

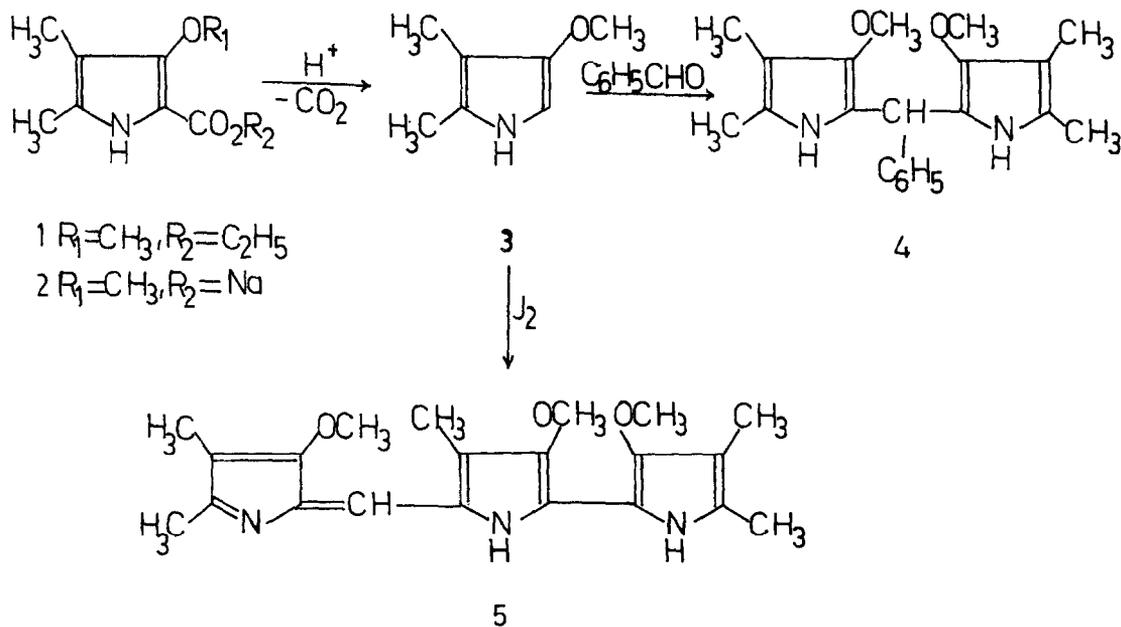
3-METHOXY-4,5-DIMETHYL-PYRROL  
UND DESSEN PRODIGIOSINÄHNLICHES OXIDATIONSPRODUKT.

H. Bauer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie,  
Heidelberg.

(Received in Germany 10 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

Nach den Untersuchungen über die Oxidation von 3-Äthoxy-5-pyrrolcarbonsäure, die zu einem blauviolettten Farbstoff <sup>1)</sup> mit vier Pyrrolkernen führt, interessierten die Eigenschaften eines alkylsubstituierten 3-Alkoxy-pyrrols mit freier  $\alpha$ -Stellung. Überraschenderweise wird ein solches Pyrrol zu einem prodigiosinähnlichen Farbstoff oxidiert.



Ausgehend von 3-Methoxy-4,5-dimethyl-2-pyrrolcarbonsäureäthylester (1)<sup>2)</sup> gelangt man durch Verseifung mit 2n NaOH/CH<sub>3</sub>OH zum entsprechenden Natriumsalz (2), das beim Neutralisieren mit 50-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Decarboxylierung das 3-Methoxy-4,5-dimethyl-pyrrol (3) in Form farbloser Blättchen liefert [unter Wasser beständig, in trockenem Zustand rasche Zersetzung durch Sauerstoff, mit Ehrlichreagenz Rotfärbung]. IR (Nujol): 3370, 1600, 1530 cm<sup>-1</sup>. UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 225 nm. (3) kondensiert mit Benzaldehyd zu Bis-[3-methoxy-4,5-dimethyl-pyrrolyl]-phenylmethan (4) [farblose Prismen aus Methanol, Fp. 174-178° (Zers.)]. IR (KBr): 3400, 3360, 3075-2860, 1620, 1545 cm<sup>-1</sup>. UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 225 nm (log ε 4.12)]. (3) wird durch Jod (1. J<sub>2</sub>/KJ/NaHCO<sub>3</sub> 2. Zugabe von Athanol und kurzes Erwärmen auf 30-40°) zu einem tiefvioletten Farbstoff-Salz oxidiert, das mit Alkali in die entsprechende prodigiosinähnliche Farbbase 5-[3"-methoxy-4",5"-dimethyl-pyrrol-2"yl]-4,3'-dimethoxy-3,4',5'-trimethyldipyrrromethen (5) übergeführt wird [grün glänzende Prismen durch Umfällen aus Aceton in Wasser, Fp 130-135°]. IR (KBr): 3440, 3140, 2980-2860, 1605, 1590, 1557, 1550 cm<sup>-1</sup>. S (Aceton): λ<sub>max</sub> 505 nm (log ε 4.35); S (Aceton/HCl): λ<sub>max</sub> 589 nm (log ε 4.77), 558 (4.58) Schulter. NMR (D<sub>6</sub>-DMSO): τ = 0.00 (< 2H wegen Austausch); τ = 3.50 (1H); τ = 6.15 (3H); τ = 6.22 (6H); τ = 7.76, 7.81, 7.85 (9H); τ = 8.05 (6H); NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1.1 (2H); τ = 8.01, 8.03 (6H). Massenspektrum: Molekülion m/e = 369. 2 aktive Wasserstoffe (Zerewitinow). (5) zeigt in den Spektren und im chemischen Verhalten grosse Ähnlichkeiten zu Prodigiosin<sup>3)</sup> und anderen 5-Pyrrol-2"yl-dipyrrromethenen (4,5).

## LITERATUR

- 1) H. Bauer, Chem. Ber. 101, 1286 (1968).
- 2) R. Chong und P. S. Clezy, Austr.J.Chem. 20, 935 (1967).
- 3) H. Rapoport und K.G. Holden, J. Amer. chem. Soc. 84, 635 (1962).
- 4) E. Bullock, R. Grigg, A.W. Johnson u. J.W.F. Wasley, J.Chem.Soc. 1963, 2326.
- 5) H. H. Wassermann, D.J. Friedland u. D.A. Morrison, Tetrahedron Letters 1968, 641.