

Eine neue Methode zur Nitrierung des Fluorenons mit Kupfernitrat in Eisessig—Essigsäureanhydrid

Kurze Mitteilung

Von

Jan Pielichowski und Jan Obrzut

Institut Chemii i Technologii Organicznej Politechniki, Kraków, Polen, und
Instytut Fizyki Politechniki Krakowskiej, Kraków, Polen

(Eingegangen am 27. April 1977)

A New Method of Nitration of Fluorenone

Fluorenone was nitrated using cupric nitrate in the presence of acetic acid and acetic anhydride. Nitration was carried out under mild conditions; 2-nitrofluorenone was obtained as the only product.

Die Nitrierung des Fluorenons mit Nitriergemisch dauert bei erhöhten Temperaturen mehrere Stunden; ist wenig selektiv und bereitet entsprechende Schwierigkeiten bei der Isolierung einheitlicher Reaktionsprodukte. Auf diese Weise wurden bisher 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon¹, 2,4,7-Trinitrofluorenon^{2, 3} und 4,5-Dinitrofluorenon⁴ gewonnen. Unsere Versuche, nach dieser Methode 2-Nitrofluorenon herzustellen blieben ohne Erfolg, vor allem wegen kleiner Umsätze; das Fluorenon reagiert außerdem unter diesen Bedingungen zu einem Gemisch mehrerer Produkte.

Weil die Schwierigkeiten bei der Herstellung von Mononitrofluorenonen schon seit langem bekannt sind, mußte man sich mehrstufiger Synthesen bedienen. *Schmidt* und *Bauer*⁶ gingen bei der Synthese von 2-Nitrofluorenon und 4-Nitrofluorenon von Phenanthrenochinon aus, *Lang-ecker*⁷ von Acetyloximfluorenon. *Bardot*⁸ hat 3-Nitrofluorenon aus 3-Nitrophenanthrenchinon erhalten, *Cawrtot* und *Moreaux*⁹ haben zuerst 2,5-Dinitrofluorenon selektiv reduziert und das so entstandene 2-Amino-5-nitrofluorenon deaminiert.

Unsere Versuche erlauben, 2-Nitrofluorenon einfacher herzustellen. Sehr gute Ergebnisse haben wir erzielt, wenn wir die Nitrierung des

Fluorenons mittels Kupfernitrat in einer Lösung von $AcOH$ und Ac_2O durchgeführt haben. Die gleiche Methode haben wir schon früher mit Erfolg bei einer selektiven Synthese der Nitroderivate von Carbazol und seinen *N*-Alkoxyderivaten eingesetzt⁵. Im Vergleich mit den konventionellen Nitrierungsmethoden erlaubt die Nitrierung mit Kupfernitrat in essigsaurer Lösung das Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten. Es soll betont werden, daß bei dieser einstufigen Synthese nur *ein* Reaktionsprodukt entsteht; obwohl die Nitrierung nicht zu Ende verläuft (nach 4stdg. Nitrierung konnten wir durch Dünnschicht-Chromatographie immer noch nicht umgesetztes Fluorenon nachweisen) ist die Abtrennung des 2-Nitrofluorenons durch Kristallisatin sehr einfach.

Experimenteller Teil

5 g $Cu(NO_3)_2$ wurden in 15 ml Ac_2O gelöst und im Wasserbad auf 40 °C thermostatiert. Zu dieser Lösung wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 0,02 Mol (3 g) Fluorenon ($R_f = 0,54$, Silufol, n-Hexan — $CHCl_3$ 1 : 1,5), in 25 ml $AcOH$ innerhalb 30 Min. zugegeben; dann wurde noch 90 Min. bei 40° gehalten, der Inhalt des Reaktionsgefäßes in 400 ml H_2O gegossen, abgesaugt, mit destill. Wasser gewaschen, getrocknet und aus einer Lösung, die aus 150 ml $EtOH$, 20 ml $EtOAc$ und 20 ml C_6H_6 bestand, umkristallisiert: 2,8—3 g 2-Nitrofluorenon, gelbe Kristalle, Schmp. 248—249 °C, $R_f = 0,76$ (n-Hexan — $CHCl_3$, 1 : 4, Silufol).

$C_{13}H_7NO_3$. Ber. C 69,33, H 3,11, N 6,22.

Gef. C 69,42, H 3,15, N 6,10.

Falls während der Reaktion heftige Stickstoffoxid-Entwicklung auftritt, muß man vor der Kristallisation des 2-Nitrofluorenons ölige Nebenprodukte entfernen, indem man das gesamte Rohprodukt in Benzol löst, und die Lösung durch eine Säule, $h = 5$ —7 cm, fließen läßt, die mit Silicagel, 80 mesh, gefüllt wurde.

Massenspektrum von 2-Nitrofluorenon: 150 (Intens. 44), 151 (98), 152 (20), 179 (27), 195 (44), 225 (100), 226 (16), 227 (3).

Literatur

- ¹ M. S. Newman und H. Bodew, Org. Synth. **42**, 95 (1962).
- ² M. Orchin und L. Reggel, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1225 (1947).
- ³ M. S. Newman und W. B. Lutt, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2469 (1956).
- ⁴ F. E. Ray und W. C. Francis, J. Org. Chem. **8**, 52 (1943).
- ⁵ J. Pielichowski und A. Puszyński, Mh. Chem. **105**, 772 (1973).
- ⁶ J. Schmidt und K. Bauer, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3742 (1905).
- ⁷ E. H. Langecker, J. Prakt. Chem. **132**, 145 (1931); Chem. Abstr. **26**, 981 (1931).

- ⁸ *F. E. Bardot*, *Anal. asoc. quim. Argent.* **19**, 117 (1931); *Chem. Abstr.* **26**, 1275 (1931).
- ⁹ *Ch. Caurtot* und *J. Moreaux*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci* **217**, 453 (1943); *Chem. Abstr.* **39**, 1638 (1945).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. J. Pielchowski
Instytut Chemii i Technologii
Organicznej Politechniki Krakowskiej
ul. Warszawska 24
PL-31-155 Kraków
Polen