

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].

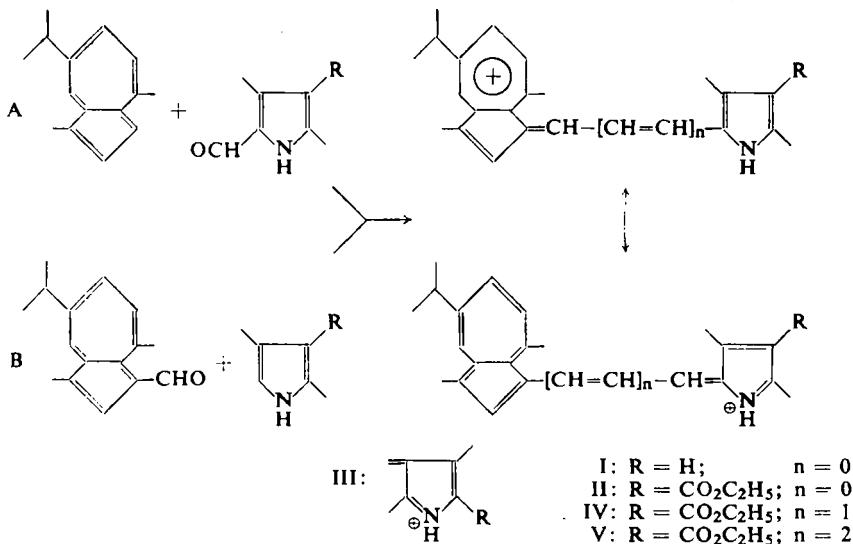
²⁾ Inzwischen wurde der Nachweis erbracht, daß im Prodigiosin ein Bispyrrolderivat vorliegt (R. A. NICOLAUS, Rass. Med. Sperimentale 7, 1 [1960]; H. H. WASSERMAN, J. E. McKEON, L. SMITH und P. FORGIONE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 506 [1960]), eine Möglichkeit, die auch von uns in Betracht gezogen war.

aromatischen Systeme sich mit Pyrrolen zu salzbildenden Methinfarbstoffen vereinigen lassen. Bekannt sind die Kombinationen von Pyrrolderivaten in α -Verknüpfung mit Indol³⁾, Furan⁴⁾, Thiophen⁵⁾, Dimethylaminobenzol⁶⁾, Pyrazol⁷⁾, Diphenylamin⁷⁾. β -Verknüpfung des Pyrrolkerns ist nur in wenigen Fällen nachgewiesen⁸⁾.

Nach den in letzter Zeit beschriebenen Reaktionen⁹⁾ 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 Azulenaldehyden¹⁰⁾ mit Azulenen zu Diazulenylmethenen^{11,12)} ist kürzlich beschrieben worden. Auch die vinylogen Azulenaldehyde kondensieren mit Azulenen zu Polymethinfarbstoffen¹²⁾.

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.



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 β -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.

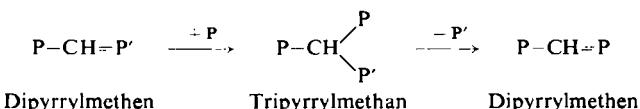
Die vinylogen Guajazulenaldehyde, das Guajazulen-propenal-(3) und -penta-dienal-(3) ergaben entsprechend Schema B die ebenso gut kristallisierten Trimethin- und Pentamethinfarbstoffe IV und V, die beide blaue Lösungsfarbe aufweisen, sich jedoch in der Lage ihrer Absorptionsbanden unterscheiden. Sie kuppeln sehr langsam mit *p*-Diazobenzolsulfinsäure^{12a)}.

Absorptionsdaten der Methinfarbstoffe I – V
Absorptionsmaxima

Verb. n	Lösungs-farbe	λ_{\max} (m μ)	log ϵ								
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 vinylogen Pyrrolaldehyden haben wir mit 2,4-Dimethyl-pyrrol-propenal-(5)¹³⁾ und Guajazulen einen blauvioletten Farbstoff beobachtet, während mit Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-acrolein¹⁴⁾ 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-Reaktion¹⁵⁾



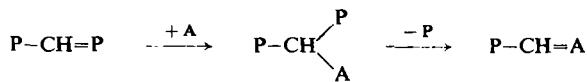
^{12a)} A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Liebigs Ann. Chem. **627**, 166 [1959].

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

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

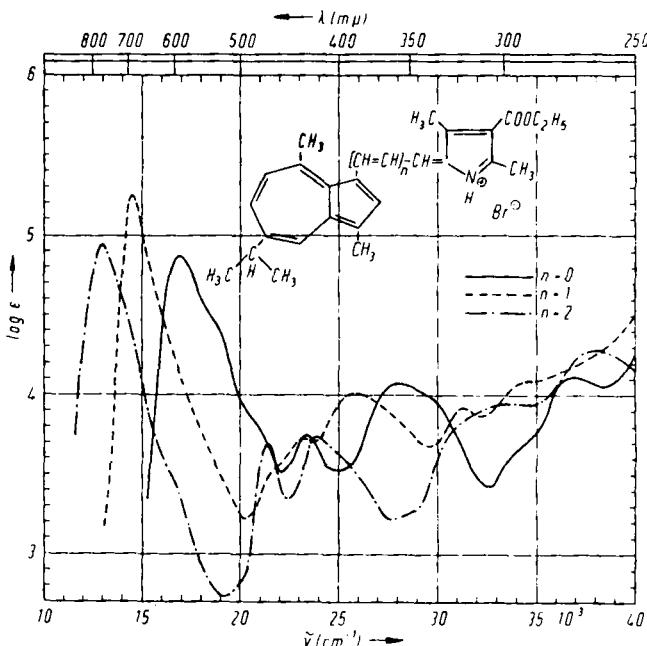
¹⁵⁾ A. TREIBS, E. HERMANN, E. MEISNER und A. KUHN, Liebigs Ann. Chem. **602**, 153 [1957].

stattgefunden, wahrscheinlich nach dem Schema



Dipyrrylmethen

Die Azulen-pyrrol-methinfarbstoffe sind nur als Salze stabil, bereits alkoholische Lösungen sind ohne Säureüberschuß labil, mit Alkalien erfolgt in kurzer Zeit Zersetzung. 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-pyrryl-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 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-pyrryl-(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-pyrryl-(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-pyrryl-(5)]-trime-thin-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-pyrryl-(5)]-penta-methin-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.