

159. Martin Strell und Fritz Kreis: Polymethinfarbstoffe, III. Mitteil.*): Über vinylen-homologe Aldehyde der Pyrrolreihe

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

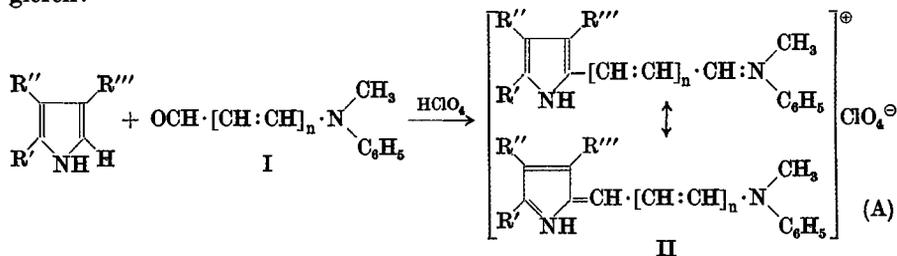
(Eingegangen am 8. April 1954)

Es wird eine Methode zur Darstellung der ersten Glieder von vinylenhomologen Pyrrolaldehyden beschrieben. Diese Verbindungen wurden u. a. charakterisiert durch ihre 2,4-Dinitro-phenylhydrazonzone. Außerdem konnten mit Hilfe dieser Aldehyde neue unsymmetrische Polymethinfarbstoffe dargestellt werden.

Polyenaldehyde der Pyrrolreihe waren bisher noch nicht bekannt. Versuche, vom Pyrrol- α -aldehyd ausgehend, durch Aldolkondensation mit Acetaldehyd bzw. Crotonaldehyd eine Polymethinkette aufzubauen, verliefen bisher negativ.

Dagegen war es uns möglich, auf einem anderen Wege die ersten Glieder von vinylenhomologen Aldehyden der Pyrrolreihe darzustellen. Dabei wurde die Tatsache benützt, daß in α - oder β -Stellung unsubstituierte Pyrrole sich leicht mit Aldehyden kondensieren lassen. Bemerkenswert ist, daß das Gelingen der im folgenden zu beschreibenden Reaktion von der Art der jeweiligen Substituenten am Pyrrolkern abhängig ist. Für die Darstellung von Polyenaldehyden der Pyrrolreihe gingen wir von Verbindungen der allgemeinen Konstitution I aus. Der Grundkörper dieser Reihe ist das *N*-Methyl-formanilid¹⁾ (I, $n=0$). Die nächsthöheren Vinylenhomologen sind *N*-Methyl-anilino-propenal²⁾ (I, $n=1$), *N*-Methyl-anilino-pentadienal³⁾ (I, $n=2$) (sog. Zinckescher Aldehyd), sowie *N*-Methyl-anilino-heptatrienal⁴⁾ (I, $n=3$).

Wir konnten feststellen, daß diese Verbindungen mit bestimmten, in α - (manchmal auch β -)Stellung unsubstituierten Pyrrolen nach Gleichung A reagieren:



In einem Falle wurde die Kondensation auch mit 2-Methyl-2,3-dihydro-indolyl-*N*-propenal durchgeführt. Alle Farbstoffe dieser Reihe wurden als

*) II. Mitteil.: M. Strell, W. B. Braunbrück u. L. Reithmayr, Liebigs Ann. Chem. 587, 195 [1954].

¹⁾ Org. Syntheses XX, 66; vergl. auch A. Vilsmaier u. A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 [1927].

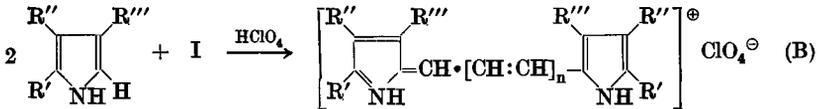
²⁾ F. Wille u. H. Saffer, Liebigs Ann. Chem. 568, 34 [1950], sowie Privatmitteil.; vergl. auch L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3664 [1903].

³⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 333, 107 [1905].

⁴⁾ I. G. Farbenindustrie A. G., Franz. Pat. 825829; C. 1938 II, 1488.

Perchlorate isoliert. Versetzt man die alkoholische Lösung dieser Perchlorate mit Alkali, so entstanden unter Farbaufhellung die entsprechenden freien Basen.

Es zeigte sich, daß die Reaktion nur bei alkyl-substituierten Pyrrolen im Sinne der Gleichung A erfolgt. Verwendet man dagegen Pyrrole mit negativen Substituenten (z.B. Carboxy-, Carbäthoxy-, Acetyl-, Aroyl-), dann entstehen unter denselben Bedingungen unter Methylanilin-Abspaltung symmetrische Dipyrryl-polymethinfarbstoffe (Gl. B).



Es ist anzunehmen, daß durch negative Substituenten im Pyrrolkern die in Konjugation dazu stehende $\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ -Gruppe gelockert wird.

In geringem Maße entstehen symmetrische Körper auch bei Verwendung von alkyl-substituierten Pyrrolen, jedoch ist ihre Bildung von der Reaktionstemperatur abhängig. Bei starker Kühlung wird die Bildung symmetrischer Dipyrrylderivate soweit zurückgedrängt, daß sie bei der Weiterverarbeitung zu Polyenalen nicht mehr stört. Jedenfalls bestätigen diese Beobachtungen die Erfahrung, daß der Einfluß von Substituenten für den Verlauf von Reaktionen in der Pyrrolreihe von ausschlaggebender Bedeutung ist.

In Tafel 1 ist das beschriebene Verhalten verschieden substituierter Pyrrole gegenüber *N*-Methyl-anilino-pentadienal (I, $n=2$) wiedergegeben. Die Reaktionen wurden qualitativ, einmal in der Kälte (-10°) und anschließend in der Hitze (sied. Wasserbad), mit einer Reihe von Pyrrolderivaten durchgeführt.

Tafel 1

Pyrrolkomponente	Reaktionsverlauf nach:			
	A	B	A	B
	in der Kälte		in der Hitze	
Pyrrol	++	++	+	+++
2-Methyl-pyrrol	+++	+	+	+++
2,4-Dimethyl-pyrrol	++++	+	+++	+
2,3,4-Trimethyl-pyrrol	++	++	+	+++
3-Methyl-4-äthyl-pyrrol	+++	+	++	++
2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	++++	-	+++	+
2,4-Dimethyl-3-benzoyl-pyrrol	-	++++	+	+++
2-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxy-pyrrol ...	+	+++	++	+++
2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol	-	++++	-	++++
2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol	-	++++	-	++++
Pyrrol- α -carbonsäure	-	++++	-	++++
2-Methyl-3-acetyl-4-phenyl-pyrrol	-	++++	-	++++

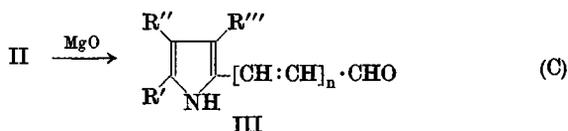
Es bedeutet: (-) keinen, (+) geringen, (++) mittleren, (+++) starken, (++++) ausschließlichen Verlauf nach A oder B.

Als Pyrrolkomponente wurde meistens 2,4-Dimethyl-pyrrol, in einzelnen Fällen auch 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (Kryptopyrrol) verwendet. Durch Kondensation der ersteren Verbindung mit *N*-Methyl-anilino-propenal (I, $n=1$) entsteht ein in Äthanol orange gefärbter Farbstoff der Konstitution II

($R', R''' = \text{CH}_3$; $R'' = \text{H}$, $n=1$). Setzt man 2.4-Dimethyl-pyrrol mit *N*-Methylanilino-pentadienal (I, $n=2$) um, so entsteht ein Vinylhomologes (II, $R', R''' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{H}$, $n=2$), das in Äthanol rotviolett gefärbt ist und eine Absorptionsbande bei 553 μ (Max.) aufweist.

Das nächsthöhere Vinylhomologe dieser Reihe ($n=3$) konnte bisher nur spektroskopisch festgestellt werden. Es ist in Äthanol blau gefärbt und weist Endabsorption im Rot auf. Die Isolierung dieser Verbindung ist noch in Bearbeitung.

Zur Darstellung der freien Pyrrol-polyenale wurden die nach Reaktion A entstandenen *N*-Methyl-anilino-Verbindungen jeweils durch Erhitzen mit Magnesiumoxyd in Alkohol und Wasserdampfdestillation nach Gl.C gespalten:



Wir benutzten Magnesiumoxyd, weil bei Anwendung stärkerer Alkalien die Endprodukte stark verunreinigt waren und nur verhältnismäßig schlechte Ausbeuten erzielt wurden.

Als erster Vertreter der Vinylhomologen eines Pyrrol- α -aldehyds wurde 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-propenal dargestellt (entspr. III, $n=1$). Diese Verbindung kristallisiert in langen, gelben Nadeln. Das nächsthöhere Homologe dieser Reihe (III, $n=2$) konnte ebenfalls kristallin erhalten werden; es löst sich in Äthanol orange.

Die Formylgruppe der vinylhomologen Pyrrolaldehyde ist sehr reaktionsfähig. Zur Charakterisierung eignet sich am besten 2.4-Dinitro-phenylhydrazin.

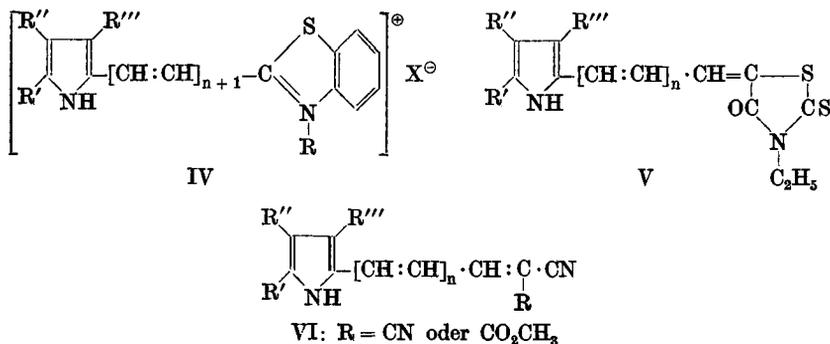
Im folgenden seien einige Umsetzungen der neu dargestellten Aldehyde beschrieben: Durch Kondensation dieser Aldehyde mit in α - bzw. β -Stellung unsubstituierten Pyrrolen unter Zusatz von Überchlorsäure konnten sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Dipyrrol-tri- und pentamethin-Farbstoffe kristallisiert und in guter Ausbeute erhalten werden. Dagegen gelang es nicht, die Methylanilide II, sofern sie nur Alkylsubstituenten am Pyrrolkern tragen, unmittelbar mit in α -Stellung freien Pyrrolen zu Farbstoffen umzusetzen.

Setzt man Pyrrol-polyenale mit Heterocyclen um, die eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, so gelangt man zu weiteren neuen cyaninartigen Farbstoffen. So führt die Umsetzung mit quartären Salzen des 2-Methylbenzthiazols zu Farbstoffen der Konstitution IV. Mit *N*-Äthyl-rhodanin konnten neue Farbstoffe, die ähnlich den „Merocyaninen“⁵⁾ gebaut sind, jedoch eine ungerade Anzahl von Methingruppen enthalten, erhalten werden (V).

Setzt man die dargestellten Vinylhomologen von Pyrrolaldehyden mit Malodinitril bzw. Cyanessigestern um, so gelangt man zu Farbstoffen der For-

⁵⁾ P. Kainrath, Angew. Chem. 60, 38 [1948].

mel VI. Diese Verbindungen sind ähnlich wie die „Malocyanine“⁶⁾ gebaut. Ihre niederen Glieder absorbieren im kurzwelligen Gebiet des sichtbaren Spektrums. Die Banden sind breit und verwaschen, so daß einer qualitativen Angabe des Maximums nur bedingter Wert zukommt.



Für wertvolle finanzielle Unterstützung zur Durchführung dieser Arbeit sind wir Herrn Dr. W. B. Braunbruck zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche*)

1. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-3-[*N*-methyl-anilino]-trimethin-perchlorat (II, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 1): Man löst 1.5 g *N*-Methyl-anilino-propenal und 1 g 2.4-Dimethyl-pyrrol in 50 ccm Methanol und kühlt die Lösung auf -10° ab. Unter kräftigem Rühren gibt man anschließend 2 cem 60-proz. Überchlorsäure tropfenweise zu. Nach 2stdg. Aufbewahren in Kältemischung wird abfiltriert. Ausb. 2.75 g. C₁₆H₁₈N₂·HClO₄ (338.6) Ber. N 8.28 Gef. N 7.88

1a. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-3-[2-methyl-2.3-dihydro-indolyl-(1)]-trimethin-perchlorat: Darstellung wie 1. aus 2 g 2-Methyl-2.3-dihydro-indolyl-*N*-propenal und 1 g 2.4-Dimethyl-pyrrol unter Zugabe von 2 cem 60-proz. Überchlorsäure. Ausb. 3.8 g.

C₁₈H₂₀N₂·HClO₄ (364.6) Ber. N 7.68 Gef. N 7.71

2. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-5-[*N*-methyl-anilino]-pentamethin-perchlorat (II), R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 2): Darstellung analog 1. aus 2.4-Dimethyl-pyrrol und 2 g *N*-Methyl-anilino-pentadienal unter Zugabe von 2 cem 60-proz. Überchlorsäure. Ausb. 3 g.

C₁₈H₂₀N₂·HClO₄ (364.6) Ber. N 7.68 Gef. N 7.64

2a. 1-[3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(2)]-5-[*N*-methyl-anilino]-pentamethin-perchlorat (II, R', R''' = CH₃, R'' = C₂H₅, n = 2): Darstellung wie 1. aus 1.2 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol und 2 g *N*-Methyl-anilino-*N*-pentadienal unter Zusatz von 2 cem Überchlorsäure. Ausb. 3.4 g.

3. 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-propenal (III, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 1): 3.4 g 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-3-[*N*-methyl-anilino]-trimethin-perchlorat werden in 100 cem kochendem Methanol möglichst weitgehend gelöst und mit einer Aufschlämmung von 1.2 g Magnesiumoxyd in 50 cem heißem Wasser versetzt. Durch Einleiten von Wasserdampf wird Methylanilin abgespalten und abdestilliert. Sobald kein Amin mehr übergeht, unterbricht man das Einleiten, behandelt mit wenig Tierkohle

⁶⁾ M. Strell, W. B. Braunbruck u. L. Reithmayer, Liebigs Ann. Chem., 587, 195 [1954]. *) Die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen sind in Tafel 2 zusammengestellt.

in der Hitze und nutsch die heiße Lösung sofort ab. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrrol-propenal in feinen, gelben Nadeln aus. Ausb. 0.8 g.

$C_9H_{11}ON$ (149.1) Ber. C 72.43 H 7.44 N 9.40 Gef. C 72.08 H 7.40 N 9.18

3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-propenal kann auch durch Spaltung mit alkohol. Kalilauge aus Verbindung 1a hergestellt werden, allerdings mit schlechter Ausbeute.

3a. 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-propenals: 0.2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin werden in 30 ccm Äthanol aufgeschlämmt und 0.1 g Eisessig zugefügt. Zu dieser Aufschlammung gibt man eine Lösung von 0.15 g 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-propenal in 10 ccm Alkohol und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß.

$C_{15}H_{16}O_4N_5$ (329.2) Ber. N 21.28 Gef. N 21.29

4. 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-pentadienal (III, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 2): 3.6 g 1-[3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)]-5-[N-methyl-anilino]-pentamethin-perchlorat in 100 ccm heißem Methanol werden mit einer Aufschlammung von 1 g Magnesiumoxyd in 25 ccm Wasser versetzt. Man kocht unter Rückfluß, bis die violette Lösungsfarbe des Ausgangsmaterials verschwindet und in Orange übergegangen ist. Verdünnte Proben des Reaktionsgemisches prüft man am Spektroskop, ob die bei 553 m μ (Max.) liegende Absorptionsbande des Ausgangsstoffes völlig verschwunden ist. Dann filtriert man vom ungelösten MgO ab und kocht 2 mal mit einer geringen Menge Aktivkohle auf. Nach Filtration gibt man tropfenweise und unter Schütteln Wasser zu. Der Wasserzusatz ist so zu bemessen, daß zum Schluß eine 40- bis 50-proz. Lösung des Reaktionsgutes resultiert. Der Aldehyd fällt bei Wasserzugabe meist schon kristallin aus. Etwaige amorphe Fällungen können durch kurzes Erhitzen in kristalline Form übergeführt werden. Ausb. 1 g.

$C_{11}H_{13}ON$ (175.1) Ber. C 75.38 H 7.48 N 8.00 Gef. C 75.32 H 7.32 N 8.18

4a. 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-pentadienals: Darstellung wie 3a aus 0.4 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und 0.2 g Eisessig in 100 ccm Alkohol und 0.34 g 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-pentadienal in 20 ccm Alkohol. Ausb. 0.68 g.

$C_{17}H_{17}O_4N_5$ (355.2) Ber. N 19.72 Gef. N 19.89

4b. 3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-(2)-pentadienal (III, R', R''' = CH₃, R'' = C₂H₅, n = 2): Darstellung wie 4: aus 4 g 1-[3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-(2)]-5-[N-methyl-anilino]-pentamethin-perchlorat in 100 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 g MgO in 30 ccm Wasser. Ausb. 0.8 g.

$C_{13}H_{17}ON$ (203.1) Ber. N 6.90 Gef. N 7.29

5. [3.5.3'.5'-Tetramethyl-4'-carbäthoxy-dipyrrol-(2.2')]-trimethin-perchlorat: 0.3 g 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-propenal und 0.35 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol werden in 25 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0.5 ccm 60-proz. Überchlorsäure versetzt. Nach 3 Stdn. filtriert man den Farbstoff ab. Ausb. 0.3 g.

$C_{18}H_{22}O_2N_2 \cdot HClO_4$ (398.7) Ber. N 7.03 Gef. N 6.98

5a. [3.5.2'.4'.5'-Pentamethyl-dipyrrol-(2.3')]-trimethin-perchlorat: Man löst 0.3 g 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-propenal und 0.22 g 2.3.5-Trimethyl-pyrrol in 50 ccm Äthanol und kondensiert bei Zimmertemperatur mit 1 ccm 60-proz. Überchlorsäure, läßt einige Stdn. stehen und filtriert die gebildeten roten, verfilzten Nadeln ab; Ausb. 0.6 g.

$C_{16}H_{20}N_2 \cdot HClO_4$ (340.6) Ber. N 8.23 Gef. N 8.27

6. [3.5.3'.5'-Tetramethyl-4'-carbäthoxy-dipyrrol-(2.2')]-pentamethin-perchlorat: Darstellung analog 5. aus 0.35 g 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-pentadienal und 0.34 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol unter Zugabe von 1 ccm 60-proz. Überchlorsäure; Ausb. 0.5 g.

$C_{20}H_{22}O_2N_2 \cdot HClO_4$ (423.5) Ber. N 6.61 Gef. N 6.99

6a. [3.5.2'.4'.5'-Pentamethyl-dipyrrol-(2.3')]-pentamethin-perchlorat: Zu 0.35 g 3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)-pentadienal und 0.22 g 2.3.5-Trimethyl-pyrrol

Tafel 2. Übersicht über die wichtigsten, bisher dargestellten Vinylenhomologen des 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyds-(2) und ihre Derivate

Nr. im exp. Teil	Formel	n =	Kristallform und Schmp.	Lösungsfarbe in Äthanol	Löslichkeit		Absorpt. Spektrum in m μ
					l. l. in:	s. l. bis ul. in:	
1		1	braune Stäbchen aus A. 217°	orange	Me., A., Ac.	Bzl., Ae., PAe.	End-Abs. i. Blau
2		2	blaue Nadeln aus Chlf. 194°	rotviolett	"	"	553 (Max)
1a		1	braunschwarzes Kristallpulver aus A. 249°	orange	"	Ae., PAe.	End-Abs. i. Blau
2a		2	d'blaue Stäbchen aus Chlf./Bzl. 187°	rotviolett	"	Bzl., PAe.	560 (Max)
3		1	gelbe Nadeln aus A. 135°	gelb	"	"	—
4		2	orange Prismen aus 50-proz. A. 178°	orange	"	"	End-Abs. i. Blau
4b		2	orange Nadeln aus 50-proz. A. 133°	orange	"	"	End-Abs. i. Blau
3a		1	fast schwarzes mikrokrist. Pulver aus Ac./Me. 268°	gelb-orange	Ac..	PAe.	—
4a		2	fast schwarze Stäbchen aus A./Ac. 237°	orange	"	"	—

5		1	blauschillernde Stäbchen aus Ac./Bzl. 235°	rotviolett	Me., A., Ac., Chlf.	Ae., PAe.	556 (Max)
6		2	blaue Nadeln aus Ac./Bzl. 208°	blau	"	Bzl., PAe.	653 (Max)
5a		1	rote Nadeln aus Ac./Bzl. 270°	rot	"	Ae., PAe.	537 (Max)
6a		2	blauschwarzes Kristallpulver aus Ac./Bzl. 242°	blau	"	"	637 (Max)
7		1	rote Nadeln aus Bzl. 209°	rot	Me., A., Ac.	PAe.	495 (Max)
8		2	d'grüne Stäbchen aus Bzl. 205°	violett	"	"	527 (Max)
9		1	violette Drusen aus Me./Bzl. 231°	violett	Me., A., Chlf.	Ae., Bzl., PAe.	580 (Max)
10		2	grünschillernde Nadeln aus Me./Bzl. 203°	blau	Me., A., Ac.	"	End-Abs. i. Rot
11		1	korallenrote Blättchen aus Me. 247°	orange	Ac., Me., Eg.	"	End-Abs. i. Blau
12		2	blaues mikrokrist. Pulver aus Bzl. 222°	rotviolett	Me., A., Ac., Eg., Chlf.	Ae., PAe.	507 (Max)
11a		1	rote Nadeln aus Bzl. 201°	orange	"	Bzl., PAe.	End-Abs. i. Blau
12a		2	blauviolette Nadeln aus Bzl. 184°	rotviolett	"	PAe.	515 (Max)

wird 1 ccm 60-proz. Überchlorsäure gegeben. Nach 6 Stdn. wird der Farbstoff abfiltriert; Ausb. 0.65 g.

$C_{18}H_{22}N_2 \cdot HClO_4$ (366.7) Ber. N 7.64 Gef. N 7.63

7. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-3-[N-äthyl-rhodanyl-(4)]-trimethin (V, R', R''' = CH₃, R'' = H; n = 1): Man löst 0.3 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-propenal und 0.32 g N-Äthyl-rhodanin in 10 ccm Alkohol. Nach Zugabe von 6 Tropfen Piperidin wird 15 Min. auf dem Wasserbad gekocht. Der ausgefallene Farbstoff wird filtriert und mit Äther gewaschen; Ausb. 0.2 g.

$C_{14}H_{16}ON_2S_2$ (292.3) Ber. N 9.59 Gef. N 9.33

8. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-5-[N-äthyl-rhodanyl-(4)]-pentamethin (V, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 2): Darstellung wie 7. aus 0.35 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-pentadienal, 0.32 g N-Äthyl-rhodanin in 10 ccm Alkohol und 6 Tropfen Piperidin; Ausb. 0.3 g.

$C_{16}H_{18}ON_2S_2$ (318.1) Ber. N 8.80 Gef. N 8.39

9. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-4-[N-methyl-benzthiazolyl-(2)]-tetramethinjodid (IV, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 1): 0.82 g 2-Methyl-benzthiazol-methylsulfat und 0.45 g Dimethyl-pyrryl-(2)-propenal werden in 15 ccm Pyridin 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man verdünnt anschließend mit 15 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 0.75 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser zu. Man erhitzt nochmals 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad und fällt anschließend durch tropfenweise Zugabe von Wasser den Farbstoff aus. Es wird mehrmals aus Methanol-Benzol umkristallisiert; Ausb. 0.6 g.

$C_{18}H_{19}N_2SJ$ (422.2) Ber. N 6.64 Gef. N 6.49

10. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-6-[N-methyl-benzthiazolyl-(2)]-hexamethinjodid (IV, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 2): 0.35 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-pentadienal und 0.52 g 2-Methyl-benzthiazol-methylsulfat werden in 10 ccm Pyridin 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach Zugabe von 0.6 g Kaliumjodid noch einige Min. erwärmt. Das Jodid wird mit Wasser gefällt; Ausb. 0.4 g (umkrist.).

$C_{20}H_{21}N_2SJ$ (448.2) Ber. N 6.25 Gef. N 5.97

11. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-4-cyano-4-carbomethoxy-tetramethin (VI, R = CO₂CH₃, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 1): 0.3 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-propenal und 0.2 g Cyanessigester werden in 10 ccm Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur 3 Tropfen Piperidin zugegeben. Der Farbstoff fällt nach einigen Stdn. aus.

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ (230.1) Ber. N 12.17 Gef. N 12.10

11a. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-4.4-dicyano-tetramethin (VI, R = CN, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 1): Man löst 0.3 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-propenal und 0.13 g Malodinitril in 30 ccm Benzol und gibt bei Zimmertemperatur 3 Tropfen Piperidin zu. Bereits nach kurzer Zeit fällt der Farbstoff aus. Man läßt noch kurz stehen, filtriert und wäscht mit etwas Benzol nach; Ausb. 0.4 g.

$C_{12}H_{11}N_3$ (197.1) Ber. N 21.33 Gef. N 20.67

12. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-6-cyano-6-carbomethoxy-hexamethin (VI, R = CO₂CH₃, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 2): Darstellung analog 11. aus 0.35 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-pentadienal und 0.2 g Cyanessigester unter Zugabe von einigen Tropfen Piperidin. Die Farbstoffbildung beginnt bereits nach wenigen Minuten. Man läßt noch 2 Stdn. stehen, filtriert und wäscht mit Äther aus; Ausb. 0.4 g.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256.1) Ber. N 10.94 Gef. N 11.00

12a. 1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-6.6-dicyano-hexamethin (VI, R = CN, R', R''' = CH₃, R'' = H, n = 2): Darstellung analog 11a. aus 0.35 g 3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-pentadienal und 0.13 g Malodinitril unter Zugabe von 3 Tropfen Piperidin; Ausb. 0.3 g.

$C_{14}H_{13}N_3$ (223.1) Ber. N 18.73 Gef. N 18.58