

# 161. Martin Strell und Anton Kalojanoff: Polymethinfarbstoffe, V. Mitteil.\*): Eine Erweiterung der Ehrlich'schen Reaktion

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

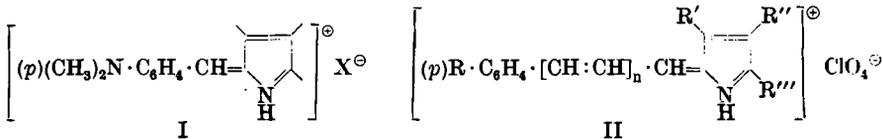
(Eingegangen am 8. April 1954)

Die Ehrlich'sche Reaktion wurde auf *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd ausgedehnt und es wurde gefunden, daß sich dieses Reagens für den Nachweis von Pyrrolen mit freier  $\alpha$ - und besonders mit freier  $\beta$ -Stellung eignet. Die hierbei entstehenden, gut kristallisierten Farbstoffe zeichnen sich durch charakteristische Absorptionsbanden aus. Zum Vergleich wurden auch analog gebaute Farbstoffe, ausgehend von Phenylpolyenalen, dargestellt.

Unter der Bezeichnung „Ehrlich'sche Reaktion“ ist in die Chemie des Pyrrols eine Farbreaktion eingegangen, die darauf beruht, daß Pyrrole mit freier  $\alpha$ -Stellung bei Zimmertemperatur mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung eine rote Färbung ergeben. Diese Farbstoffe besitzen ausgeprägte Absorptionsbanden im Sichtbaren. Die Reaktion wurde erstmals von P. Ehrlich<sup>1)</sup> an pathologischen Urinen beobachtet.

Der Mechanismus der Ehrlich'schen Reaktion wurde von H. Fischer und Mitarbb.<sup>2)</sup> eingehend studiert und aufgeklärt. Demnach kommt diesen Farbstoffen die allgemeine Formulierung I zu.

Präparativ wurden bisher nur Farbstoffe dargestellt, die durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd bzw. Benzaldehyd mit verschiedenen Pyrrolen mit unsubstituierter  $\alpha$ -Stellung entstehen. Auf Grund der Arbeiten von W. König, W. Schrammeck und G. Rösch<sup>3)</sup> besteht die Möglichkeit, einzelne Vinylenhomologe des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds zu erhalten, nämlich *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und *p*-Dimethylaminophenyl-heptatrienal. Leider ist es uns nicht gelungen, das fehlende Glied, nämlich *p*-Dimethylaminophenyl-pentadienal nach der Angabe von W. König zu isolieren\*\*).



(R siehe Versuchsteil)

\* IV. Mitteil.: M. Strell, A. Kalojanoff u. L. Brem-Rupp, Chem. Ber. 87, 1019 [1954], voranstehend.

<sup>1)</sup> Med. Woche 1901, 151; vergl. auch O. Neubauer sowie Pappenheim, Sitzber. der Ges. für Morphologie und Physiologie 1903; H. Fischer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 78, 237 [1911]; R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Ann. Chem. 385, 204 [1911].

<sup>2)</sup> H. Fischer u. F. Meyer-Betz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 75, 253 [1911]; H. Fischer u. V. Luckmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 115, 78 [1921]; H. Fischer u. M. Kaan, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 120, 268 [1922]; H. Fischer u. M. Hermann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 122, 4 [1922]; H. Fischer u. C. Nenitzescu, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 145, 296, 303 [1925]; H. Fischer u. E. Adler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 197, 251 [1931]; H. Fischer u. J. Müller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 132, 89 [1924].

<sup>3)</sup> Ber. dtach. chem. Ges. 61, 2074 [1928]; vergl. auch R. Möhlau u. Adam. Z. Farbenindustrie 5, 402 [1906].

\*\* Es wird gegenwärtig versucht, diese Verbindung nach der Methode von G. Wittig u. P. Hornberger, Liebigs Ann. Chem. 577, 11 [1952], darzustellen.

Nach der von W. König<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Methode wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung der höheren Homologen dieser Reihe in erster Linie *p*-Dimethylamino-benzaldehyd verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Vinylenhomologen dieser Verbindungsklasse (-zimtaldehyd, -heptatrienal) stets durch mehr oder minder große Mengen von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd verunreinigt sind. Erst durch fraktionierte Extraktion mit Petroläther (Sdp. 70–75°) konnten diese Polyenale besser gereinigt werden. Der Schmelzpunkt von *p*-Dimethylaminophenyl-heptatrienal stimmt mit dem von W. König angegebenen überein (176°).

Wir befaßten uns mit der Ausweitung der Ehrlich'schen Reaktion auf die Vinylenhomologen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds, in erster Linie des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds, wobei Farbstoffe der Konstitution II entstehen.

Da der bathochrome Einfluß der Dimethylamino-Gruppe am Benzaldehyd bereits bei der Ehrlich'schen Reaktion sehr stark in Erscheinung tritt, konnten bei der Übertragung dieser Reaktion auf die Vinylenhomologen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds interessante chemische und optische Ergebnisse erwartet werden.

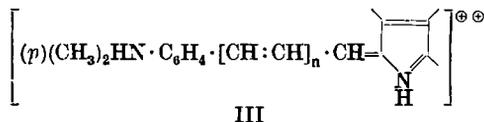
Während bei der Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Pyrrolen bekanntlich rote Farbstoffe entstehen, resultieren im Falle des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds blaue Farbstoffe. Sie zeichnen sich durch verhältnismäßig scharfe Absorptionsbanden aus. Bei der Kondensation von *p*-Dimethylaminophenyl-heptatrienal mit in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung freien Pyrrolen hingegen waren die Ergebnisse sehr uneinheitlich. Teilweise entstanden hierbei mehr oder weniger lichtempfindliche blaue Farbstoffe mit einer noch erkennbaren Endabsorption im Rot, deren Lösungen mehrere Stunden haltbar waren, teilweise konnten blaue bis blaugrüne Färbungen beobachtet werden, die jedoch bereits nach wenigen Minuten verblaßten. Versuche, die diesen Färbungen zugrunde liegenden Farbstoffe dieser Reihe zu isolieren, sind z. Zt. im Gange.

Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von Pyrrolen mit freier  $\beta$ -Stellung (z. B. 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol-acrylsäure-(3), 2-Methyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol, 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol-glyoxylsäure-(3)-ester) im Falle des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds die Kondensation zu Farbstoffen bereits in der Kälte glatt verläuft, während der *p*-Dimethylamino-benzaldehyd unter diesen Bedingungen keine Farbstoffe ergibt. Auf Grund dieser größeren Reaktionsfähigkeit des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds dürfte dieses Reagens für den speziellen Nachweis von Pyrrolen mit freier  $\beta$ -Stellung besonders geeignet sein. Die Zusammensetzung dieser Farbstoffe entspricht derjenigen, die mit Pyrrolen, deren  $\alpha$ -Stellung frei ist, erhalten wird (vergl. Formel II). Auch mit in  $\beta$ -Stellung freien Indolen konnten analog gebaute Farbstoffe dargestellt werden.

Sämtliche Verbindungen dieser Trimethinreihe wurden als gut kristallisierte Perchlorate gefaßt. Sie geben bei der Behandlung mit Alkali die gelbgefärbten freien Basen. Dieselbe Entfärbung wird beobachtet, wenn die Farbstoffe (als Salze) mit Alkohol stark verdünnt werden. Durch erneuten Zusatz von verd. Säure tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. Auch beim Versetzen der Farbstoffe bzw. deren alkoholischen Lösungen mit überschüss. konzentrierter Säure tritt Entfärbung ein, wobei das 2fach positiv geladene Ion III entsteht.

Beim Verdünnen mit Wasser kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück.

Das Absorptionsmaximum des Farbstoffes aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (II, R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R', R''=CH<sub>3</sub>, R'''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n=0) liegt bei 534 m $\mu$ , während dasjenige des nächsthöheren Vinylhomologen (II, R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R', R''=CH<sub>3</sub>, R'''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n=1) bei 620 m $\mu$  liegt. Mit Hilfe der Unterschiede in der Absorption dieser Pyrrolfarbstoffe kann der Reinheitsgrad der bisher bekannten Vinylhomologen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds weitgehend festgestellt werden.



III

Um die auxochrome Wirkung der *p*-Dimethylamino-Gruppe auszuschalten, wurde auch eine Reihe von Farbstoffen mit unsubstituiertem Phenylkern dargestellt. Als Ausgangsmaterial dienten Zimtaldehyd und Phenyl-pentadienal einerseits und verschiedenen substituierte Pyrrole andererseits. Die Reaktion ist hier in bestimmten Fällen vom Lösungsmittel abhängig. In Eisessig entstehen, wie zu erwarten, orangefarbene kristallisierte Farbstoffe, deren Lösungsfarbe gelb ist. Die Analysenwerte stimmen gut mit der angenommenen Konstitution überein (II, R=H, n=1 bzw. 2). In Alkohol dagegen bilden sich, allerdings nur in der Reihe der Trimethine, tief blau bis grün gefärbte Verbindungen, die eine bis zwei Absorptionsbanden (je nach Substitution am Pyrrolkern) im Bereich von 560–700 m $\mu$  aufweisen. Dieselben Färbungen wurden beobachtet, wenn man die analysenreinen, in Eisessig hergestellten Phenylpyrrol-trimethine in Alkohol stehen läßt. Dieser Effekt tritt besonders dann ein, wenn eine  $\beta$ -Stellung am Pyrrolkern mit einer negativen Gruppe besetzt ist.

Bei den Trimethinen der *p*-Dimethylamino-phenyl-Reihe konnte keine Abhängigkeit der Färbung vom Lösungsmittel beobachtet werden; in diesem Fall entstehen sowohl in Alkohol als auch in Eisessig dieselben theoretisch zu erwartenden Methinfarbstoffe. Es kann noch nicht entschieden werden, ob etwa bei den oben beschriebenen blauen bis grünen Verbindungen eine Aufspaltung des Pyrrolringes erfolgt ist, wodurch eine Vergrößerung des chromophoren Systems zustande käme, oder ob vinylhomologe Dipyrrol-phenylmethanfarbstoffe entstehen\*). Die Aufklärung der Konstitution dieser z. Tl. bereits kristallisiert erhaltenen Verbindungen ist im Gange.

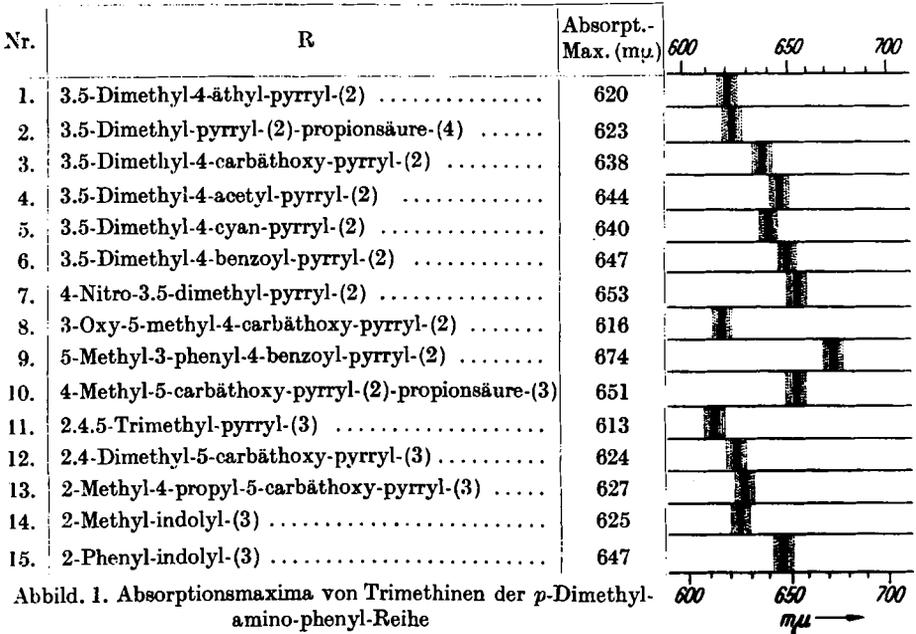
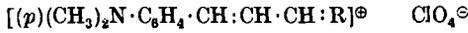
Abbild. 1 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Substitution am Pyrrolkern bei den Trimethinen der *p*-Dimethylamino-phenyl-Reihe.

Die Farbstoffe Nr. 1–10 tragen die Trimethinbrücke in  $\alpha$ -Stellung des Pyrrolkernes, Nr. 11–13 in  $\beta$ -Stellung des Pyrrolkernes, Nr. 14 und 15 in  $\beta$ -Stellung des Indolringes.

Wie in der Reihe der Furyl-pyrrol-trimethine<sup>4)</sup> bewirken auch hier negative Substituenten in  $\beta$ -Stellung des Pyrrolringes Rotverschiebung der Absorptionsbanden (Nr. 3, 4, 5, 6, 7) gegenüber alkylsubstituierten Verbindungen, während eine  $\beta$ -ständige Oxy-Gruppe Blauverschiebung verursacht (vergl.

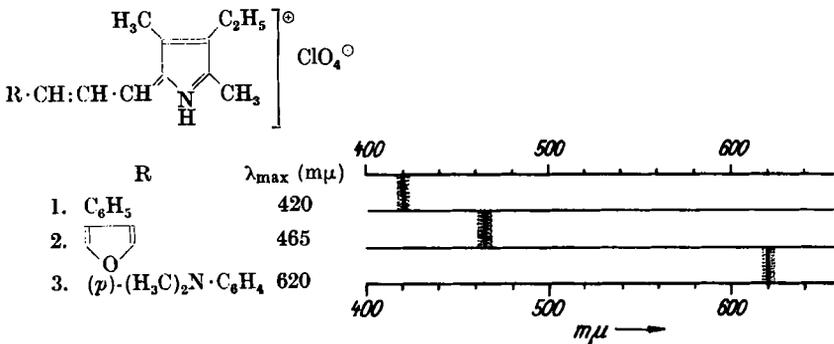
\*) Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

4) Siehe IV. Mittel., voranstehend.



Nr. 8 und 3). Der Ersatz von Methyl durch Phenyl bewirkt bei im übrigen gleichartigen Substituenten, sowohl bei den Farbstoffen der Pyrrol- als auch der Indol-Reihe, Rotverschiebung (vergl. Nr. 9 und 6, Nr. 14 und 15).

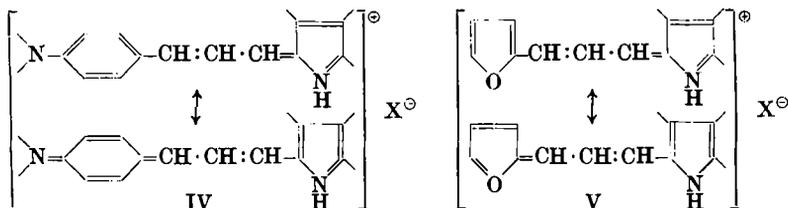
Die Farbstoffe mit der Methinbrücke in  $\beta$ -Stellung des Pyrrolkernes absorbieren durchweg bei kürzeren Wellen als die analogen  $\alpha$ -Verbindungen (vergl. Nr. 11 und 1, sowie 12 und 13).



Abbild. 2. Einfluß des Phenyl-, Furyl- und *p*-Dimethylamino-phenyl-Restes auf die Lage des Absorptionsmaximums

Zusammenfassend sei in Abbild. 2 der Einfluß des Furyl-<sup>4)</sup>, Phenyl- und *p*-Dimethylamino-phenyl-Restes bei gleichbleibender Pyrrolkomponente auf die Lage des Absorptionsmaximums in der Reihe der Trimethine veranschaulicht.

Der Unterschied der Absorptionsmaxima zwischen Verbindung 1 und 2 beträgt 45 m $\mu$ , während der Unterschied zwischen 1 und 3 200 m $\mu$  ausmacht. Zweifellos sind für Verbindung 3 nach IV zwei Grenzzustände möglich, von denen der chinoide allerdings kaum ins Gewicht fallen wird. Verbindung 2 dürfte, gemäß V, ebenfalls durch zwei Grenzstrukturen umschrieben sein.



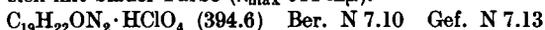
### Beschreibung der Versuche

A. Kondensation von *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd mit in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung freien Pyrrolen sowie mit in  $\beta$ -Stellung freien Indolen

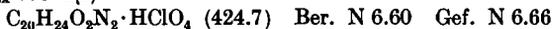
1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrol-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=C_2H_5$ ; Abbild. 1, Nr. 1): 0.4 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol werden in wenig Äthanol gelöst und mit einer äthanol. Lösung von 0.6 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd versetzt. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise unter kräftigem Rühren 1.5 g Überchlorsäure ( $d$  1.48). Die Lösung färbt sich sofort dunkelblau. Nach einiger Zeit fällt ein dicker Kristallbrei aus; nach Abfiltrieren, Auswaschen mit Äthanol und Umkristallisieren aus Chloroform erhält man blaue Prismen vom Schmp. 201° (Zers.), die sich in Äthanol mit blauer Farbe lösen ( $\lambda_{max}$  620 m $\mu$ ).



1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=COCH_3$ ; Abbild. 1, Nr. 4): Darstellung wie oben aus 0.4 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und 0.6 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd unter Zusatz von 1.5 g Überchlorsäure. Aus Äthanol kristallisieren dunkelblaue Nadeln, die ab 199° sintern und bei 205° schmelzen (Zers.). In Äthanol lösen sie sich mit blauer Farbe ( $\lambda_{max}$  644 m $\mu$ ).

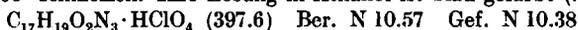


1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=CO_2C_2H_5$ ; Abbild. 1, Nr. 3): Darstellung wie oben aus 0.2 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol und 0.2 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd unter Zusatz von 0.5 g Überchlorsäure. Aus Äthanol erhält man lange blaue Nadeln vom Schmp. 198°, die sich in Äthanol mit blauer Farbe lösen ( $\lambda_{max}$  638 m $\mu$ ).



1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3.5-dimethyl-4-benzoyl-pyrrol-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=COC_6H_5$ ; Abbild. 1, Nr. 6): Darstellung wie oben aus 0.6 g 2.4-Dimethyl-3-benzoyl-pyrrol, 0.6 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 1.5 g Überchlorsäure. Aus Chloroform kristallisieren dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 210°, deren Lösung in Äthanol blau gefärbt ist ( $\lambda_{max}$  647 m $\mu$ ).

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[4-nitro-3.5-dimethyl-pyrrol-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=NO_2$ ; Abbild. 1, Nr. 7): Darstellung wie oben aus äquimolaren Mengen 3-Nitro-2.4-dimethyl-pyrrol und *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd unter Zusatz von etwas mehr als der äquimol. Menge Überchlorsäure. Aus Methanol erhält man Prismen, die von 200° ab sintern und oberhalb von 300° schmelzen. Ihre Lösung in Äthanol ist blau gefärbt ( $\lambda_{max}$  653 m $\mu$ ).



1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3.5-dimethyl-4-propionsäure-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ; Abbild. 1, Nr. 2): Darstellung wie oben aus 0.9 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, 0.8 g 2.4-Dimethyl-pyrrol-propionsäure-(3) und 1.5 g Überchlorsäure. Die Verbindung kristallisiert in Prismen mit grünem metallischem Oberflächen-glanz vom Schmp. (aus Äthanol)  $216^\circ$  (Zers.) und löst sich in Äthanol mit blauer Farbe ( $\lambda_{max}$  623 m $\mu$ ).

$C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HClO_4$  (424.7) Ber. N 6.60 Gef. N 6.77

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3.5-dimethyl-4-cyan-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R', R''=CH_3$ ,  $R'''=CN$ ; Abbild. 1, Nr. 5): Darstellung wie oben aus 0.3 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol und 0.6 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd unter Zusatz von 1.5 g Überchlorsäure. Man erhält dunkelblaue Nadeln vom Schmp. (aus Chloroform)  $235^\circ$ , die sich in Äthanol mit blauer Farbe lösen ( $\lambda_{max}$  640 m $\mu$ ).

$C_{18}H_{19}N_3 \cdot HClO_4$  (377.6) Ber. N 11.13 Gef. N 10.93

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[3-oxo-5-methyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R'=OH$ ,  $R''=CO_2C_2H_5$ ,  $R'''=CH_3$ ; Abbild. 1, Nr. 8): Darstellung wie oben aus 0.5 g 4-Oxy-2-methyl-3-carbäthoxy-pyrrol, 0.6 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 1.5 g Überchlorsäure. Der Farbstoff kristallisiert in dunkelblauen Nadeln vom Schmp. (aus Äthanol)  $245^\circ$ . Er löst sich in Äthanol mit blauer Farbe ( $\lambda_{max}$  616 m $\mu$ ).

$C_{19}H_{22}O_3N_2 \cdot HClO_4$  (426.6) Ber. N 6.57 Gef. N 6.62

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[5-methyl-3-phenyl-4-benzoyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R'=C_6H_5$ ,  $R''=COC_6H_5$ ,  $R'''=CH_3$ ; Abbild. 1, Nr. 9): Darstellung wie oben aus äquimolaren Mengen *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, 2-Methyl-4-phenyl-3-benzoyl-pyrrol und Überchlorsäure. Die Verbindung löst sich mit blaugrüner Farbe in Äthanol ( $\lambda_{max}$  674 m $\mu$ ).

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[4-methyl-5-carbäthoxy-propionsäure-(3)-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=N(CH_3)_2$ ,  $R'=CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=CO_2C_2H_5$ ; Abbild. 1, Nr. 10): Darstellung wie oben aus äquimolaren Mengen 3-Methyl-2-carbäthoxy-pyrrol-propionsäure-(4), *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und Überchlorsäure. Die Verbindung löst sich mit blauer Farbe in Äthanol ( $\lambda_{max}$  651 m $\mu$ ).

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[2.4.5-trimethyl-pyrryl-(3)]-trimethin-perchlorat (Abbild. 1, Nr. 11): Darstellung wie oben aus 0.3 g 2.3.5-Trimethyl-pyrrol, 0.6 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 1.5 g Überchlorsäure. Man erhält dunkelblaue Nadeln vom Schmp. (aus Methanol)  $218^\circ$ , die sich in Äthanol mit blauer Farbe lösen ( $\lambda_{max}$  613 m $\mu$ ).

$C_{18}H_{22}N_2 \cdot HClO_4$  (366.6) Ber. N 7.64 Gef. N 7.74

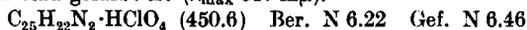
1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl-(3)]-trimethin-perchlorat (Abbild. 1, Nr. 12): Darstellung wie oben aus 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol, *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und Überchlorsäure. Der Farbstoff löst sich mit blavioletter Farbe in Äthanol ( $\lambda_{max}$  624 m $\mu$ ).

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[2-methyl-4-propyl-5-carbäthoxy-pyrryl-(3)]-trimethin-perchlorat (Abbild. I, Nr. 13): Darstellung wie oben aus 2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxy-pyrrol, *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und Überchlorsäure. Die Lösung der Verbindung in Äthanol ist blau gefärbt ( $\lambda_{max}$  627 m $\mu$ ).

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[2-methyl-indolyl-(3)]-trimethin-perchlorat (Abbild. 1, Nr. 14): Darstellung wie oben aus 0.6 g 2-Methyl-indol, 0.9 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 2 g Überchlorsäure. Man erhält blaugüne Nadeln vom Schmp. (aus Methanol)  $209^\circ$ , die sich in Äthanol mit blauer Farbe lösen ( $\lambda_{max}$  625 m $\mu$ ).

$C_{21}H_{21}N \cdot HClO_4$  (388.6) Ber. N 7.21 Gef. N 7.36

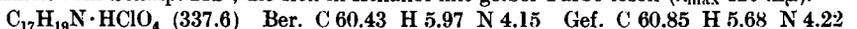
1 - [*p*-Dimethylamino-phenyl]-3-[2-phenyl-indolyl-(3)]-trimethin-perchlorat (Abbild. 1, Nr. 15): Darstellung wie oben aus 1 g 2-Phenyl-indol, 0,9 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 2 g Überchlorsäure. Man erhält Nadeln mit grünem metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. (aus Methanol) 148° (Zers.), deren Lösung in Äthanol blau gefärbt ist ( $\lambda_{\max}$  647 m $\mu$ ).



## B. Kondensation von Phenylpolyenalen mit in $\alpha$ - oder $\beta$ -Stellung freien Pyrrolen

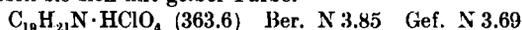
### 1. Variation der Polymethinkette bei gleichbleibender Pyrrolkomponente

1-Phenyl-3-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=C_2H_5$ ): 1.2 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol werden in wenig Eisessig gelöst und mit 2 g Überchlorsäure (*d.* 1.48) versetzt. Hierzu gibt man allmählich unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 1.3 g Zimtaldehyd in Eisessig. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther erhält man, mehrmals aus Chloroform umkristallisiert, rot-blaustichige Prismen vom Schmp. 212°, die sich in Äthanol mit gelber Farbe lösen ( $\lambda_{\max}$  420 m $\mu$ ).



Führt man die Kondensation anstatt in Eisessig in Äthanol bei Zimmertemperatur durch, so entsteht ein schön kristallisierter blauer Farbstoff ( $\lambda_{\max}$  610 m $\mu$ ).

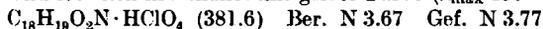
1-Phenyl-5-[3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(2)]-pentamethin-perchlorat (II,  $n=2$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=C_2H_5$ ): Darstellung wie oben aus 1,6 g Phenylpentadienal, 2 g Überchlorsäure (*d.* 1.48) und 1,3 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol. Aus Benzol kristallisieren orangefarbene Nadeln, die ab 178° sintern und bei 185° schmelzen. In Äthanol lösen sie sich mit gelber Farbe.



In diesem Falle entsteht bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel kein blauer Farbstoff.

### 2. Variation der Pyrrolkomponente bei gleichbleibender Polymethinkette (Trimethine)

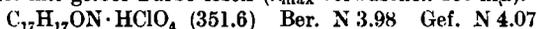
1-Phenyl-3-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=CO_2C_2H_5$ ): Darstellung wie oben aus 0,8 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, 1 g Überchlorsäure (*d.* 1.48) und 0,7 g Zimtaldehyd. Der Farbstoff kristallisiert in hellbraunen Prismen vom Schmp. (aus Chloroform) 226° und löst sich in Äthanol mit gelber Farbe ( $\lambda_{\max}$  450 m $\mu$ ).



Nach mehrwöchigem Aufbewahren verfärbt sich die alkoholische Lösung blaugrün ( $\lambda_{\max}$  600 m $\mu$ ).

Führt man die Kondensation anstatt in Eisessig in Alkohol durch, so entsteht direkt eine blaugrüne Färbung ( $\lambda_{\max}$  700 m $\mu$ ).

1-Phenyl-3-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=COCH_3$ ): Darstellung wie oben aus 0,7 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und 0,7 g Zimtaldehyd unter Zusatz von 1 g Überchlorsäure (*d.* 1.48). Man erhält braune Prismen vom Schmp. (aus Chloroform) 188°, die sich in Äthanol mit gelber Farbe lösen ( $\lambda_{\max}$  verwaschen 460 m $\mu$ ).



Wird die Kondensation in Alkohol bei Zimmertemperatur anstatt in Eisessig durchgeführt, so tritt Blaufärbung ein ( $\lambda_{\max}$  I., schwach, 600 m $\mu$ ,  $\lambda_{\max}$  II, 690 m $\mu$ ).

1-Phenyl-3-[3.5-dimethyl-4-benzoyl-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=COC_6H_5$ ): Darstellung wie oben aus 1 g 2.4-Dimethyl-3-benzoyl-pyrrol und 0,7 g Zimtaldehyd unter Zusatz von 1 g Überchlorsäure. Die Verbindung kristallisiert in rotviolettten Prismen vom Schmp. (aus Chloroform) 216° und löst sich in Äthanol mit gelber Farbe ( $\lambda_{\max}$  445 m $\mu$ ).



Wenn man die alkoholische Lösung mehrere Wochen stehenläßt, so färbt sie sich grün (zusätzliches  $\lambda_{\max}$  600  $m\mu$ ). Dasselbe wird auch beobachtet bei Durchführung der Kondensation in Alkohol.

1-Phenyl-3-[3.5-dimethyl-4-cyan-pyrryl-(2)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=CN$ ): Darstellung wie oben aus 0.5 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol und 0.7 g Zimtaldehyd unter Zusatz von 1 g Überchlorsäure. Man erhält braune Prismen vom Schmp. (aus Eisessig) 199° (Zers.), die sich in Äthanol mit gelber Farbe lösen ( $\lambda_{\max}$  verwaschen, 450  $m\mu$ ).



Führt man die Kondensation in Alkohol durch, so entsteht eine rotstichig blaue Farbe (zusätzlich:  $\lambda_{\max}$  I 600  $m\mu$ ,  $\lambda_{\max}$  II 700  $m\mu$ ).

1-Phenyl-3-[2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl-(3)]-trimethin-perchlorat (II,  $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'$ ,  $R''=CH_3$ ,  $R'''=CO_2C_6H_5$ ): Darstellung wie oben aus 0.8 g 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol und 0.7 g Zimtaldehyd unter Zusatz von 1 g Überchlorsäure. Man erhält violette Prismen vom Schmp. (aus Eisessig) 200° (Zers.), deren Lösung in Äthanol gelb gefärbt ist.



Kondensiert man jedoch in Alkohol, so färbt sich die Reaktionsflüssigkeit rot-blau-stichig ( $\lambda_{\max}$  560  $m\mu$ ).

## 162. Alex Heusner: Zur Konstitution des Meteloidins

[Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Fa. C. H. Boehringer Sohn,  
Ingelheim a. Rh.]

(Eingegangen am 5. Mai 1954)

Auf chemischem Wege wurde nachgewiesen, daß im Alkaloid Meteloidin, dem Tiglinsäureester des 3.6.7-Trioxo-tropans, der Säurerest am Kohlenstoffatom 3 des Alkamins haftet.

Für das von F. C. Pyman und W. C. Reynolds<sup>1)</sup> in den Blättern von *Datura meteloides* aufgefundene Meteloidin konnte H. King<sup>2)</sup> die Konstitution eines Trioxytropan-tiglinsäureesters wahrscheinlich machen. Aus seinen vergeblichen Versuchen, das Alkaloid in optische Antipoden zu spalten, hatte King ferner auf einen symmetrischen Bau geschlossen, der z. B. nur dann vorliegen kann, wenn an C-6 und C-7 zwei *cis*-ständige Oxygruppen stehen, und wenn eine isolierte Oxygruppe an C-3 den Säurerest trägt (I). Die Totalsynthese der Spaltbase des Meteloidins, des Teloidins (IV), durch C. Schöpf und W. Arnold<sup>3)</sup> aus Mesoweinsäure-dialdehyd, Acetondicarbonsäure und Methylamin erbrachte eine Bestätigung der ersten Annahme Kings: Die 3 Oxygruppen sitzen an den Kohlenstoffatomen 3, 6 und 7, und die benachbarten Hydroxyle an C-6 und C-7 sind in der Tat *cis*-ständig.

Die zweite Annahme, daß nämlich der Tiglinsäurerest an C-3 haftet, war zwar in Analogie zur Konstitution der übrigen Solanaceen-Alkaloide sehr wahrscheinlich, jedoch fehlte bisher ein exakter Beweis. Da ein negativer Befund, wie er in den vergeblichen Racematspaltungsversuchen vorliegt, nicht aus-

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. [London] **93**, 2077 [1908].

<sup>2)</sup> Ebenda **115**, 487 [1919].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **558**, 109 [1947]; vergl. auch J. C. Sheehan u. B. M. Bloom, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3825 [1952].