende 3-Nitro-9-nitrosocarbazol enthält dagegen einen an den Kernstickstoff (Aminogruppe) gebundenen NO-Rest. Mit Kupfernitrat verläuft die Nitrierung von Carbazol und seinen Derivaten leicht und mit hohen Ausbeuten.

Experimenteller Teil

1. Arbeitsweise. Nitrieren

10 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wurden in 26 ml Ac_2O und 15 ml Essigsäure bei 30 °C gelöst und dann 0,05 Mol Carbazol (bzw. dessen Derivate) unter ständigem Rühren in kleinen Portionen eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde in 400 ml eiskaltes Wasser eingegossen. Der Niederschlag wurde getrocknet und dreimal umkristallisiert, wodurch reine Derivate des Carbazols erhalten wurden.

2. 3-Nitrocarbazol

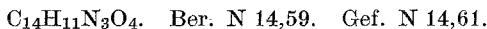
Das aus 8 g Carbazol erhaltene Rohprodukt wog (aus Methanol umkristallisiert) 5,3 g. Dünnschichtchromatographie (Silikagel G auf Aluminiumfolie, DC-Karten Riedel — de Haën, Benzol—Chloroform—Methanol 4 : 2 : 1) zeigte die Anwesenheit von zwei Produkten (R_F -Werte 0,65 und 0,83), die durch direkten Vergleich mit den auf anderem Wege erhaltenen Verbindungen als 3-Nitro-9-nitrocarbazol ($R_F = 0,65$) und 3-Nitrocarbazol ($R_F = 0,85$) identifiziert wurden.

Das erhaltene Gemisch wurde mit 50 ml Essigsäure bis zum Sieden erwärmt, wodurch 4,8 g 3-Nitrocarbazol, Schmp. 215—216 °C, erhalten wurden.



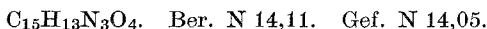
3,6-Dinitro-9-äthylcarbazol

Aus 10 g 9-Äthylcarbazol wurde ein Rohprodukt erhalten, das durch Umkristallisieren aus Methyläthylketon 9,9 g reines 3,6-Dinitro-9-äthylcarbazol, Schmp. 310—311 °C, $R_F = 0,48$, ergab.



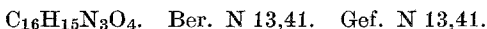
3,6-Dinitro-9-propylcarbazol

Aus 6,2 g 9-n-Propylcarbazol wurden analog 6,3 g reines 3,6-Dinitro-9-n-propylcarbazol, Schmp. 309—310 °C, $R_F = 0,41$, erhalten.



3,6-Dinitro-9-butylcarbazol

7 g 9-n-Butylcarbazol lieferten analog 7,2 g reines 3,6-Dinitro-9-n-butylcarbazol, Schmp. 306—307 °C, $R_F = 0,40$.



3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol

Aus 8,0 g 9-Phenylcarbazol wurde ein Rohprodukt erhalten, das, aus Chlorbenzol umkristallisiert, 8,0 g reines 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol ergab, Schmp. 309—310 °C, $R_F = 0,28$.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 12,57. Gef. N 12,61.

Literatur

- F. Kehrman* und *F. Zweifel*, *Helv. Chim. Acta* **11**, 1213 (1928).
² *H. Fürst* und *J. Bose*, *Chem. Ber.* **84**, 83 (1951).
³ *W. H. Perkin* und *G. Plant*, *J. Chem. Soc.* **119**, 1825 (1921).
⁴ *R. Eikman*, *V. Lukashevich* und *E. Silaeva*, *Org. Chem. Ind. [U.S.S.R.]* **6**, 93 (1939); *Chem. Abstr.* **33**, 7297 (1939).

Doz. Dr. J. Pielichowski
Institut für Chemie und
chemische Technologie
Warszawska 24
Kraków
Polen