

HANS FISCHER†, ALFRED TREIBS<sup>1)</sup> und EWALD ZAUCKER

## Pyrrol-Chinon-Farbstoffe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 26. März 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die Pyrrol-Chinon-Farbstoffe sind auf Grund der jetzigen Erfahrungen über die Mechanismen der Pyrrolreaktionen und die Bildung von Pyrrolfarbstoffen als Dipyrrolychinone zu formulieren.

Durch Reaktion von 2,5-Dimethyl-pyrrol sowie 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol mit Chinon erhielten R. MÖHLAU und A. REDLICH<sup>2)</sup> braune bzw. violette Farbstoffe, denen die Zusammensetzung Pyrrol:Chinon = 1:2 zugeschrieben wurde. I. SCHMIDT und A. SIGWART<sup>3)</sup> gewannen durch Reaktion von Pyrrol mit Chinon ein dunkles Kristallpulver der Zusammensetzung 1:1. Die Verschiedenheit der angegebenen Farben läßt jedoch Zweifel an der Einheitlichkeit aufkommen.

*p*-Chinon bildet mit folgenden Alkylpyrrolen tiefblaue bis violette Farbstoffe: 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (Kryptopyrrol), 2,4-Dimethyl-pyrrol, 2-Methyl-4-äthyl-pyrrol, 3-Methyl-5-äthyl-pyrrol, 2-Methyl-5-äthyl-pyrrol, 2,4-Dimethyl-pyrrol-propionsäure-(3) (Kryptopyrrolcarbonsäure) und deren Methylester, 3-Methyl-pyrrol-propionsäure-(4) (Opsopyrrolcarbonsäure).

Auch 2,5-Dibrom-chinon reagiert analog, wobei das in allen Fällen als Zwischenstufe anzunehmende Hydrochinonderivat erhalten bleibt. Farbstoffbildung erfolgt auch mit 2,3,5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (Phyllopyrrol), während 1,2,5-Trimethyl-pyrrol und 2-Äthyl-pyrrol keine Kondensation erkennen lassen, ebenso wenig reagieren Pyrrole mit negativen Substituenten am Kern. Die Farbstoffbildung benötigt keinen Katalysator, einige der entstandenen Verbindungen wurden isoliert und genauer untersucht; sie sind im Verhältnis Pyrrol:Chinon = 2:1 zusammengesetzt.

In Analogie zur Formulierung der bekannten Anilinochinone und auf Grund der Tatsache, daß auch das tetrasubstituierte Phyllopyrrol die Farbstoffbildung zeigte, mußte zunächst eine Bindung des Pyrrols am N-Atom angenommen werden. Dieser Ansicht schloß sich auch P. PRATESI<sup>4)</sup> an, der einige dieser Verbindungen ebenfalls erhielt und noch weitere Umsetzungen mit Toluchinon, Thymochinon und Naphthochinon-(1,4) durchführte. Die Farbstoffe mit Toluchinon und Naphthochinon wiesen die Zusammensetzung 1:1 auf. Da auch die Farbstoffbildung mit Tetraalkylpyrrolen bestätigt wurde, schloß sich Pratesi der Auffassung als N-Derivat an, nur für das 1-Methyl-2,5-diäthyl-pyrrol formulierte er den mit Naphthochinon im Mol.-Verhältnis 1:1 gebildeten blutroten Farbstoff als C-Derivat.

<sup>1)</sup> Die experimentellen Grundlagen der vorliegenden Arbeit sind in der Dissertation E. ZAUCKER, Techn. Hochschule München 1928, niedergelegt; sie blieben jedoch unveröffentlicht, vermutlich weil die Deutung der Versuche nicht ganz befriedigte. A. T.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3605 [1911].

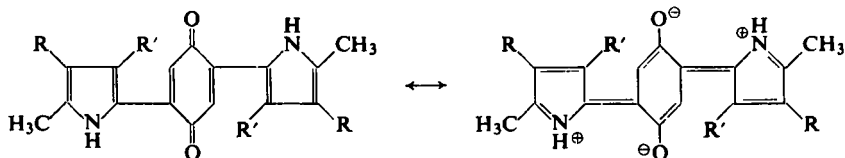
<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1491 [1913].

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 66, 215 [1936].

Nach E. WEITZ und F. SCHMIDT<sup>5)</sup> bilden Alkylpyrrole mit Chloranil wie auch anderen Halogenchinonen isolierbare blaue bis violette Chinhydrone, die auch als Vorstufen zur Bildung der Farbstoffe angenommen werden. In verdünnter Lösung dissoziieren die Chinhydrone unter Verschwinden der Farbe, und mit Äther kann das Pyrrol unter Zurücklassung des Halogenchinons entzogen werden. Trotz der äußerlichen Ähnlichkeit sind diese Chinhydrone von den stabilen Pyrrol-Chinon-Farbstoffen sehr verschieden, denn diese lassen sich glatt zu den Hydrochinonderivaten reduzieren, die beständige Acetylverbindungen liefern und durch Luftoxydation oder Oxydationsmittel in die Farbstoffe zurückverwandelt werden können.

Substitutionsreaktionen von Pyrrolen am Stickstoff finden recht schwer statt, und zwar wohl ausschließlich mit metallorganischen Verbindungen oder in alkalischer Lösung; andere Angaben bedürfen der Nachprüfung. Dagegen werden Pyrrole, vor allem die Alkylpyrrole, mit großer Leichtigkeit durch elektrophile Agenzien am  $\alpha$ -C-Atom substituiert, etwas weniger leicht am  $\beta$ -C-Atom. Die Addition in der bei Chinonen üblichen Weise zu Hydrochinonderivaten und deren Oxydation mit überschüssigem Chinon oder Luftsauerstoff ist danach plausibel. Der stärkste Einwand gegen eine C-Verknüpfung, die Reaktionsfähigkeit tetraalkylierter Pyrrole (die betreffenden Farbstoffe konnten noch nicht isoliert werden), ist hinfällig, da jetzt mehrere Substitutionsreaktionen des Pyrrolkerns, die unter Abspaltung von Alkylgruppen bei milden Bedingungen verlaufen, bekannt geworden sind<sup>6)</sup>.

Die Farbstoffe sind daher als C-Derivate zu formulieren:



I: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>

II: R = H, R' = CH<sub>3</sub>

III: R = H, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

IV: R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>

Die Farbe wird durch Mesomerie mit einer polaren Struktur gut erklärt, ebenso die Stabilität bei Reduktion. Vor allem entfällt dadurch auch die Notwendigkeit, dem *N*-Methylderivat von PRATESI eine Sonderstellung einzuräumen.

Erklärt wird auch die jetzt nachgewiesene Fähigkeit der Salzbildung mit starken Säuren und die Indifferenz gegen Alkalien. Die Chloroformlösung gibt mit konz. Perchlorsäure feinkristalline dunkle Niederschläge, die beim Verdünnen mit Wasser den Farbstoff wieder an das Chloroform abgeben. Im Gegensatz dazu sind die mit konz. Salzsäure gebildeten Niederschläge bereits größtenteils zersetzt. Auch in siedendem Eisessig werden die Lösungen mißfarbig. Die Farbstoffe kuppeln mit Diazoniumsalzen<sup>7)</sup> und geben keine Metallkomplexe mit Zink- und Kupferacetat. Die Lösungen in Pyridin sind auffallend rotstichig, mit Wasser schlägt dann die Farbe nach Blau um, und die Farbstoffe kristallisieren aus. Mit starker Salpetersäure ergibt sich ein

<sup>5)</sup> J. prakt. Chem. **158**, 211 [1941].

<sup>6)</sup> A. TREIBS und H. SCHERER-DERRA, Liebigs Ann. Chem. **589**, 196 [1954].

<sup>7)</sup> A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Liebigs Ann. Chem. im Druck.

Farbenspiel ähnlich der Gmelinschen Reaktion der Bilirubinoide, die rotviolette Farbe der Chloroformlösung von I schlägt über Blau und Grün nach Braun um, die violette von II ebenso, aber noch rascher.

Unter den alten Präparaten fand sich auch ein blauer Farbstoff aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-chinon, der in der Dissertation nicht aufgenommen war und daher vermutlich nicht reproduziert werden konnte. Das genannte Pyrrol gibt mit Chinon in Chloroform/Alkohol Braunfärbung und setzt sich dann mit einer Spur Perchlorsäure sehr rasch zu diesem blauvioletten Farbstoff um. Auch in Eisessig (violett) erfolgt die Farbstoffbildung über eine deutlich erkennbare tiefrote Zwischenstufe, vermutlich das Monopyrrol-derivat. Für negativ substituierte Pyrrole ist danach Säurekatalyse erforderlich, wie bei fast allen Pyrrolfarbstoffsynthesen. Das weniger aktive 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol<sup>8)</sup> ergab nur mehr geringe braune Verfärbung, die auf Bildung von Molekülverbindungen mit Chinon zurückzuführen ist. Vielleicht werden auch Alkylpyrrole, die bisher keine Farbstoffe lieferten, katalytisch mit Chinon in Reaktion treten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 2,5-Bis-kryptopyrrol-(5)-chinon (I)

Die alkoholische Lösung von *Kryptopyrrol* wird unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 1,4 Mol *Chinon*, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , versetzt, wobei der rein blaue Farbstoff ausfällt. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol vom gebildeten Hydrochinon befreit und aus viel Chloroform umkristallisiert; Zers.-P. 250°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$  (350.4) Ber. C 75.39 H 7.49 N 8.00 Gef. C 75.50 H 7.60 N 8.32

*Leukoverbindung*: Durch Versetzen der konz. heißen Lösung des Farbstoffs in Pyridin mit kalt gesättigter Dithionitlösung bis zur Entfärbung. Dann verdünnt man langsam unter Reiben mit Wasser, bis keine farblosen Nadeln mehr ausfallen. Man filtriert nach einiger Zeit unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, wäscht gut mit Wasser und trocknet schnell i. Vak. bei 80° und kristallisiert u. U. aus Pyridin/Wasser um.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (352.4) Ber. C 74.95 H 8.02 N 7.96 Gef. C 75.08 H 8.16 N 8.59

*Diacetylverbindung*: Durch Lösen der trockenen Leukoverbindung in wenig kaltem Acetanhydrid und leichtes Erwärmen scheidet sich sofort die luftbeständige Diacetylverbindung ab. Nach kurzer Zeit zerlegt man das Acetanhydrid mit Wasser und filtriert ab. Nach Umkristallisieren aus viel Eisessig oder Acetanhydrid Schmp. 224°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$  (436.5) Ber. C 71.51 H 7.40 N 6.42 Gef. C 70.70 H 7.69 N 6.57

### 2,5-Bis-[2,4-dimethyl-pyrrol-(5)]-chinon (II)

Bildung, Eigenschaften und Löslichkeit dieser Verbindungen gleichen genau den obigen, nur ist der Farbstoff rotviolett. Ein Zers.-Punkt ist nicht zu beobachten; kupferglänzende flache Nadeln; Ausbeute quantitativ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (294.3) Ber. C 73.42 H 6.18 N 9.52 Gef. C 73.49 H 6.39 N 9.81

*Leukoverbindung*: Wie bei I; wird ab 110° dunkler. Zers.-P. ungefähr bei 240°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (296.3) Ber. C 72.93 H 6.81 N 9.46 Gef. C 73.23 H 6.79 N 9.75

<sup>8)</sup> A. TREIBS und G. FRITZ, Liebigs Ann. Chem. 611, 162 [1958].

*Diacetylverbindung*, wie bei I; Schmp. 248°.

$C_{22}H_{24}N_2O_4$  (380.5) Ber. C 69.44 H 6.37 N 7.37 Gef. C 68.73 H 6.63 N 7.57

*2.5-Bis-[2-methyl-4-äthyl-pyrrol-(5)]-chinon (III)*: Auf gleiche Weise erhält man mit 2-Methyl-4-äthyl-pyrrol einen rotviolettten Farbstoff, der nach Auskochen mit Alkohol aus Äthylbenzol umkristallisiert wird, Zers.-P. 224°.

$C_{20}H_{22}N_2O_2$  (322.3) Ber. C 74.49 H 6.89 N 8.68 Gef. C 73.82 H 6.64 N 8.92

*2.5-Bis-[2.4-dimethyl-3-(β-carbom. thoxy-äthyl)-pyrrol-(5)]-chinon (IV)*: Rein blauer Farbstoff, der aus Äthylbenzol umkristallisiert wird.

$C_{26}H_{30}N_2O_6$  (466.5) Ber. C 66.92 H 6.49 N 6.01 Gef. C 66.81 H 6.58 N 6.35

*2.5-Bis-[2.4-dimethyl-pyrrol-(5)]-3.6-dibrom-hydrochinon*: Eine Lösung von 2.4-Dimethyl-pyrrol in Aceton wird mit aufgeschlammtem 2.5-Dibrom-benzochinon-(1.4) bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die sofort auftretende tiefblaue Färbung verschwindet nach längerem Stehenlassen, und es scheiden sich Kristalle der in Aceton unlöslichen *Leukoverbindung* ab. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Aceton blaßrosafarbene Blättchen vom Zers.-P. 278°. Umkristallisieren gelingt aus viel Amylalkohol oder Xylol; bei längerem Erhitzen tritt Blaufärbung auf.

$C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$  (454.2) Ber. C 47.58 H 4.00 Br 35.21 N 6.17  
Gef. C 47.93 H 4.55 Br 35.43 N 7.07

Beim Versetzen einer Lösung der Leukoverbindung mit einer Lösung von Dibenzoyl-peroxyd fällt sofort der blaue Farbstoff kristallisiert aus.

BORYS MURIN\*) und WOLFGANG RIEDL\*\*)

## C,C-Hydrogenolyse von tetra-kernalkylierten Phloracylophenonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 26. März 1959)

*Herrn Professor Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Stefan Goldschmidt  
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Aus 1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-5-benzyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4.6) wird bei Hydrierung in Gegenwart von Palladium der Benzylrest als Toluol hydrogenolytisch glatt abgespalten. Analoga mit Allyl- bzw. γ-γ-Dimethyl-allyl-Gruppen anstelle des Benzylrestes werden normal hydriert zum n-Propyl- bzw. Isoamyl-Derivat.

Im Kern trialkylierte Phloracylophenone, wie Lupulon<sup>1)</sup> oder dessen Benzyl-Analogue Ia (bzw. tautomere Formen) erleiden bei der katalytischen Hydrierung

\*) Dissertat. B. MURIN, Techn. Hochschule München 1959.

\*\*) Neue Adresse: Chemisches Institut Weihenstephan der Techn. Hochschule München, Weihenstephan bei Freising (Obb.).

<sup>1)</sup> W. WÖLLMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 780 [1916]; H. WIELAND und Mitarbb., ebenda 58, 102, 2012 [1925]; W. RIEDL, Chem. Ber. 85, 692 [1952].