
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ANTONINO ARCORIA, EMANUELE MACCARONE,
GIUSEPPE MUSUMARRA, GUIDO ROMANO

Sulla nitrurazione del 2-tienil-fenil-chetone

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 53 (1972), n.5, p. 436–440.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_53_5_436_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

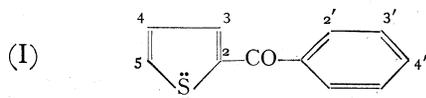
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sulla nitrurazione del 2-tienil-fenil-chetone* (*). Nota di ANTONINO ARCORIA, EMANUELE MACCARONE, GIUSEPPE MUSUMARRA e GUIDO ROMANO, presentata (**) dal Socio A. MANGINI.

SUMMARY. — 2-Thienyl-phenyl-ketone was nitrated with nitric acid in acetic anhydride or in sulphuric acid. 4-Nitro-2-thienyl-phenyl-ketone, 5-nitro and 3-nitro isomers were formed. In Ac_2O the isomer percentages, determined by G.L.C. and U.V. spectroscopy, were 51,8%, 45,8% and 2,4% respectively. In sulphuric acid the 4-nitro isomer percentage increased (65%), owing to the greater deactivating effect of the carbonyl group protonated on oxygen.

In continuazione delle ricerche sui derivati tiofenici [1-3] e in relazione agli studi condotti da vari Autori sulla nitrurazione del tiofene sostituito con aggruppamenti disattivanti [4-7], abbiamo preso in considerazione la nitrurazione del 2-tienil-fenil-chetone (I)



La nitrurazione è stata eseguita con acido nitrico in anidride acetica e con miscela solfonitrica, per analizzare l'effetto dei due agenti nitranti sulla conversione e sulla distribuzione isomerica dei nitro composti, in funzione della temperatura, e del rapporto molare substrato/acido nitrico.

I risultati delle esperienze condotte con acido nitrico in anidride acetica sono raggruppati in Tabella I.

La distribuzione degli isomeri è stata determinata mediante la gascromatografia e la spettroscopia U.V., dopo identificazione dei prodotti di nitrurazione mediante confronto con i composti modello ottenuti per sintesi diretta dai nitro-tenoilcloruri con benzene e AlCl_3 (vedi parte sperimentale).

La nitrurazione del 2-tienil-fenil-chetone porta alla formazione del 4-nitro-2-tienil-fenil-chetone con una percentuale compresa tra 48,6% e 56%, all'isomero 5-nitro con una percentuale tra 42,4% e 48,6% e all'isomero 3-nitro in quantità pari al 2,4%, in valore medio, tale miscela pertanto risulta esente dai nitro-fenil derivati, come è stato messo in evidenza dalla cromatografia su strato sottile.

Nella nitrurazione a 50°C con rapporto molare 1 : 1 si hanno bassi valori di conversione; aumentando, invece, il rapporto molare, la conversione aumenta sensibilmente fino a raggiungere il 78% ca.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. nell'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Catania.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1972.

TABELLA I

Nitrurazione del 2-tienil-fenil-chetone in anidride acetica.

N.	Temp. °C	Tempo (minuti primi)	Rapporto molare substrato ac.nitrico	Conver- sione %	Composizione isomerica (%)			$\frac{4\text{-NO}_2}{5\text{-NO}_2}$
					3-NO ₂	4-NO ₂	5-NO ₂	
1	50	60	1 : 1	25,4	2,4	50,0	47,6	1,05
2	50	120	1 : 1	30,3	2,0	53,0	45,0	1,18
3	50	180	1 : 1	35,6	2,0	52,0	46,0	1,13
4	50	240	1 : 1	37,9	2,1	54,1	43,8	1,23
5	50	120	1 : 1,5	46,7	2,8	52,4	44,8	1,17
6	50	120	1 : 2	65,4	2,8	51,1	46,1	1,11
7	50	120	1 : 3	77,8	2,8	51,4	45,8	1,12
8	15	120	1 : 2	57,3	1,6	56,0	42,4	1,32
9	25	120	1 : 2	57,4	1,9	52,8	45,3	1,17
10	40	120	1 : 2	63,3	2,4	51,5	46,1	1,12
11	70	60	1 : 1	37,0	2,9	48,9	48,2	1,01
12	70	180	1 : 1	42,2	2,8	48,6	48,6	1,00

La composizione degli isomeri non viene sostanzialmente modificata dai rapporti molari adottati, bensì dalla temperatura; infatti, il rapporto $4\text{-NO}_2/5\text{-NO}_2$, diminuisce leggermente con l'aumentare della temperatura di reazione.

Le nitrurazioni in acido solforico al 75 % e 80 % ⁽¹⁾ (Tabella II) hanno messo in evidenza una maggiore resa in nitro composti ed una distribuzione isomerica differente rispetto a quelle in anidride acetica; in particolare, il rapporto tra il 4-nitro-2-tienil-fenil-chetone e l'isomero 5-nitro, che in anidride acetica è compreso tra 1,00-1,32, si eleva sino a raggiungere il valore di 1,90 in H₂SO₄ all'80 %.

Il più elevato valore del rapporto $4\text{-NO}_2/5\text{-NO}_2$, registrato con l'impiego di miscela solfonitrica, può interpretarsi con la protonazione del gruppo carbonilico del 2-tienil-fenil-chetone [8] che promuove la formazione dell'isomero 4-nitro in serie tiofenica [7], in analogia a quanto si verifica in serie benzenica per la posizione *meta* [9].

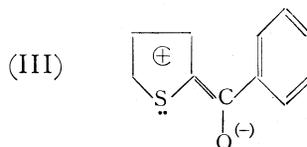
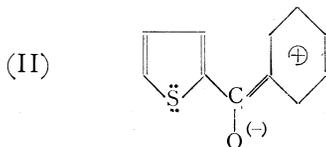
(1) A percentuali di acido solforico inferiori al 75 % non è stato possibile condurre la nitrurazione per l'insolubilità del 2-tienil-fenil-chetone; a concentrazioni superiori all'80 % è stata osservata la formazione di dinitro derivati.

TABELLA II

Nitrazione del 2-tienil-fenil-chetone in acido solforico a 25° C
(rapporto molare 1 : 1).

N.	H ₂ SO ₄ %	Tempo (minuti primi)	Conversione %	Composizione isomerica %			$\frac{4\text{-NO}_2}{5\text{-NO}_2}$
				3-NO ₂	4-NO ₂	5-NO ₂	
1	75	120	95,1	0,8	58,8	40,4	1,46
2	80	60	84,9	1,1	64,8	34,1	1,90
3	80	120	96,6	0,8	64,6	34,6	1,87

Dai risultati ottenuti si può desumere che nella nitrazione del 2-tienil-fenil-chetone(I), per quanto sia stata messa in evidenza una minore coniugazione del sistema fenil-carbonile(II), rispetto a quello tienile-carbonile(III) [10-12], che tende a disattivare maggiormente il ciclo tiofenico, la reattività dell'eterociclo prevale su quella del fenile, che rimane inerte alla sostituzione elettrofila esaminata, almeno nelle condizioni operative adottate.



PARTE SPERIMENTALE

SINTESI

2-Tienil-fenil-chetone.

Ottenuto per condensazione del benzoilcloruro con tiofene in presenza di tetracloruro di stagno [13].

3-Nitro-2-tienil-fenil-chetone.

Una miscela di 3-nitro-tenoilcloruro (g 1,9), ottenuto dal corrispondente acido [14] con cloruro di tionile⁽²⁾, benzene (ml 20) e cloruro di alluminio (g 3,3), dopo 2 ore di riscaldamento a b.m., viene versata su ghiaccio ed HCl

(2) Preparato secondo la normale tecnica di clorurazione (rese del 75%); cristallizzato da etere di petrolio leggero si presenta in aghi giallini fondenti a 35° C.

Analisi:

trov. % : C 31,18; H 1,12; N 7,23;
per C₅H₂ClNO₃S calc. : 31,34; 1,05; 7,31.

conc. Si estrae, quindi, con benzene e dopo lavaggio con acqua si essicca: l'estratto viene svaporato e il residuo purificato su colonna di gel di silice (eluente cloroformio); dalle prime frazioni dopo eliminazione dal solvente residua il grezzo solido, che viene ulteriormente purificato per cristallizzazione da ligroina leggera. Il chetone puro si presenta in prismi giallini, p.f. 65° C. Resa 62 %.

Analisi:

	trov. %:	C 56,76;	H 2,96;	N 6,04;
per $C_{11}H_7NO_3S$	calc.	56,64;	3,02;	6,01.

4-Nitro-2-tienil-fenil-chetone.

Sintetizzato secondo le indicazioni fornite per l'isomero 3-nitro dal 4-nitro-2-tenoilcloruro [15]. Dopo evaporazione dell'estratto benzenico, il residuo viene direttamente cristallizzato da ligroina pesante. Piastre di colore giallo chiaro, p.f. 120-1° C. Resa 82 %.

Analisi:

	trov. %:	C 56,59;	H 3,06;	N 6,08;
per $C_{11}H_7NO_3S$	calc.	56,64;	3,02;	6,01.

5-Nitro-2-tienil-fenil-chetone.

È stato ottenuto secondo le modalità descritte per l'isomero 3-nitro dal 5-nitro-2-tenoilcloruro [15]. Il grezzo, residuo dall'estratto benzenico, cristallizza da alcool etilico in aghi giallo chiari, p.f. 118-9° C. Resa 68 %.

Analisi:

	trov. %:	C 56,55;	H 3,07;	N 6,06;
per $C_{11}H_7NO_3S$	calc.	56,64;	3,02;	6,01.

2-Tienil-nitrofenil-chetoni.

I tre isomeri 2'-, 3'- e 4'-nitro sono stati ottenuti per condensazione dei corrispondenti nitrobenzoylcloruri con tiofene in solfuro di carbonio con l'impiego di cloruro di alluminio anidro [16].

NITRAZIONE

A g 0,94 ($5 \cdot 10^{-3}$ moli) di 2-tienil-fenil-chetone in ml 4 di Ac_2O o H_2SO_4 è stata aggiunta la miscela nitrante (ml 0,21 di acido nitrico distillato [17], pari a $5 \cdot 10^{-3}$ moli, in ml 10 di anidride acetica o acido solforico). La miscela di reazione, tenuta sotto agitazione, dopo il tempo stabilito, è stata versata in ghiaccio, neutralizzata con soda ed estratta con etere etilico. L'estratto è stato quindi, seccato, filtrato ed evaporato. Infine, il residuo viene sottoposto all'analisi qualitativa dei componenti mediante la cromatografia su strato sottile (gel di silice, eluente: benzene, lampada u.v.: 254 m μ) e confronto con i composti modello.

DETERMINAZIONE DEGLI ISOMERI

Mediante la gascromatografia sono state calcolate le percentuali del 2-tienil-fenil-chetone non reagito, del 3-nitro-2-tienil-fenil-chetone e della somma degli isomeri 4- e 5-nitro. Le singole percentuali di questi due ultimi termini, invece, sono state determinate all'ultravioletto, attraverso misure di densità ottica a due diverse lunghezze d'onda.

Per le analisi gascromatografiche è stato utilizzato un apparecchio Carlo Erba mod. C. La colonna ($L = 80$ cm, $\varnothing = 4$ mm), riempita di metilsilicone polimero al 25 % su Chromosorb P 30-60 mesh, ha lavorato a 228° C; come gas di trasporto è stato utilizzato elio a $0,45$ Kg/cm² pari a $7,5$ l/h.

Per le analisi u.v. è stato usato uno spettrofotometro Hitachi-Perkin-Elmer mod. EPS 3T.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ARCORIA, E. MACCARONE, G. MUSUMARRA e G. ROMANO, « J. Heterocyclic Chem. », 9, 849 (1972).
- [2] A. ALBERGHINA, A. ARCORIA, S. FISICHELLA e G. SCARLATA, « Spectrochim. Acta », 28A, 2063 (1972).
- [3] A. ARCORIA, E. MACCARONE, G. MUSUMARRA e G. ROMANO, « Spectrochim. Acta », 29A, 161 (1973).
- [4] S. GRONOWITZ, in « Advances in Heterocyclic Chemistry », vol. 1. A. R. Katritzky Ed., Academic Press, New York, N.Y., 1963, p. 52.
- [5] J. TIROUFLET e P. FOURNARI, « Bull. Soc. Chim. France », 1651 (1963).
- [6] B. OSTMAN, « Acta Chem. Scand. », 22, 2754 (1968).
- [7] J. L. GOLDFARB, J. B. VOLKENSTEIN e L. I. BELENKIJ, « Angew. Chemie », Int. Ed., 7, 519 (1968).
- [8] C. PARKANYI, V. HORAK, J. PECKA e R. ZAHRADNIK, « Coll. Czech. Chem. Commun », 31, 835 (1966).
- [9] R. B. MOODIE, J. R. PENTON e K. SCHOFIELD, « J. Chem. Soc. » (B) 578 (1969).
- [10] J. DE HERR, « J. Am. Chem. Soc. », 76, 4802 (1954).
- [11] A. MANGINI e A. TUNDO, « Z. elektrochem. », 64, 694 (1966); L. KAPER e TH. J. DE BOER, « Spectrochim. Acta », 26A, 2161 (1970).
- [12] C. ANDRIEU e Y. MOLLIER, « Bull. Soc. Chim. France », 831 (1969).
- [13] C. ANDRIEU, Y. MOLLIER e N. LOZAC'H, « Bull. Chem. Soc. France », 827 (1969).
- [14] I. J. RINKES, « Rec. Trav. Chim. », 53, 643 (1934).
- [15] I. J. RINKES, « Rec. Trav. Chim. », 52, 538 (1933).
- [16] W. STEINKOFF e E. GUNTHER, « Ann. », 522, 28 (1936).
- [17] G. A. BENFORD e C. K. INGOLD, « J. Chem. Soc. », 929 (1938).