

In der mittleren Spalte sind die Ester der Säuren angeführt, die in diesem Zusammenhang in Betracht kommen. Ihre R_F -Werte sind in der letzten Spalte wiedergegeben.

Tab. 4. Trennung der Methylester (Frakt. a)

R_F der Spaltstücke	Vergleichssubstanzen	R_F
Startfleck 0.10	Mellithsäure-hexamethylester	0.00
0.15	{ Isohemipinsäure-dimethylester Metahemipinsäure-dimethylester	0.13 0.14
0.22	Hemipinsäure-dimethylester	0.17
0.26	4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester	0.20
0.30	Dehydro-diveratumsäure-dimethylester	0.26
0.33	Veratrumsäure-methylester	0.30
0.38	Methoxytrimesinsäure-trimethylester	0.33
0.50	Trimethylgallussäure-methylester	0.38
0.58	Anissäure-methylester	0.58

ALFRED TREIBS und ROSWITHA ZIMMER-GALLER

Über Ferrocen-pyrrol-methinfarbstoffe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 11. Juni 1960)

Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Pyrrolaldehyde kondensieren mit Ferrocen, Ferrocenaldehyde mit Pyrroliderivaten zu Ferrocenyl-pyrrolyl-methinfarbstoffen.

Von Ferrocen sind eine Reihe elektrophiler Substitutionsreaktionen bekannt. Die Umsetzung mit Formaldehyd¹⁾ zeigt, daß es eine aktivierten aromatischen Verbindungen entsprechende Reaktionsfähigkeit besitzt. RINEHART²⁾ berichtete, daß dabei nicht das zuerst vermutete Bis-ferrocenyl-bis-methanderivat entsteht, sondern 1,1-Bis-ferrocenyl-äthan, und nimmt Dimerisierung einer über ein Ferrocenylmethyl-Kation gebildeten Radikalstufe an. Auch Benzaldehyd bildet das entsprechende 1,1-Diferrocenyl-2,2-diphenyl-äthan. Das Bis-ferrocenyl-äthan gibt bei der Oxydation ein blaugrünes, wasserlösliches Fe^{III}-Kation.

Nach diesen Ergebnissen konnte man eine Reaktion von Pyrrolaldehyden mit Ferrocen erwarten, jedoch war die Bildung eines entsprechenden Äthanderivates unwahrscheinlich. Reaktionen, die die Annahme von Pyrrolylmethyl-Radikalen erfordern, sind nicht bekannt und sollten infolge der Fähigkeit zur Bildung des Pyrrolensystems nicht begünstigt sein.

¹⁾ V. WEINMAYR, J. Amer. chem. Soc. 77, 3009 [1955]; A. N. NESMEYANOV und I. I. KRITSKAYA, Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1956, 253; C. A. 50, 13886 [1956].

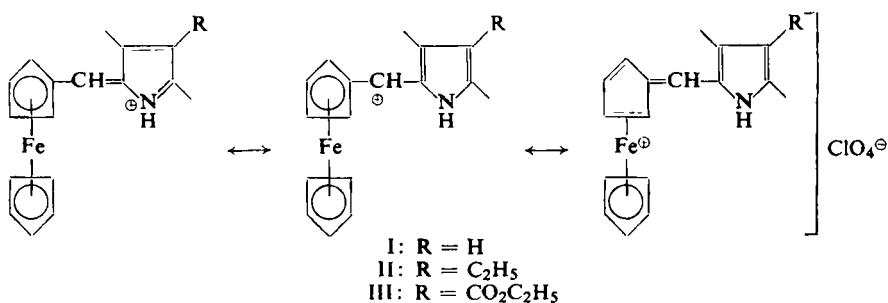
²⁾ IUPAC-Kongreß München 1959, Kurzreferate S. 28, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; s. a. K. L. RINEHART, C. J. MICHEJDA und P. A. KITTLE, J. Amer. chem. Soc. 81, 3162 [1959]; Angew. Chem. 72, 38 [1960].

Durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-(5) und Ferrocen in alkohol. Lösung mit Perchlorsäure entsteht ein grünstichig blauer Farbstoff III. Da der Aldehyd in der bekannten Selbstkondensation auch Dipyrrylmethene gibt³⁾ und Ferrocen geringere Reaktionsfähigkeit als Pyrrole aufweist, ist die Isolierung des Farbstoffes erschwert. Günstiger verläuft daher die umgekehrte Reaktion, Kondensation des Ferrocenaldehyds⁴⁾ mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, die den gleichen Farbstoff III ohne Nebenprodukte ergibt. In gleicher Weise kondensiert Ferrocenaldehyd mit 2,4-Dimethyl-pyrrol und Kryptopyrrol zu I und II.

Die α -Aldehyde der beiden letzten Pyrrole sind viel zu säureempfindlich, um Reaktion mit dem weniger reaktionsfähigen Ferrocen zuzulassen. Im Gegensatz zur leichten Bildung der in α -Stellung des Pyrrolkerns verknüpften Farbstoffe, konnte mit 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol und Ferrocenaldehyd kein Farbstoff beobachtet werden. Das aktiver 2,5-Dimethyl-pyrrol gab kräftig blaugrün gefärbte Lösungen, der gebildete Farbstoff konnte jedoch infolge seiner Instabilität nicht gefaßt werden. Die geringere Tendenz zur Bildung von β -Pyrrolfarbstoffen ist also wieder bestätigt.

Durch Kondensation des Ferrocenaldehyds mit Ferrocen hat kürzlich Ch. JUTZ⁵⁾ Diferrocenylmethin-perchlorat erhalten. Der blaue Farbstoff entsteht auch aus Ferrocen mit Ameisensäure unter Luftausschluß.

Durch die Farbstoffbildung wird das Ferrocenmolekül labilisiert. Bei den ersten Darstellungsversuchen waren Salzsäure und Bromwasserstoffsäure als Kondensationsmittel und Salzbildner angewendet worden, wodurch entstehende Farbstoffe jedoch rasch zerstört werden; nur Perchlorate erweisen sich als beständig. Die Farbstoff-perchlorate zersetzen sich beim Schmelzpunktnehmen unter Feuererscheinung, ebenso beim Behandeln mit konz. Salpetersäure; sie werden mit konz. Schwefelsäure und Perhydrol oder Salpetersäure rasch abgebaut.



Kationenbildende Monomethinfarbstoffe der Pyrrolreihe mit Pyrrol, Dimethylaminobenzol, Pyridin⁶⁾ als zweitem aromatischen Ring weisen gelbe bis rote Farbe auf. Die blaue Farbe von I darf daher dem Ferrociniumion zugeschrieben werden. Ob es sogar zu einem Wertigkeitswechsel $\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ im Austausch mit der Ladung des Pyrrolkerns oder der Methingruppe kommt, wie es die obigen Grenzformeln zeigen, müssen physikalische Messungen lehren.

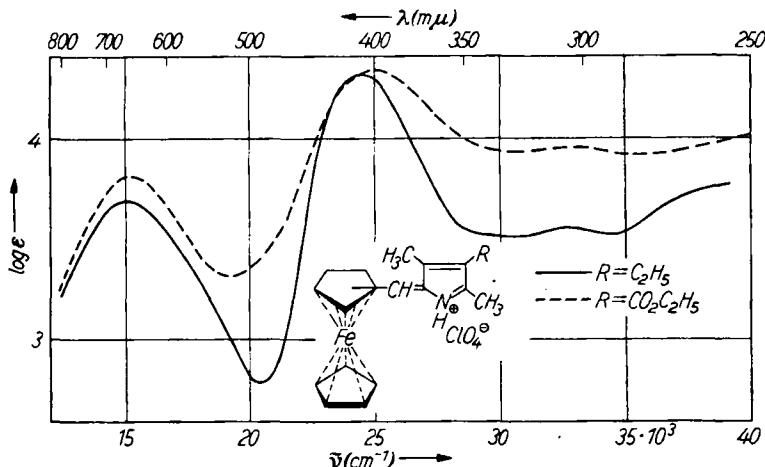
³⁾ H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols II/1, S. 3, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1937.

⁴⁾ M. ROSENBLUM, Chem. and Ind. 1957, 72.

⁵⁾ Tetrahedron Letters N 21, 1–4 [1959].

⁶⁾ A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 318, 12 [1960].

Die Farbstoff-perchlorate sind gut kristallisiert, ihre Lösungen werden mit Lauge zunächst violett, dann blaßgelb. Die violetten Farbbasen dürften danach Wasser zu den Carbinolen anlagern, die mit Perchlorsäure wieder Farbsalz bilden. Mit Diazoniumsalzen findet rasche Kupplung unter starker Farbaufhellung statt, während Dipyrromethene, im Gegensatz zu Polymethinen, meist nicht oder nur langsam kuppeln⁷⁾, die asymmetrischen Monomethine sind also wesentlich reaktionsfähiger.



Absorptionsspektren von Ferrocenyl-[2,4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol-(5)]-methen-perchlorat (II) (—) und von Ferrocenyl-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-methen-perchlorat (III) (----) in Chloroform

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir ergebenst für die Gewährung eines Stipendiums (an R. Z.-G.).

Auch der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK schulden wir Dank für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ferrocenyl-[2,4-dimethyl-pyrrol-(5)]-methen-perchlorat (I): 0.32 g (0.001 Mol) der *Hydrogensulfitverbindung des Ferrocenaldehyds* in 5 ccm Äthanol werden mit 0.1 g (0.001 Mol) 2,4-Dimethyl-pyrrol und 0.5 ccm 60-proz. Perchlorsäure 5 Min. erhitzt. Aus der grünblauen Lösung fällt nach einiger Zeit der blaue Farbstoff in einer Ausbeute von 0.23 g aus. Nach Umkristallisation aus Äthanol und wenig Perchlorsäure werden dunkle Nadeln vom Schmp. 167° (unter Verpuffung) erhalten.

λ_{max} in Chloroform: 655, 405, 300 mμ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FeNClO}_4$ (391.6) Ber. C 52.13 H 4.63 N 3.58 Gef. C 51.54 H 4.62 N 3.13

Bei Verwendung von 0.5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsaure an Stelle von Perchlorsäure als Kondensationsmittel färbt sich die Lösung zunächst ebenfalls blaugrün, nach einiger Zeit macht sich jedoch Zersetzung bemerkbar, und bei Zugabe von Wasser fällt ein schwarzes schwer lösliches Produkt aus.

⁷⁾ A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Liebigs Ann. Chem. 627, 166 [1959].

Ferrocenyl-[2,4-dimethyl-3-äthyl-pyrryl-(5)]-methen-perchlorat (II): 0.319 g (0.001 Mol) der *Hydrogensulfitverbindung des Ferrocenaldehyds* werden in 5 ccm Wasser gelöst (oder die äquivalente Menge des freien Aldehyds in Alkohol) und mit einer Lösung von 0.123 g (0.001 Mol) *2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol* in 5 ccm Äthanol und 1 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* 10 Min. am Wasserbad erhitzt. Aus der blaugrünen Lösung fällt der Farbstoff aus, der nach Umkristallisieren aus Äthanol und wenig 60-proz. *Perchlorsäure* blaue Prismen vom Schmp. 173° (unter Verpuffung) bildet.

λ_{\max} (log ϵ) in Chloroform: 656 (3.68), 405 (4.31), 305 (3.57) m μ .

$C_{19}H_{22}FeNClO_4$ (419.7) Ber. C 54.37 H 5.28 Cl 8.45 Fe 13.31 N 3.34
Gef. C 54.07 H 5.31 Cl 8.86 Fe 15.13 N 3.24

Kupplung: Das Ferrocenyl-pyrryl-methen-perchlorat wird in Alkohol gelöst und mit Eisessig oder mit Perchlorsäure angesäuert. Eine wäßrige Lösung von *p*-Diazobenzolsulfonsäure bewirkt im Laufe einiger Minuten Farbaufhellung der grünblauen Lösung nach Gelb-orange.

Mit 3-Phenyl-1,2,4-thiodiazol-diazonium-(5)-sulfat (3-Phenyl-5-nitrosamino-1,2,4-thiodiazol in Eisessig und etwas Schwefelsäure) erfolgt Farbumschlag nach Rot. Nach mehrstündigem Stehenlassen fällt ein braunes aber amorphes Kupplungsprodukt aus.

Ferrocenyl-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-methen-perchlorat (III): 0.319 g (0.001 Mol) der *Hydrogensulfitverbindung des Ferrocenaldehyds* werden mit 0.167 g (0.001 Mol) *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* umgesetzt. Der Farbstoff bildet nach Umkristallisieren aus Äthanol und wenig Perchlorsäure blaue Nadeln vom Schmp. 178° (unter Verpuffung).

λ_{\max} (log ϵ) in Chloroform: 654 (3.81), 399 (4.34), 305 (3.96) m μ .

$C_{20}H_{22}FeNO_2ClO_4$ (463.7) Ber. C 51.80 H 4.78 N 3.02 Gef. C 51.60 H 4.83 N 3.12

ALFRED TREIBS, ROSWITHA ZIMMER-GALLER und
CHRISTIAN JUTZ

Über Azulen-pyrrol-methinfarbstoffe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag

Pyrrolaldehyde kondensieren mit Azulenen zu Azulen-pyrrol-monomethinfarbstoffen, die auch aus Azulenaldehyden und Pyrrolen entstehen. Mit den vinylogen Aldehyden erhält man die asymmetrischen Polymethinfarbstoffe.

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Konstitutionsermittlung des Bakterienfarbstoffes Prodigiosin^{1,2)} bietet die Frage Interesse, welche aromatischen und quasi-

¹⁾ IUPAC-Kongreß München 1959, Kurzreferate, S. 13, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **318**, 12 [1960].

²⁾ Inzwischen wurde der Nachweis erbracht, daß im Prodigiosin ein Bispyrrollderivat vorliegt (R. A. NICOLAUS, Rass. Med. Sperimentale 7, 1 [1960]; H. H. WASSERMAN, J. E. McKEON, L. SMITH und P. FORGIONE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 506 [1960]), eine Möglichkeit, die auch von uns in Betracht gezogen war.