

9. [*N-n*-Butyl-*N*-benzoyl-amino]-phenylacetonitril (VII): Nach Vorschrift 8 erhält man aus 1,61 g Benzalbutylamin (0,01 Mole), 1,3 g Benzoylcyanid (0,01 Mole) und 10 Tropfen Trimethylaminlösung 2,4 g (83% d. Th.) VII vom Schmp. 99°.

$C_{19}H_{20}ON_2$ (292,3) Ber. C 78,0 H 6,9 N 9,6 Gef. C 77,9 H 6,8 N 9,7

10. 1-[*N*-Cyclohexyl-*N*-benzoyl-amino]-1-cyan-cyclohexan (VIII): 1,79 g Cyclohexyliden-cyclohexylamin (0,01 Mole) werden mit 1,3 g Benzoylcyanid (0,01 Mole) in Äther gelöst und über Nacht stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 189°; Ausb. 2,1 g (68% d. Th.).

$C_{20}H_{26}ON_2$ (310,4) Ber. C 77,3 H 8,4 N 9,0 Gef. C 77,1 H 8,6 N 9,2

11. α -[α -Benzoyl- β -phenyl-hydrazino]-isobuttersäurenitril (IX): 1,48 g Acetonphenylhydrazon (0,01 Mole) werden mit 1,3 g Benzoylcyanid in Äther gelöst. Nach einigen Stunden werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Durch Eindunsten des Äthers läßt sich eine weitere Menge Substanz gewinnen, Schmp. 168°; Ausb. 1,8 g (65% d. Th.).¹⁾

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279,3) Ber. C 73,0 H 6,1 N 15,0 Gef. C 73,0 H 6,1 N 14,9

398. Fr. Hein und Hubert Müller: Papierchromatographische Untersuchungen an Organochromverbindungen; Nachweis des Dibenzolchroms in den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf sublimiertes Chromchlorid

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena]
(Eingegangen am 7. September 1956)

Es wird gezeigt, daß die verschiedenen Organochromverbindungen sich papierchromatographisch gut unterscheiden lassen, was eine bequeme Untersuchung des bei der Präparation anfallenden Gemisches dieser Verbindungen ermöglicht. Dabei stellte sich heraus, daß auch Dibenzolchromverbindungen bei der Grignard-Reaktion entstehen, während im Chromatogramm kein Anzeichen für die sog. Pentaphenylchromverbindungen gefunden wurde.

Nach der erfolgreichen Anwendung der säulenchromatographischen Methode¹⁾ auf die adsorptive Trennung der Organochromverbindungen erschien es wünschenswert, das Rohbromidgemisch auch papierchromatographisch zu untersuchen. Wir hielten dies für um so angebrachter, als wir bei den Verbindungen der sog. „Pentaphenylchromreihe“ in der Säule keine Anzeichen für eine charakteristische Zonenbildung beobachtet hatten.

Zur Klarstellung der Verhältnisse und zur Ermittlung der besten Bedingungen für die papierchromatographische Trennung der „Polyphenylchromverbindungen“ wurden zunächst Versuche mit dem sog. „Tri- und Tetraphenylchromjodid“ als Vertretern einheitlicher Substanzen der „Tri- und Tetraphenylchromreihen“ durchgeführt.

Methodik: Als am besten geeignet erwiesen sich die Verfahren der aufsteigenden Chromatographie auf dem Papier 2043a und der Ringchromatographie auf der Sorte 2045a der Firma Schleicher & Schüll unter Verwendung von wassergesättigtem Isobutylalkohol. Die beiden Phenylchromjodide wurden in 1-proz. Lösungen in Chloroform oder besser in absol. Methanol aufgebracht.

¹⁾ Vergl. Fr. Hein u. K. W. Fischer, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

Die Chromatogramme wurden nach folgenden Verfahren entwickelt:

a) Mit alkohol. Jodlösung, wobei intensiv farbige Polyjodide entstanden. Nachbehandlung mit 5-proz. NaOH. Erfassungsgrenzen: 1 γ Tetraphenylchromjodid (braungelb) und 0.1 γ Triphenylchromjodid (braunviolett).

b) Mit Benzidin-Eisessig nach Zersetzung und Oxydation des adsorbierten Materials zum Chromat. Erfassungsgrenze: ca. 3 γ für Tri- und Tetraphenylchromverbindungen.

Erwartungsgemäß wurden die beiden Phenylchromjodide in charakteristisch unterschiedlicher Weise adsorbiert, ebenso die entsprechenden Bromide und Chloride; nur fielen bei diesen die Entwicklungsfarben mit alkohol. Jodlösung etwas anders und auch nicht so unterschiedlich aus (vergl. Tafel 1).

Tafel 1. R_F -Werte verschiedener „Tri-“
und „Tetraphenylchromsalze“
Aufsteigmethode, Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043a, bei 22°

Substanz	R_F	Färbung mit Jodlösung
„Tetraphenylchromjodid“ . . .	0.79	braungelb
„Triphenylchromjodid“	0.65	braunviolett
„Tetraphenylchrombromid“ . .	0.76	braungelb
„Triphenylchrombromid“	0.57	braunrot
„Tetraphenylchromchlorid“ . .	0.75	braungelb
„Triphenylchromchlorid“	0.58	braungelb

Der jeweilige Substanzeinsatz belief sich auf 20 γ . Die Schwankung der R_F -Werte betrug ± 0.02 .

Nachdem so die Eignung der Papierchromatographie zur Charakterisierung der „Tri-“ und „Tetraphenylchromverbindungen“ erwiesen war, wurde das bei der Darstellung der Organochromverbindungen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf sublimiertes Chromchlorid erhaltene Substanzgemisch, das sog. Rohbromid, untersucht, von welchem 80–160 γ chromatographiert wurden. Dabei wurden nun drei deutlich verschiedene Adsorptionsflecke variabler Größe beobachtet, die durch folgende R_F -Werte und Jodierungsfarben gekennzeichnet waren:

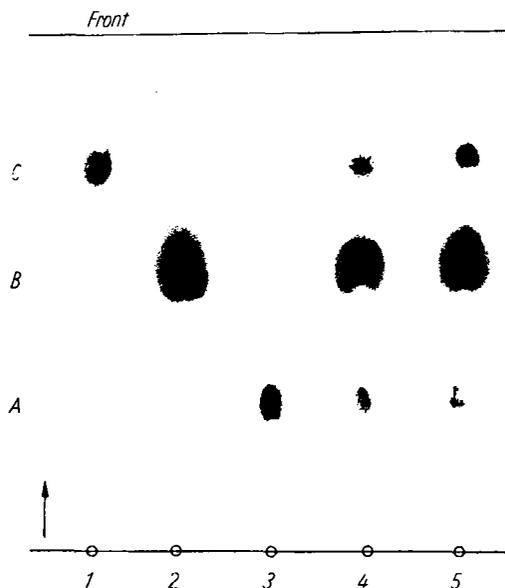
Fleck A $R_F = 0.26$ violett, sehr schnell verblassend
Fleck B $R_F = 0.57$ braunrot
Fleck C $R_F = 0.79$ braungelb

Wie die Abbildung zeigt, entspricht der Fleck B, der seinem Umfang nach die Hauptmenge der aufgetragenen Substanz enthält, in seinem R_F -Wert und seiner Farbe weitgehend dem reinen „Triphenylchrombromid“, während der bedeutend kleinere Fleck C in seiner Charakteristik auf das „Tetraphenylchrombromid“ hinweist, womit die gleichzeitige Anwesenheit dieser beiden Substanzen im Rohbromid erneut dargetan ist.

Der Fleck A, der in seiner Größe mit dem Fleck C vergleichbar ist, hatte im Säulenchromatogramm kein Gegenstück, wahrscheinlich weil die Säulenmethode nicht empfindlich genug war, um bei den geringen Konzentrationen der betreffenden Substanz genügend anzusprechen. Daß er keine Zufallserscheinung darstellte, war daraus zu entnehmen, daß auch mehrfach umge-

fälltes Rohbromid (durch Eintropfen der Chloroformlösung in absol. Äther) immer wieder das gleiche Chromatogramm, d. h. auch stets wieder den Fleck A ergab. Er fehlte im Chromatogramm nur dann, wenn das Rohbromid über einen Anionenaustauscher in das entsprechende Basengemisch übergeführt und dieses mit KBr wieder in das Bromidgemisch zurückverwandelt wurde. Daraus war zu schließen, daß die den Fleck A verursachende Substanz im Verlauf der Operationen, die u. a. auch die Extraktion des wiedergebildeten Bromidgemisches aus dem wäßrigen Reaktionsmilieu mittels Chloroforms umfaßten, wegen zu großer Wasserlöslichkeit nicht mehr in genügendem Maße in die Chloroformschicht hineingegangen war.

Diese Vermutung wurde bestätigt, als die extrahierte noch schwach gelbe wäßrige Reaktionslösung ebenfalls chromatographiert wurde. Dabei wurde der Fleck A in guter Ausprägung neben einer schwachen Andeutung von Fleck B („Triphenylchrombromid“) erhalten, während der Fleck C („Tetraphenylchrombromid“) hier nicht beobachtet werden konnte.



Chromatogramm verschiedener Organochromverbindungen und ihrer Gemische

- 1 reines Dibiphenylchrom(I)-bromid ~ Tetraphenylchrombromid
- 2 reines Biphenylbenzolchrom(I)-bromid ~ Triphenylchrombromid
- 3 reines Dibenzolchrom(I)-bromid
- 4 Gemisch von 1, 2 und 3 (Mischungsverhältnis 1:4:1)
- 5 Rohbromid

Bei unbefangener Beurteilung der Verhältnisse hätte man nun zu der Auffassung kommen können, daß die Substanz, die sich durch den Fleck A bemerkbar machte, der „Pentaphenylchromreihe“ angehören würde, da Vertreter davon nach den früheren Untersuchungen in nicht unerheblichem Ausmaß im Rohbromid enthalten sein sollten. Der Vergleich der R_F -Werte der „Tri- und

Tetraphenylchromverbindungen“ zeigte aber, daß der Übergang der „Tri“- in die „Tetraphenylchromreihe“ mit einer fast 50-proz. Steigerung der R_F -Werte verbunden ist. Danach hätte der R_F -Wert einer „Pentaphenylchromverbindung“ sicher größer als 0.79, wahrscheinlich etwa gleich 1 sein müssen. Der für den Fleck A charakteristische R_F -Wert (0.26) ist statt dessen sogar viel kleiner als der für die „Triphenylchromverbindungen“ gefundene Wert ($R_F = 0.57$), was zu dem Schluß führt, daß die betreffende Substanz statt 5 höchstens 2 Phenylgruppen enthalten kann.

Diese Beobachtungen und Schlüsse wurden nun bestätigt durch die ringchromatographischen Untersuchungen, bei denen der Einsatz größerer Substanzmengen (bis 500 γ) und damit eine schärfere Trennung und Aufgliederung des Rohbromides unter Erfassung sämtlicher Bestandteile möglich war. Die mit dieser Methode ermittelten R_F -Werte für die „Tri“- bzw. „Tetraphenylchromhalogenide“ zeigt Tafel 2*).

Tafel 2. Ringchromatographische R_F -Werte (Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2045 a)

Substanz	R_F	Substanz	R_F
„Tetraphenylchromjodid“	0.69	„Triphenylchrombromid“ . . .	0.52
„Triphenylchromjodid“	0.58	„Tetraphenylchromchlorid“ .	0.68
„Tetraphenylchrombromid“ . . .	0.71	„Triphenylchromchlorid“ . . .	0.66

Erwartungsgemäß lieferte das Rohbromid auch bei der Ringmethode 3 wohlunterscheidbare Ringe mit den R_F -Werten

$$A \sim 0.33-0.35, \quad B \sim 0.52-0.53, \quad C \sim 0.70-0.72$$

von denen B und C unter Berücksichtigung der R_F -Werte der Tafel 2 unzweifelhaft dem „Triphenylchrombromid“ bzw. dem „Tetraphenylchrombromid“ zuzuordnen sind. Der niedrige R_F -Wert von A läßt hier ebenfalls auf eine Substanz mit höchstens 2 Phenylgruppen pro Chromatom schließen, welche Folgerung auch durch den eigentümlichen Gang der Farbe der Polyjodide gestützt wird. Vergleicht man nämlich das „Triphenylchrombromid“ (braunroter Fleck mit Jod) mit dem „Tetraphenylchrombromid“ (braungelber Fleck mit Jod) in dieser Beziehung, so erkennt man eine Tendenz zur Farbvertiefung mit sinkender Phenylzahl. Dementsprechend müßte auch hiernach die für den Fleck A verantwortliche Substanz weniger als 3 Phenylgruppen enthalten, denn er ist nach der Entwicklung mit Jod noch tieferfarbig als der der „Triphenylchromverbindung“, nämlich violett.

In diesem Stadium unserer Untersuchung erschien die schöne Arbeit von E. O. Fischer und W. Hafner über das Dibenzolchrom und seine salzartigen Abkömmlinge²⁾. Angesichts der von H. Zeiss geäußerten Auffassung, daß die Phenylchromverbindungen lediglich Aromatenkomplexe darstellen, lag es daher nahe anzunehmen, daß die den Fleck A bedingende Substanz der Dibenzolchromreihe angehören könnte. Daraufhin unternommene papierchromatographische Versuche mit den Dibenzolchrom(I)-Verbindungen von Fi-

*) Lediglich bei den Chloriden verwischte sich der Unterschied in beträchtlichem Maße.

2) Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955].

scher ergaben eine völlige Bestätigung dieser Annahme. Im Chromatogramm der gelben wäßrigen Lösung, die bei der Aufarbeitung des Fischerschen Reaktionsansatzes anfällt, wurde nur ein Fleck beobachtet, der bezüglich des R_F -Wertes ungefähr mit dem Fleck A des Rohbromides übereinstimmte und sich mit Jodlösung gleichfalls violett färbte³).

Nachdem so mit Hilfe der Papierchromatographie grundsätzlich auch die Anwesenheit von Dibenzolchromverbindungen im Rohbromid aus dem Grignard-Ansatz erkannt worden war, gelang es auch, größere Mengen dieses Verbindungstyps aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch zu isolieren⁴).

Richtungsweisend war hierbei die Erkenntnis der besonderen Wasserlöslichkeit der Dibenzolchrom(I)-Salze und die alte Beobachtung, daß die bei der Verarbeitung des Reaktionsansatzes anfallende saure chromgrüne Wasserschicht im frischen Zustand immer noch eine deutlich braungelbe Tönung aufwies, obgleich beim Extrahieren mit Chloroform praktisch nichts mehr in dieses überging. Es genügte, diese Wasserschicht nach Ausfällung des anorganischen Chroms mit verd. Ammoniaklösung und Filtration mit Essigsäure zu neutralisieren und dann mit einer Jod-Jodkali-Lösung im Überschuß zu versetzen. Dabei erfolgte eine schnelle und praktisch quantitative Ausfällung des Dibenzolchrom-Kations als sehr schwer lösliches dunkelbraunes Polyjodid, das sich nach Absitzen über Nacht bei 0° bequem abfiltrieren ließ und nach dem Auswaschen mit Wasser, Äthanol und Äther trocken gesaugt wurde.

Das Polyjodid wurde in absol. Äthanol aufgeschlämmt und bei 55–65° so lange trockenem SO₂ eingeleitet, bis alles unter Orangefärbung in Lösung gegangen war. Nach nochmaliger Filtration wurde die abgekühlte und klare Lösung in Petroläther (Sdp. 50–80°) vom 5fachen Volumen eingegossen, wobei ein gelbes Pulver ausfiel, das nach mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank (im verschlossenen Gefäß) über eine Schott-G4-Fritte abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde nach mehrmaligem Waschen mit Petroläther zur Entfernung von geringen Mengen „Tri- und Tetraphenylchromjodid“ unter Stickstoff mit trockenem und luftfreiem Chloroform bei Raumtemperatur so lange ausgezogen, bis dieses nur noch schwach gelb gefärbt wurde. Das dabei ungelöst zurückbleibende Dibenzolchromjodid wurde aus siedendem, schwach SO₂-haltigem absol. Äthanol umkristallisiert. Bei langsamer Abkühlung auf –20° kam es nach 24 Stdn. in orangegeblen Nadeln heraus, deren Fällung durch Zugabe von absol. Äther bzw. Petroläther noch vervollständigt werden konnte. Nach dem Abfiltrieren wurde mit einer Äther-Alkohol-Mischung (1:1) und dann mit absol. Äther gewaschen und schließlich i. Vak. über KOH getrocknet. Auch diese Operationen wurden zweckmäßig unter Luftausschluß durchgeführt. Ausb. ca. 2 g (C₆H₅)₂CrJ, bezogen auf 40 g eingesetztes CrCl₃.

Die Ausbeute an Dibenzolchrom(I)-jodid entspricht etwa derjenigen des „Tetraphenylchromjodids“ aus dem gleichen Ansatz und ist somit recht beachtlich, was umsomehr auffällt, als bei der Bereitung lediglich Phenylmagnesiumbromid zur Einwirkung auf das Chromchlorid gelangte und kein freies Benzol zugesetzt wurde.

Diese Feststellung stützt u. E. ebenfalls die Auffassung von H. Zeiss⁵) von der komplexen Natur auch derjenigen „Polyphenylchromverbindungen“, die bisher mit Hilfe der Grignard-Reaktion synthetisiert und erfaßt worden waren. Gerade vom Standpunkt dieser Vorstellung, derzufolge die „Pentaphenylchromverbindungen“ lediglich den Charakter von Phenolverbindungen

³) Eine genaue Ermittlung der R_F -Werte der Dibenzolchrom(I)-halogenide ergab dann eindeutig die Identität der Substanz A mit dem Dibenzolchrom(I)-bromid.

⁴) Im wesentlichen von Herrn Dipl.-Chem. E. Kurras durchgeführt.

⁵) Briefliche Mitteilung Anfang 1954. Vergl. auch den Aufsatz von F. A. Cotton, Chem. Reviews 55, 567 [1955].

der Dibiphenylchromreihe („Tetraphenylchromsalze“) besitzen sollen, erscheint es nun sehr bemerkenswert, daß in den Chromatogrammen sich keine Anzeichen für das Vorhandensein echter Pentaphenylchromderivate im Rohbromid wahrnehmen ließen.

Dementsprechend ergab auch das Dibiphenylchromphenolat (Tetraphenylchromphenolat), das seinerzeit von Fr. Hein und W. Just⁶⁾ aus „Tetraphenylchromhydroxyd“ und Natriumphenolat bereitet worden war und eine so überraschende Übereinstimmung mit den Eigenschaften des „Pentaphenylchromhydroxydes“ aufwies, denselben R_F -Wert wie die „Tetraphenylchrom“-Verbindungen. Außerdem konnte in der Eluierungsfront freies Phenol nachgewiesen werden, was auf eine hydrolytische Spaltung schließen läßt⁷⁾.

Diese Feststellung veranlaßte uns, auch das Rohbromid auf einen eventuellen Phenolgehalt zu prüfen, wobei sich herausstellte, daß dieses in der Tat hier ebenfalls in der Lösungsmittelfront des Chromatogrammes anzutreffen war.

Dem Staatssekretariat für Hochschulwesen der DDR sei für die Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

399. Werner Franke: Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten (II)¹⁾; Farbstoffe aus heterocyclisch substituierten Brenztraubensäure-oximen

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. C. Schleussner-Fotowerke GmbH., Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. September 1956)

Es wird über die Umsetzung von heterocyclisch substituierten Brenztraubensäure-oximen mit 2-Methen- ω -aldehyd-anilen von Cyclaminen zu in der Trimethinkette CN-substituierten Cyaninfarbstoffbasen berichtet.

Die beschriebenen Farbstoffe sensibilisieren photographische Halogensilber-Emulsionen.

Durch Umsetzung von heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureestern mit Hydroxylamin werden, wie schon W. Borsche²⁾ gezeigt hat, die Ester-oxime erhalten, die sich durch Verseifung leicht in die Säure-oxime überführen lassen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Säure-oxime, obwohl sie keine im Sinne der Aldolkondensation reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, mit bestimmten heterocyclischen Aldehyden oder deren Anilen Farbstoffe bilden.

Die Kondensation erfolgt in Acetanhydrid, dem gegebenenfalls noch Pyridin zugesetzt wird, unter Kohlendioxyd-Entwicklung. In alkalischem Medium, z. B. in Methanol unter Zusatz von Triäthylamin, tritt keine Reaktion ein.

⁶⁾ Vergl. Dissertat. W. Just, Leipzig 1929, S. 18 ff.

⁷⁾ Nachgewiesen mit Diazobenzolsulfonsäure durch Kupplung in alkalischem Milieu.

¹⁾ I. Mittell.: W. Franke, Chem. Ber. **89**, 1887 [1956].

²⁾ W. Borsche u. W. Doeller, Liebigs Ann. Chem. **587**, 63 [1939].