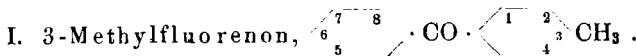


273. Fritz Ullmann und Ed. Mallet:
Ueber einige Fluorenonderivate.

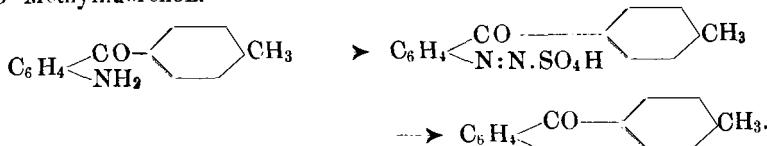
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Analog der Synthese des Fluorenons aus *o*-Aminobenzophenon durch salpetrige Säure haben wir das 3-Methylfluorenon und das 2-Nitrofluorenon dargestellt.



Zur Herstellung des zu den Versuchen nötigen *o*-Aminophenyl-*p*-tolyl-ketons, wurde in der *p*-Tolyl-*o*-Benzoësäure die Carboxylgruppe durch Amid ersetzt, entsprechend der von Graebe und Ullmann¹⁾ für Aminobenzophenon angegebenen Methode. Da diese Darstellung inzwischen auch von H. Kippenberg²⁾ angewandt wurde, brauchen wir nicht weiter darauf einzugehen.

Das *o*-Aminoketon liefert entsprechend folgenden Formeln das 3-Methylfluorenon.



5 g *o*-Aminophenyl-*p*-tolyl-keton wurden in 25 cm 10-procentiger Schwefelsäure gelöst, und mit 1.8 g Natriumnitrit diazotirt. Beim Erwärmen der Diazolösung trübe sich dieselbe unter heftiger Stickstoffentwickelung. Das gebildete 3-Methylfluorenon wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung von etwas gebildetem *o*-Oxyphenyl-*p*-tolyl-keton durch Waschen mit Natronlauge befreit und der Aether hierauf verdunstet. Das hinterbleibende Methylfluorenon ist sofort fast rein. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gelbe Krystallblättchen, welche bei 66.5° (corr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und unlöslich in Wasser, aber flüchtig mit Wasserdämpfen.

0.1246 g Sbst.: 0.8944 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.60, H 5.15.

Gef. » 86.34, » 5.31.

Die Ausbeute war 4 g 3-Methylfluorenon und 0.2 g *o*-Oxyphenyl-*p*-tolyl-keton. Letztere Verbindung schmilzt bei 61.5° und ist identisch mit dem von I. Goldberg erhaltenen Product³⁾.

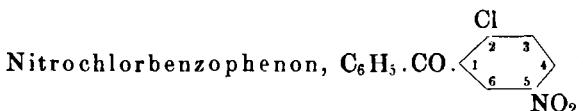
¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 16.

²⁾ Diese Berichte 30, 1132.

³⁾ Irma Goldberg, Sur qq. dérivés des acides alcoyle-oxybenzoïques. Thèse inaug. Genève 1897.

II. 2-Nitrofluoren.

Das durch Condensation des Chlorides der Nitrochlorbenzoësäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{I})\text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \text{ (2)} \text{ (5)}$, mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Nitrochlorbenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \text{ (2)} \text{ (5)}$, verwandelt sich beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Nitroaminobenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \text{ (2)} \text{ (5)}$. Letzteres liefert beim Diazotiren und nachfolgenden Erhitzen der Lösung fast quantitativ 2-Nitrofluorenon.

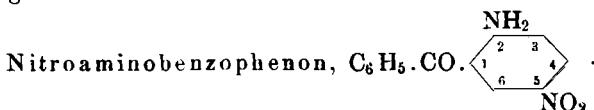


10 g bei 120° getrockneter 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure wurden, mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid gemengt, auf dem Wasserbade erwärmt und das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuuin abdestillirt. Man verdünnt hierauf mit ca. 100 ccm Benzol, giebt 10 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt während einer Stunde auf dem Wasserbade. Nach der Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung mit Wasser wäscht man die Benzollösung mit Salzsäure, Wasser und Natronlauge und verdunstet das Lösungsmittel. Man erhält so das Nitrochlorbenzophenon sofort rein.

Für die Analyse wurde das Product aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch man weisse Krystallnadeln vom Schmp. 86° (corr.) erhielt. 0.1508 g Sbst.: 7.9 ccm (24° , 727 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NO}_3\text{Cl}$. Ber. N 5.35, Gef. N 5.64.

Das Nitrochlorbenzophenon ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser. In demselben ist das Chloratom ebenso leicht beweglich wie in dem von Schöppff¹⁾ beschriebenen Bromnitrobenzophenon; zudem sind die Ausbeuten besser, als mit der entsprechenden Bromverbindung.



5 g Nitrochlorbenzophenon wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak während 3–4 Stunden im Einschlussrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Röhre mit grossen gelbrothen Krystallprismen von blauem Reflex erfüllt, welche das gesuchte Nitro-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3774.

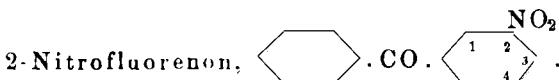
aminobenzophenon waren. Das Product war sofort rein und schmolz bei 161.5° (corr.). Ausbeute 4.5 g.

0.1414 g Sbst.: 0.3357 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

0.1457 g Sbst.: 15.8 ccm (23° , 729 mm).

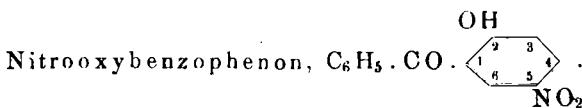
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 64.46, H 4.13, N 11.57.
Gef. » 64.75, » 4.35, » 11.74.

Das Nitroaminobenzophenon löst sich leicht in Alkohol und Eisessig in der Wärme auf. In Säuren ist es mit gelbrother Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser fällt die freie Base wieder aus.



Beim Behandeln von 5 g Nitroaminobenzophenon mit 1.5 g Natriumnitrit und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure in der beim Aminophenyl-*p*-tolyl-keton angegebenen Weise erhielt ich 3.5 g 2-Nitrofluoren vom Schmp. 218.5° (corr.). Dieses Nitrofluoren ist, wie aus den Eigenschaften bestimmt hervorgeht, identisch mit dem von Schultz¹⁾ durch Nitriren von Fluoren erhaltenem Product, und wird die von ihm ermittelt Constitution durch vorstehende Synthese bestätigt.

Als Nebenproduct wurde 0.2 g Nitrooxybenzophenon erhalten.



Diesen in obiger Reaction als Nebenproduct erwähnten Körper erhält man leicht und in quantitativer Ausbeute, wenn man das oben beschriebene Nitrochlorbenzophenon mit 1– $1\frac{1}{2}$ Molekülen Kaliumhydroxyd und etwas Wasser im Einschlusserohr während 5–6 Stunden auf $150-160^{\circ}$ erwärmt. Die stark gelb gefärbte, klare Lösung gibt beim Neutralisiren mit Salzsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und das gesuchte Nitrooxybenzophenon ist. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man weisse glänzende Krystalle vom Schmp. $124-124.5^{\circ}$.

0.1746 g Sbst.: 8.8 ccm (18° , 728 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.6.

¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 103.