

*Ferrocenyl-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol-(5)]-methen-perchlorat (II)*: 0.319 g (0.001 Mol) der *Hydrosulfiterverbindung des Ferrocenlaldehyds* 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.

$\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) in Chloroform: 656 (3.68), 405 (4.31), 305 (3.57) m $\mu$ .

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>FeNClO<sub>4</sub> (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-pyrrol-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-pyrrol-(5)]-methen-perchlorat (III)*: 0.319 g (0.001 Mol) der *Hydrosulfiterverbindung des Ferrocenlaldehyds* 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).

$\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) in Chloroform: 654 (3.81), 399 (4.34), 305 (3.96) m $\mu$ .

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>FeNO<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (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 Azulen zu Azulen-pyrrol-monomethinfarbstoffen, die auch aus Azulenaldehyden und Pyrrolen entstehen. Mit den vinylogenen Aldehyden erhält man die asymmetrischen Polymethinfarbstoffe.

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Konstitutionsermittlung des Bakterienfarbstoffes Prodigiosin<sup>1,2)</sup> bietet die Frage Interesse, welche aromatischen und quasi-

<sup>1)</sup> 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].

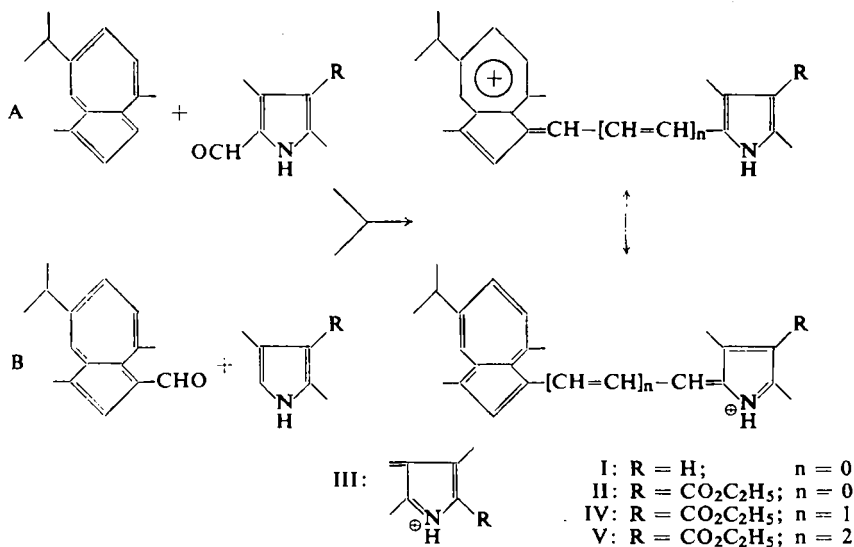
<sup>2)</sup> Inzwischen wurde der Nachweis erbracht, daß im Prodigiosin ein Bispyrrolderivat vorliegt (R. A. NICOLAUS, Rass. Med. Sperimentale **7**, 1 [1960]; H. H. WASSERMAN, J. E. MCKEON, L. SMITH und P. FORGIONE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 506 [1960]), eine Möglichkeit, die auch von uns in Betracht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

aromatischen Systeme sich mit Pyrrolen zu salzbildenden Methinfarbstoffen vereinigen lassen. Bekannt sind die Kombinationen von Pyrrolderivaten in  $\alpha$ -Verknüpfung mit Indol<sup>3)</sup>, Furan<sup>4)</sup>, Thiophen<sup>5)</sup>, Dimethylaminobenzol<sup>6)</sup>, Pyrazol<sup>7)</sup>, Diphenylamin<sup>7)</sup>.  $\beta$ -Verknüpfung des Pyrrolkerns ist nur in wenigen Fällen nachgewiesen<sup>8)</sup>.

Nach den in letzter Zeit beschriebenen Reaktionen<sup>9)</sup> ist der Quasiaromat Azulen dem Pyrrol vergleichbar, die elektrophilen Substitutionsreaktionen in 1- und 3-Stellung des Fünfringes, die Bildung labiler Salze mit Säuren und die Wirkung von Katalysatoren auf Reaktionen zeigen viele Analogien.

Die Kondensation von Azulenaldehyden<sup>10)</sup> mit Azulenen zu Diazulenylmethenen<sup>11,12)</sup> ist kürzlich beschrieben worden. Auch die vinylogenen Azulenaldehyde kondensieren mit Azulenen zu Polymethinfarbstoffen<sup>12)</sup>.

Pyrrolaldehyde lassen sich allgemein mit Azulenen in Gegenwart von Säure zu den gemischten Methenfarbstoffen kondensieren, und in gleicher Weise reagieren Azulenaldehyde mit entsprechenden Pyrrolen zu denselben purpurroten Farbstoffen.



statt des  $\alpha$ -Pyrrolen-Restes in II

3) A. TREIBS und E. HERMANN, Liebigs Ann. Chem. **592**, 1 [1955].

4) P. PINETTI, Gazz. chim. ital. **66**, 265 [1936]; M. STRELL, A. KALOJANOFF und L. BREMRUPP, Chem. Ber. **87**, 1019 [1954].

5) H. FISCHER und A. SCHORMÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **482**, 248 [1930].

6) H. FISCHER und C. NENITZESCU, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **145**, 296 [1925]; H. FISCHER und E. ADLER, ebenda **197**, 251 [1931].

7) M. STRELL und S. REINDL, unveröffentlicht.

8) S. dazu H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 66; Bd. II/1, S. 149, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1934 bzw. 1937.

9) Vgl. die Zusammenfassungen, W. TREIBS, W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 334 [1955]; K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 [1958].

10) W. TREIBS, A. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, Naturwissenschaften **44**, 352 [1957]; K. HAFNER und C. BERNHARD, Angew. Chem. **69**, 533 [1957].

11) K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 413, 427 [1958].

12) CH. JUTZ, Angew. Chem. **70**, 270 [1958]; **71**, 380 [1959].

Auch das unsubstituierte Azulen, das, ebenso wie das unsubstituierte Pyrrol, labiler ist als seine Derivate, reagiert zu Farbstoffen, wie qualitativ festgestellt wurde. Zur präparativen Umsetzung verwendeten wir Guajazulen und Guajazulen-aldehyd-(3) sowie 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol und dessen Aldehyd-(5). Das Guajazulenyl-pyrryl-methen II wurde nach Schema A und B hergestellt, die Identität beider Reaktionsprodukte beweist die Konstitution; Perchlorat und Hydrobromid sind ausgezeichnet kristallisiert. Die Lösungen sind intensiv purpurrot, die Absorptionsbanden liegen kürzerwellig als die der betreffenden Azulene, haben aber sehr viel höhere Extinktionen; daher sind auch die Farbintensitäten viel größer.

Mit dem 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-(3) erhält man den isomeren Farbstoff III mit einem  $\beta$ -Pyrrolen-Rest. Aus Guajazulenaldehyd und 2.4-Dimethyl-pyrrol entstand I in glatter Reaktion; Umsetzung des sehr säureempfindlichen 2.4-Dimethyl-pyrrol-aldehyds-(5) ergab dagegen wenig I und überwiegend Bis-[2.4-dimethyl-pyrryl-(5)]-methen.

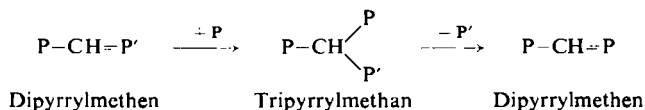
Die vinylogenen Guajazulenaldehyde, das Guajazulen-propenal-(3) und -pentalenal-(3) ergaben entsprechend Schema B die ebenso gut kristallisierten Trimethin- und Pentamethinfarbstoffe IV und V, die beide blaue Lösungsfarbe aufweisen, sich jedoch in der Lage ihrer Absorptionsbanden unterscheiden. Sie kuppeln sehr langsam mit *p*-Diazobenzolsulfonsäure<sup>12a)</sup>.

Absorptionsdaten der Methinfarbstoffe I–V  
Absorptionsmaxima

Verb. n	Lösungs- farbe	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$
I	0 purpurrot	575	4.76	417	3.75	358	4.05	270	4.13		
II	0 purpurrot	588	4.87	427	3.75	357	4.05	270	4.10		
III	0 purpurrot	550	4.32	390	3.83	330	3.99	281	4.38		
IV	1 blau	690	5.25	430	3.73	395	4.00	320	3.91	290	4.05
V	2 blau	771	4.94	467	3.69	420	3.72	302	3.92	260	4.25

Von den vinylogenen Pyrrolaldehyden haben wir mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-propenal-(5)<sup>13)</sup> und Guajazulen einen blauvioletten Farbstoff beobachtet, während mit Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-acrolein<sup>14)</sup> nur mißfarbene Lösungen erhalten wurden.

Umsetzung von Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-methen-hydrobromid mit Guajazulen läßt nach längerer Reaktion in siedendem Alkohol das Guajazulenyl-pyrryl-methen II an Farbe und Spektrum erkennen. Es hat also Austausch eines Pyrrolkerns gegen einen Azulenkern nach Art der Pyrrol-Austausch-Reaktion<sup>15)</sup>



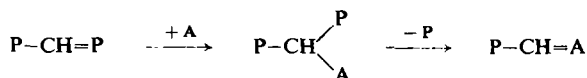
<sup>12a)</sup> A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Liebigs Ann. Chem. **627**, 166 [1959].

<sup>13)</sup> M. STRELL und F. KREIS, Chem. Ber. **87**, 1011 [1954].

<sup>14)</sup> A. TREIBS und W. SEIFERT, Liebigs Ann. Chem. **612**, 242 [1958].

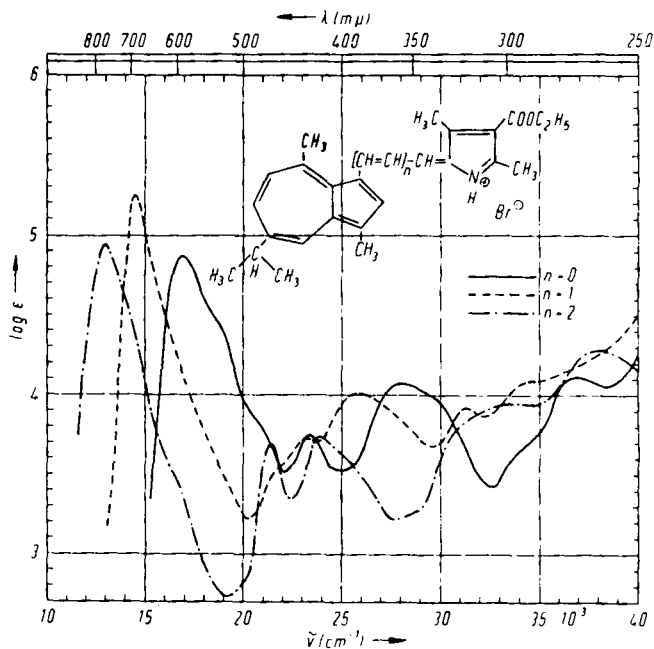
<sup>15)</sup> A. TREIBS, E. HERMANN, E. MEISNER und A. KUHN, Liebigs Ann. Chem. **602**, 153 [1957].

stattgefunden, wahrscheinlich nach dem Schema



Dipyrrylmethen

Die Azulen-pyrrrol-methinfarbstoffe sind nur als Salze stabil, bereits alkoholische Lösungen sind ohne Säureüberschuß labil, mit Alkalien erfolgt in kurzer Zeit Zerstörung. Guajazulen selbst ist alkalistabil.



Absorptionsspektren in Chloroform von

- [1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-methen-hydrobromid (II),
- - - 1-[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-3-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-trimethin-hydrobromid (IV) und
- · - · 1-[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-5-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-pentamethin-hydrobromid (V)

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-methen-perchlorat (II): 0.198 g (1 mMol) Guajazulen werden mit 0.195 g (1 mMol) 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrrol-aldehyd-(5) in 15 ccm Äthanol und 1 ccm 60-proz. Perchlorsäure 5–10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei Farbvertiefung und -umschlag von Blau nach Rotviolett erfolgt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Kondensationsprodukt in roten Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol und etwas  $\text{HClO}_4$  Schmp. 248–249°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_2 \cdot \text{HClO}_4$  (475.9) Ber. C 63.08 H 6.35 Cl 7.45 N 2.94  
Gef. C 63.02 H 6.38 Cl 7.89 N 2.94

*Hydrobromid*

a) Analog erhält man aus den gleichen Ausgangsstoffen mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid in dunkelgrünen Nadeln. Ausb. 0.35 g (77% d. Th.). Es wird aus Äthanol und einer Spur HBr oder aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 226°.

b) 0.226 g (1 mMol) *Guajazulen-aldehyd-(3)* und 0.167 g (1 mMol) *2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* in 10 ccm Äthanol werden mit 1 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 10 Min. erhitzt. Es entstehen 0.23 g (51% d. Th.) des gleichen Hydrobromids. Schmp. und Misch-Schmp. 226°. Auch die Absorptionskurven stimmen überein.

$C_{25}H_{29}NO_2 \cdot HBr$  (456.4) Ber. C 65.78 H 6.62 Br 17.51 N 3.07

Gef. C 65.72 H 6.63 Br 17.90 N 3.28

*[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-[2.4-dimethyl-pyrrol-(5)]-methen-hydrobromid (I)*: 0.226 g (1 mMol) *Guajazulen-aldehyd-(3)* werden mit 0.1 g (1 mMol) *2.4-Dimethyl-pyrrol* in 10 ccm Äthanol und 1 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei Farbumschlag von Rot nach Rotviolett erfolgt. Die Lösung wird 5 Min. im Wasserbad erhitzt, kurz darauf kristallisiert das Reaktionsprodukt in dunkelvioletten Nadeln aus. Ausb. 0.22 g. Aus Äthanol und wenig HBr Schmp. 217–219° (Zers.). Bei Zugabe von Alkali zur alkoholischen Lösung schlägt deren Farbe von Violett nach Gelb um, mit HBr wird der violette Farbstoff zurückgebildet.

$C_{22}H_{25}N \cdot HBr$  (384.4) Ber. C 68.74 H 6.82 N 3.65 Gef. C 68.26 H 6.80 N 3.62

*[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-[2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-(3)]-methen-perchlorat (III)*: Aus je 1 mMol *Guajazulen* und *2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-(3)*. Ausb. 0.28 g (59% d. Th.). Aus Äthanol und einer Spur  $HClO_4$  violette Nadeln vom Schmp. 168–170°.

$C_{25}H_{29}NO_2 \cdot HClO_4$  (475.9) Ber. C 63.08 H 6.35 N 2.94 Gef. C 62.81 H 6.43 N 2.89

*1-[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-3-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-trimethin-hydrobromid (IV)*: 0.252 g (1 mMol) *Guajazulen-propenal-(3)* und 0.170 g (1 mMol) *2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* werden mit 1 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 5 Min. langem Erhitzen schlägt die Farbe von Gelbbraun nach Grün um, wonach das grüne Hydrobromid ausfällt. Ausb. 0.35 g (73% d. Th.). Aus Äthanol und wenig HBr kommen grüne Nadeln, die sich ab 280° zersetzen.

$C_{27}H_{31}NO_2 \cdot HBr$  (482.5) Ber. C 67.21 H 6.69 N 2.90 Gef. C 67.15 H 6.61 N 3.03

Löslich in Methanol, Äthanol und Chloroform mit blauer Farbe, unlöslich in Äther und Petroläther.

*1-[1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenyl-(3)]-5-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-pentamethin-hydrobromid (V)*: 0.140 g (0.5 mMol) *Guajazulen-pentadienal-(3)* und 0.085 g (0.5 mMol) *2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* werden in 25 ccm Äthanol mit 2 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 5 Min. erhitzt, wobei die Farbe von Rotbraun nach Blaugrün umschlägt. Der Pentamethinfarbstoff fällt in grünen Nadeln aus. Ausb. 0.2 g (79% d. Th.). Aus Chloroform kommen braune Prismen, aus Äthanol und einer Spur HBr grüne Nadeln, die bis 320° nicht schmelzen.

$C_{29}H_{33}NO_2 \cdot HBr$  (508.5) Ber. Br 15.72 N 2.76 Gef. Br 16.06 N 2.66

Löslich in Methanol, Äthanol und Chloroform mit blauer Farbe, unlöslich in Äther.