

160. Martin Strell, Anton Kalojanoff und Luzie Brem-Rupp: Polymethinfarbstoffe, IV. Mitteil.*): Über Furyl-pyrryl- und Furyl-indolyl-methinfarbstoffe

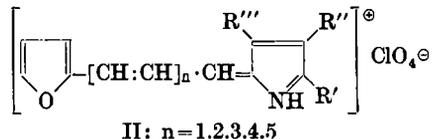
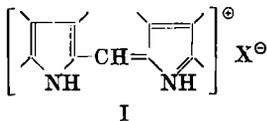
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 8. April 1954)

Es werden unsymmetrische Methinfarbstoffe beschrieben, die durch Kondensation von α -Furyl-polyenalen mit Pyrrolen bzw. mit α -Phenyl-indol entstehen. Die Absorptionsspektren wurden qualitativ und z.Tl. quantitativ vermessen.

Es ist bekannt, daß Pyrrolaldehyde mit Pyrrolen, die mindestens in einer α - bzw. β -Stellung unsubstituiert sind, unter Wasserabspaltung zu Dipyrrylmethenen (Pyrromethenen, I) reagieren¹⁾.

Während diese Dipyrryl-methinfarbstoffe bisher eingehend untersucht wurden, sind in der Reihe der Furyl-pyrryl-methinfarbstoffe nur einige Monomethine beschrieben^{2,3)}. Diese Verbindungen wurden durch Kondensation von Furfurol mit Pyrrolen erhalten, die eine unsubstituierte α -Stellung aufweisen. Von J. Schmidt⁴⁾ wurde eine Methode zur Herstellung von Vinylenhomologen des Furfurols beschrieben, die uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Furyl-pyrryl-polymethinfarbstoffen der allgemeinen Konstitution II dienen.



In der vorliegenden Arbeit wurde: 1. bei gleichbleibender Pyrrol- (II, R' , $R'' = \text{CH}_3$, $R''' = \text{C}_2\text{H}_5$) bzw. Indol-Komponente (III) die Länge der die beiden Heterocyclen verbindenden Polymethinkette variiert und der Einfluß der Kettenlänge auf das Absorptionsspektrum untersucht, und 2. der Einfluß von verschiedenen Substituenten am Pyrrolkern bei gleichbleibender Methinkette (II, $n=1$) auf das Absorptionsspektrum studiert.

Zu 1. Die Kondensation der Vinylenhomologen des Furfurols mit in α -Stellung freien Pyrrolen oder in β -Stellung unsubstituierten Indolen verläuft glatt. Die Lösungsfarbe der hierbei resultierenden gut kristallisierten, als Perchlorate isolierbaren Verbindungen wechselt von Gelb über Rot nach Blauviolett; die Pentamethinverbindung (II, $n=2$, R' , $R''' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_2\text{H}_5$)

*) III. Mitteil.: M. Strell u. F. Kreis, Chem. Ber. 87, 1011 [1954], voranstehend.

1) H. Fischer u. H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II, 1. Hälfte, S. 1ff. In Anlehnung an die Nomenklatur bei Cyaninfarbstoffen wären diese Verbindungen besser als Dipyrrylmonomethine zu bezeichnen.

2) H. Fischer u. A. Schormüller, Liebigs Ann. Chem. 482, 238 u. 248 [1930].

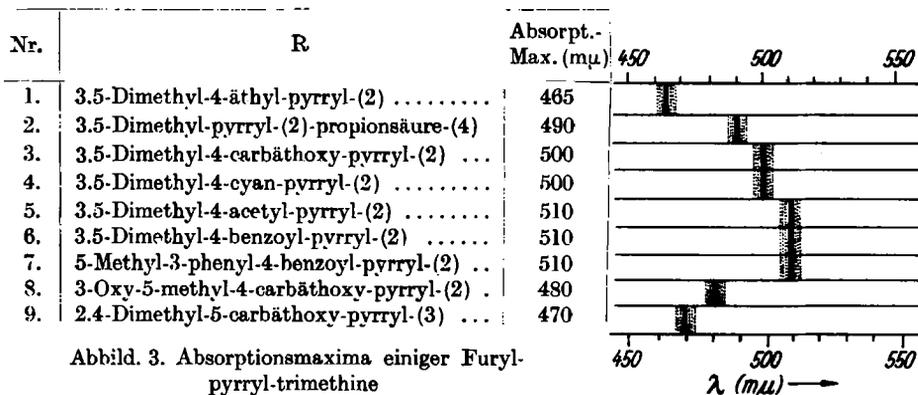
3) P. Piutti, Gaz. chim. ital. 66, 265 [1936].

4) Liebigs Ann. Chem. 547, 270 [1941]; für die niederen Homologen vergl. W. König u. K. Hey, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2559 [1925]; A. Hinz, G. Meyer u. G. Schücking, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 676 [1943].

Anhäufung von Phenylresten am Pyrrolkern dessen Charakter grundlegend verändert. Offenbar tritt die Reaktionsfähigkeit des Pyrrolringes bei zunehmender Phenylsubstitution zurück, vielleicht besteht im Falle des Triphenyl-pyrrols keine Tautomerie-Möglichkeit mehr.

Auch in β -Stellung unsubstituierte Pyrrole wurden mit α -Furyl-acrolein in Reaktion gebracht, jedoch gelang es in den meisten Fällen nicht, eine Kondensation herbeizuführen (vergl. aber Nr. 9 in Abbild. 3). Es ist bis heute nicht zu überblicken, inwieweit die Kondensationsfähigkeit eines Pyrrolkernes von seiner Substitution abhängig ist. Bekannt ist, daß eine nur geringfügige Stellungsveränderung von gleichartigen Substituenten genügt, um die Reaktionsfähigkeit des Pyrrolkernes zu ändern.

Abbild. 3 veranschaulicht die Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Art der Substitution am Pyrrolkern bei Furyl-pyrryl-trimethinen:



Abbild. 3. Absorptionsmaxima einiger Furyl-pyrryl-trimethine

Nr. 1–8 sind Farbstoffe, welche die Trimethinbrücke in α -Stellung des Pyrrolkernes tragen. Von den Farbstoffen mit der Trimethinbrücke in β -Stellung des Pyrrolkernes ist nur das Beispiel Nr. 9 angeführt. Diese Verbindung absorbiert bei kürzeren Wellen als die entsprechende α -substituierte Verbindung Nr. 3.

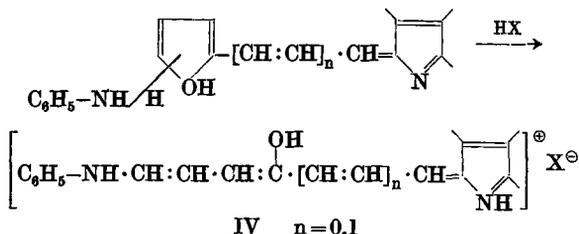
Negative Substituenten in β -Stellung des Pyrrolkernes verursachen Rotverschiebung der Absorptionsbanden (Nr. 3, 4, 5, 6, 7), verglichen mit einem nur alkylsubstituierten Pyrrol (Nr. 1). In Nr. 2 macht sich der Einfluß des Propionsäurerestes bemerkbar (geringe Rotverschiebung).

Die gleichzeitige Anwesenheit einer Oxygruppe in β -Stellung bewirkt Blauverschiebung (vergl. Nr. 8 und 3).

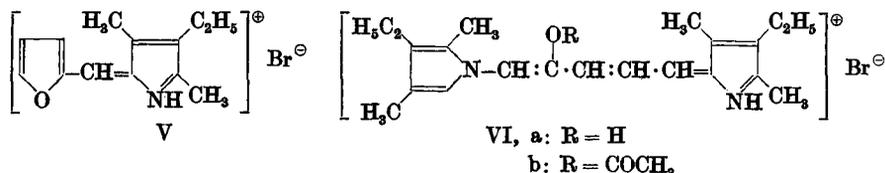
Mit aromatischen Aminen gelingt es, Furyl-pyrryl-mono- und -trimethine zu tiefgefärbten Verbindungen mit rotverschobenen Banden umzusetzen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich ähnlich der Stenhouseschen Furfurol-Aufspaltung⁶⁾ mit Anilin und Anilin-hydrochlorid und führt zu Derivaten des Oxyglutacon-dialdehyds. Die daraus resultierenden Aufspaltungsprodukte

⁶⁾ J. Stenhouse, Liebigs Ann. Chem. 74, 282 [1850], 156, 197 [1870]; vergl. auch Th. Zincke u. G. Mühlhausen, Ber. dtach. chem. Ges. 38, 3824 [1905]; W. Dickmann u. L. Beck, Ber. dtach. chem. Ges. 38, 4122 [1905].

konnten bisher nur spektroskopisch untersucht werden. In Übereinstimmung mit W. König⁷⁾ fanden wir auch hier, daß die oxysubstituierte Polymethinkette auf die Beständigkeit dieser Verbindungen einen ungünstigen Einfluß hat. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Verbindungen der Konstitution IV.



Von H. Fischer und A. Schormüller²⁾ sowie von P. Piutti³⁾ wurde ein Furyl-pyrryl-monomethin beschrieben, das sich angeblich durch grüne Lösungsfarbe auszeichnet (V). Es ist auf Grund unserer Befunde bei den Vinylhomologen dieser Reihe unwahrscheinlich, daß diese Verbindung die Konstitution V besitzt. Vielmehr müßte ein derartiges Monomethin gelb gefärbt sein. Es ist eher anzunehmen, daß unter den angegebenen Bedingungen eine Aufspaltung des Furanringes erfolgt ist, wobei der eine Pyrrolkern die Rolle des Anilins übernimmt und ein Farbstoff der Konstitution VI entstehen dürfte.



Auch die Analysenwerte²⁾ der von Fischer und Schormüller beschriebenen Verbindung V stimmen viel besser für VI.

	Gef. ²⁾	C 60.33	H 7.14	N 6.70	Br 18.95	
	Gef.	C 59.08	H 7.51	N 6.63	Br 18.03	
	Ber. nach V	C 55.32	H 5.70	N 4.96	Br 28.34	
	" "	VIa	C 62.03	H 7.44	N 6.89	Br 19.67
	" "	VIb	C 61.65	H 7.19	N 6.25	Br 17.85

Nach diesen Werten zu schließen, könnte es sich bei dem erhaltenen Produkt auch um ein Gemisch von VIa und VIb handeln, zumal der Farbstoff aus Eisessig umkristallisiert wurde.

Bei der Nacharbeitung der Versuche von H. Fischer und A. Schormüller²⁾ sowie P. Piutti³⁾ konnten wir nur rote Farbstoffe beobachten, niemals jedoch grüne. Offenbar sind die Bildungsbedingungen noch nicht genügend festgelegt. Versuche, diese Farbstoffe zu isolieren, sind z.Zt. im Gange.

⁷⁾ J. prakt. Chem. 72, 555 [1905]; Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1274 [1934].

Eine interessante physiologische Eigenschaft vieler Dipyrrolymethene ist deren oftmals sehr intensive Niesreizwirkung⁸). Auch in der Reihe der hier beschriebenen Furfuryl-pyrroly-methine konnte diese Beobachtung in vielen Fällen bestätigt werden.

Beschreibung der Versuche

1. Variation der Polymethinkette bei gleichbleibender Pyrrolkomponente

a) Kondensation von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol mit α -Furylaldehyden

1-[Furyl-(2)]-3-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, $n=1$, R' , $R''=CH_3$, $R'''=C_2H_5$; s. a. Abbild. 3, Nr. 1): 1.2 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol werden in 5 ccm Eisessig gelöst, unter Eiskühlung mit 2 g Überchlorsäure (*d* 1.48) versetzt und unter Rühren 1.2 g α -Furyl-acrolein zugegeben. Nach 10–12stdg. Aufbewahren im Eisschrank wird abfiltriert und gut mit Äther nachgewaschen. Man erhält kleine, abgeschrägte, rote Stäbchenvom Schmp. (aus Chloroform) 204°, die sich in Äthanol mit gelb-oranger Farbe lösen (λ_{max} 465 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin in Alkohol tritt grüne Färbung ein [λ_{max} 710 m μ], die innerhalb weniger Minuten in Braunrot übergeht.

$C_{15}H_{17}ON \cdot HClO_4$ (327.6) Ber. C 54.95 H 5.53 N 4.28 Gef. C 54.46 H 5.33 N 4.46

1-[Furyl-(2)]-5-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl-(2)]-pentamethin-perchlorat (II, $n=2$, R' , $R''=CH_3$, $R'''=C_2H_5$): Darstellung wie oben (aus 1.3 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, 1.5 g α -Furyl-pentadienal und 2 g $HClO_4$). Aus Methanol kristallisieren unter Zusatz von Tierkohle blauschwarze prismatische Stäbchen, die bei 248° sintern, ohne richtig zu schmelzen. Sie lösen sich in Äthanol mit orangeroter Farbe (λ_{max} 500 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin tritt keine Verfärbung ein.

$C_{17}H_{19}ON \cdot HClO_4$ (353.6) Ber. N 3.96 Gef. N 3.96

1-[Furyl-(2)]-7-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl-(2)]-heptamethin-perchlorat (II, $n=3$, R' , $R''=CH_3$, $R'''=C_2H_5$): Darstellung wie oben (aus 0.9 g α -Furyl-heptatrienal und 0.6 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol unter Zusatz von 1 g $HClO_4$). Man erhält Blättchen mit grünem Oberflächenglanz vom Schnip. (aus Methanol!) 180° (unscharf), die sich in Äthanol mit rotvioletter Farbe lösen (λ_{max} 530 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin tritt keine Farbänderung ein.

$C_{19}H_{21}ON \cdot HClO_4$ (379.6) Ber. N 3.69 Gef. N 3.58

1-[Furyl-(2)]-9-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl-(2)]-nonamethin-perchlorat (II, $n=4$, R' , $R''=CH_3$, $R'''=C_2H_5$): Darstellung wie oben (aus 0.5 g α -Furyl-nonatetraenal und 0.3 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol unter Zusatz von 0.5 g $HClO_4$). Die Verbindung kristallisiert in blauschwarzen, wetzsteinförmigen Stäbchen, die (aus Methanol) bei etwa 200° sintern. Sie löst sich mit blauvioletter Farbe in Äthanol (λ_{max} , verwaschen, 565 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin verändert sich die Farbe nicht.

$C_{21}H_{23}ON \cdot HClO_4$ (405.6) Ber. N 3.45 Gef. N 3.39

1-[Furyl-(2)]-11-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl-(2)]-undecamethin-perchlorat (II, $n=5$, R' , $R''=CH_3$, $R'''=C_2H_5$): Darstellung wie oben (aus 0.6 g α -Furyl-undecapentaenal und 0.3 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol unter Zusatz von 0.4 g $HClO_4$). Aus Chloroform fallen braunschwarze Blättchen, die bis 300° nicht schmelzen und sich in Äthanol mit blauer Farbe lösen (λ_{max} 600 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin erfolgt keine Farbänderung.

$C_{23}H_{25}ON \cdot HClO_4$ (431.7) Ber. N 3.24 Gef. N 3.22

b) Kondensation von α -Phenyl-indol mit α -Furylaldehyden

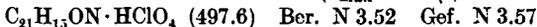
1-[Furyl-(2)]-1-[2-phenyl-indolylyl-(3)]-monomethin-perchlorat (III, $n=0$) Man löst 2 g α -Phenyl-indol in 10 ccm Eisessig, fügt die Lösung von 1 g Furfurol in 5 ccm Eisessig zu und versetzt anschließend mit 2 g Überchlorsäure (*d* 1.48). Man

⁸) H. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3273 [1914]; H. Fischer u. A. Kirstahler, Liebigs Ann. Chem. 466, 179 [1928].

bewahrt 12 Stdn. in der Kälte auf, saugt ab und wäscht mit Äther nach, bis der Geruch nach Eisessig verschwunden ist. Es kristallisieren dunkelbraune, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. (aus Chloroform) 230° (Zers.), deren Lösung in Äthanol orange gefärbt ist (λ_{\max} 447 m μ).



1-[Furyl-(2)]-3-[2-phenyl-indolyl-(3)]-trimethin-perchlorat (III, n=1): Darstellung wie oben (aus 1.6 g α -Phenyl-indol und 1 g α -Furyl-acrolein unter Zusatz von 2 g HClO₄). Man erhält violette Nadeln vom Schmp. (aus Chloroform) 187° (Zers.), die sich in Äthanol mit roter Farbe lösen (λ_{\max} 517 m μ).

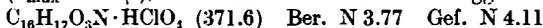


1-[Furyl-(2)]-5-[2-phenyl-indolyl-(3)]-pentamethin-perchlorat (III, n=2): Darstellung wie oben (aus 1.3 g α -Phenyl-indol und 1 g α -Furyl-pentadienal unter Zusatz von 2 g HClO₄). Es kristallisieren grünschillernde Nadeln, die (aus Chloroform) oberhalb von 335° schmelzen. Sie lösen sich mit violetter Farbe in Äthanol (λ_{\max} 570 m μ).



2. Variation der Pyrrol-Komponente bei gleichbleibender Polymethinkette (Trimethine)

1-[Furyl-(2)]-3-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R', R''=CH₃, R'''=CO₂C₂H₅; Abbild. 3, Nr. 3): 0.4 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol werden in wenig Eisessig gelöst und mit 0.5 g Überchlorsäure versetzt. Hierzu gibt man allmählich unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 0.3 g α -Furyl-acrolein in Eisessig. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther erhält man, aus Chloroform umkristallisiert, violette Nadeln vom Schmp. 240° (Zers.), die sich in Äthanol mit orangeroter Farbe lösen (λ_{\max} 500 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin in Alkohol tritt Blaufärbung ein (λ_{\max} 540 m μ), die in kurzer Zeit in Schmutziggelb übergeht.



1-[Furyl-(2)]-3-[3.5-dimethyl-4-cyan-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R', R''=CH₃, R'''=CN; Abbild. 3, Nr. 4): Darstellung analog aus 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol, die Lösungsfarbe in Äthanol ist orangeroth (λ_{\max} 500 m μ).

1-[Furyl-(2)]-3-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R', R''=CH₃, R'''=COCH₃; Abbild. 3, Nr. 5): Darstellung analog aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol. Die Verbindung löst sich in Äthanol mit orangeroth Farbe (λ_{\max} 510 m μ).

1-[Furyl-(2)]-3-[3.5-dimethyl-4-benzoyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R', R''=CH₃, R'''=COC₆H₅; Abbild. 3, Nr. 6): Darstellung analog aus 2.4-Dimethyl-3-benzoyl-pyrrol. In Äthanol löst sich der Farbstoff mit orangeroth Farbe (λ_{\max} 510 m μ). Mit Anilinhydrochlorid und Anilin tritt Blaufärbung ein (λ_{\max} 600 m μ).

1-[Furyl-(2)]-3-[3.5-dimethyl-propionsäure-(4)-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R', R''=CH₃, R'''=CH₂·CH₂·CO₂H; Abbild. 3, Nr. 2): Darstellung analog aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-propionsäure-(3). Der Farbstoff löst sich mit orangeroth Farbe in Äthanol (λ_{\max} 490 m μ).

1-[Furyl-(2)]-3-[5-methyl-3-phenyl-4-benzoyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R'=CH₃, R''=COC₆H₅, R'''=C₆H₅; Abbild. 3, Nr. 7): Darstellung analog aus 2-Methyl-4-phenyl-3-benzoyl-pyrrol. Orangeroth Farbe in Äthanol (λ_{\max} 510 m μ).

1-[Furyl-(2)]-3-[3-oxy-5-methyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II, n=1, R'=CH₃, R''=CO₂C₂H₅, R'''=OH; Abbild. 3, Nr. 8): Darstellung analog aus 4-Oxy-2-methyl-3-carbäthoxy-pyrrol. Orange Farbe in Äthanol (λ_{\max} 480 m μ).

1-[Furyl-(2)]-3-[2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl-(3)]-trimethin-perchlorat (Abbild. 3, Nr. 9): Darstellung analog aus 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol. Der Farbstoff löst sich mit orange Farbe in Äthanol (λ_{\max} 470 m μ).