

### 473. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber einige Pyrrolabkömmlinge.

(Eingegangen am 12. August.)

Von den Diazoamido- und Azoverbindungen sind bislang beinahe ausschliesslich die Abkömmlinge des Benzols genauer studirt, während die entsprechenden Verbindungen der fetten Amine oder der gemischten Derivate aromatischer und anderer Körper noch wenig bekannt sind.

Diesem Gedankengange entsprang die folgende Arbeit. Wir vereinigten uns zur Untersuchung der Körper, die entstehen aus Diazobenzol und seinen Abkömmlingen mit Pyrrol und analogen ringförmig geschlossenen Molekülen, einestheils um die Farbunterschiede kennen zu lernen, welche durch den Eintritt des Pyrrols in das Molekül der Azofarbstoffe entstehen, andererseits um die Amidoderivate des Pyrrols zu studiren. Wir waren in der glücklichen Lage, dass uns die Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. mit grosser Liberalität erhebliche Quantitäten von Pyrrol und einiger Derivate desselben zur Verfügung stellte. Gern wollen wir an dieser Stelle dafür unsern herzlichsten Dank aussprechen.

Die Untersuchung wurde bisher ausgedehnt auf die aus Diazoverbindungen der Benzolreihe mit Pyrrol, Aethylpyrrol, Phenylpyrrol,  $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol und Pyrrolcarbonsäuren entstehenden Producte. Da hierbei unter allen bisher angewandten Reactionsbedingungen nur Azokörper entstehen, so benutzten wir, um zu entsprechenden Diazoamidoverbindungen zu gelangen, das Tetrabrompyrrol, in welchem sämtliche Wasserstoffatome des Kernes ersetzt sind, während der Wasserstoff am Stickstoff nicht substituirt ist. Dieses Tetrabrompyrrol entsteht, wie der Eine von uns (Eduard Hepp) gefunden hat, ziemlich leicht, wenn man in alkoholischer Lösung bromirt. Das Verfahren ist ausführlich in einer Patentanmeldung von Kalle & Co. beschrieben.

#### 1. Pyrrolazobenzol, $C_4NH_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ .

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Pyrrol ist eine verschiedene, je nachdem man die Substanzen in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung anwendet. In saurer, am besten essigsaurer Lösung entsteht ein normaler Azofarbstoff, in neutraler und alkalischer Lösung ein Disazokörper oder ein Gemenge von Azo- und Disazofarbstoff.

Zur Darstellung des Pyrrolazobenzols verfährt man folgendermaassen:

10 g Pyrrol wurden in 500 g Alkohol gelöst, dazu etwa 25 g essigsaurer Natron, in wenig Wasser aufgelöst, hinzugefügt und nun

eine mässig concentrirte Lösung von der berechneten Menge Diazobenzolchlorid allmählich eingetragen. Die Operation muss unter sehr sorgfältigem Kühlen mit Eis vorgenommen werden. Beim Eintragen des Diazobenzolchlorids in die Pyrrolösung färbt sich die letztere intensiv gelb. Die gelbe Lösung scheidet mit Eiswasser gelbe Nadeln ab, die durch häufiges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Obschon die Verbindung sehr leicht in prächtigen, zolllangen Nadeln von schön goldgelber Farbe zu erhalten ist, ist es, um die Verbindung analysenrein zu gewinnen, unbedingt nöthig, mindestens 4—5mal umzukrystallisiren. Dabei wird die Substanz hellcitronengelb vom Schmelzpunkt 62°. Zu bemerken ist ferner, dass manchmal die Darstellung misslingt, indem sich ein grünes, unerquickliches Harz bildet, besonders dann, wenn nicht sehr sorgfältig gekühlt wird.

Das Pyrrolazobenzol löst sich ein wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroin. Aus letzterem Lösungsmittel werden compacte, wohlausgebildete Krystalle von bläulichem Oberflächenschimmer erhalten.

Die Pyrrolazoverbindung besitzt basische Eigenschaften, sie löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak oder Alkalien unverändert wieder abgeschieden.

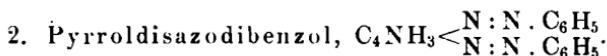
Das Platinsalz bildet kleine, mennigrothe Nadeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser, beim Kochen der Lösungen färbt sich das Salz unter Zersetzung braun.

Das Pyrrolazobenzol gab folgende Analysenresultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N_3$
C	70.4	70.2 pCt.
H	5.5	5.3 »
N	24.7	24.5 »

Durch Reductionsmittel wird die Verbindung sehr leicht gespalten. So tritt z. B. mit Zinkstaub in alkalischer Lösung alsbald Anilingeruch auf, das dabei wahrscheinlich entstehende Amidopyrrol hoffen wir später rein zu erhalten.

Pyrrolazobenzol ist zweifellos, wie wir später zeigen werden, keine Diazoamidverbindung, sondern ein wirklicher Azokörper. Beim Erhitzen destilliren kleine Mengen vollkommen unzersetzt.



Lässt man ein Molekül Pyrrol auf ein Molekül Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien einwirken, so wird als Hauptproduct eine in prächtigen, bronceglänzen-

den, rothbraunen Blättchen krystallisirende Verbindung gebildet. Daneben bildet sich ein wenig Pyrrolazobenzol. Die rothbraune Verbindung ist unzweifelhaft ein Diazofarbstoff, da sie sich glatt bildet bei der Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid auf 1 Molekül Pyrrol in alkalischer Lösung. Sie entsteht ferner quantitativ aus dem oben beschriebenen Pyrrolazobenzol, wenn man dieses in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge mit Diazobenzolchloridlösung in der Kälte zusammenbringt.

Zur Darstellung verfährt man zweckmässig so: Pyrrol wird mit 20—30 Theilen verdünnter Natronlauge gemischt, etwas Alkohol hinzugefügt und nun werden unter sorgfältigem Kühlen 2 Moleküle Diazobenzolchlorid allmählich eingetragen. Nach längerem Schütteln vermehrt sich die anfangs gebildete Abscheidung von rothen Flocken immer mehr, nach 3—4 stündigem Stehen wird die Masse dicht und krystallinisch.

Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung rein. Sie löst sich ziemlich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Wasser, ziemlich leicht in Aether und leicht in Benzol. Sehr charakteristisch ist ihre prächtige, blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure, wodurch sich überhaupt die einfachen Disazopyrrol-derivate scharf von den in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslichen Pyrrolazoverbindungen unterscheiden. Durch Wasser werden die blauen Lösungen zersetzt unter Abscheidung ziegelrother Flocken. Pyrroldisazodibenzol löst sich in kalter verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe, während es von concentrirter Salzsäure in harzige, grünschwärze Massen umgewandelt wird; löst man jedoch die Disazoverbindung in Alkohol und versetzt nun mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine prächtige, tiefrothviolette Farblösung. Ferner ist für die Verbindung sehr charakteristisch, dass ihre alkoholische Lösung durch etwas Natron- oder Kalilauge schön fuchsinroth gefärbt wird. Es scheint hierbei eine durch Wasser leicht zersetzliche Natrium- oder Kaliumverbindung zu entstehen.

Die Verbindung schmilzt bei 131<sup>o</sup>, bei höherer Temperatur sublimirt dieselbe sogar zum Theil unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
C	69.9	69.7 pCt.
H	4.7	4.7 »
N	25.7	25.5 »

### 3. Methylpyrroldisazodibenzol, C<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub> <math display="block">\begin{matrix} \text{N} : \text{N} \text{C}\_6\text{H}\_5 \\ \text{N} : \text{N} \text{C}\_6\text{H}\_5 \end{matrix}

Die unter 2. beschriebene Verbindung wurde in Alkohol gelöst, ein Molekül Natron hinzugefügt und nun längere Zeit mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die

Lösung braungelb erscheint und auch ein weiterer Zusatz von Natronlauge keine rothe Färbung mehr verursacht.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in feurigrothen, prächtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 196°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub>
C	70.68	70.69 pCt.
H	5.3	5.17 »

4. Pyrrol-azo-*p*-toluol, C<sub>4</sub>NH<sub>4</sub>.N:<sup>1</sup>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>4</sup>CH<sub>3</sub>.

Diese Verbindung wird in derselben Weise erhalten, wie die unter 1. beschriebene, indem man an Stelle des Diazobenzolchlorids das Paradiazotoluolchlorid auf Pyrrol einwirken lässt. Sie krystallisirt in zolllangen, hellgelben, flachen Nadeln, oft feder- oder büschelförmig angeordnet, zeigt ein dem Pyrrolazobenzol durchaus ähnliches Verhalten und schmilzt bei 82°.

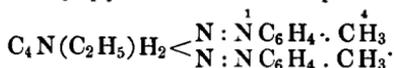
	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>
N	22.8	22.7 pCt.

5. Pyrroldisazo-di-*p*-toluol, C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub><<sup>1</sup>N:<sup>1</sup>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>4</sup>CH<sub>3</sub>/<sub>N:<sup>1</sup>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>4</sup>CH<sub>3</sub>.</sub>

Wie die entsprechende Verbindung aus Diazobenzol No. 2 erhalten. Die Toluolverbindung krystallisirt in prächtigen, rothen Prismen mit stahlblauem Reflex. Sie löst sich ungemein schwer selbst in siedendem Alkohol, schmilzt bei 179°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe auf; in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, wird eine rothviolette Färbung erzeugt.

	Gefunden		Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub>
	I.	II.	
C	71.4	—	71.2 pCt.
H	6.1	—	5.6 »
N	23.4	23.1	23.15 »

6. Aethylpyrrol-disazo-di-*p*-toluol,



Die unter 5. beschriebene Verbindung wurde in sehr viel Alkohol heiss gelöst, dann ein Molekül Natron hinzugefügt und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl mehrere Stunden gekocht, bis die rothe Farbe hellbraun geworden war. Schon während des Kochens scheiden sich prächtige Nadeln ab, welche in der Farbe vollkommen dem Amidoazobenzol gleichen. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol, ihre alkoholische, feurigrothgelbe Lösung wird durch Natronlauge

nicht verändert. An dieser Reaction lässt sich die Aethylverbindung leicht von der nichtäthylirten unterscheiden, was besonders deshalb zu beachten ist, weil der Schmelzpunkt beider Verbindungen sehr nahe liegt. Die Aethylverbindung schmilzt nämlich bei 180°. Der durch Aethyliren aus Pyrrol-disazo-di-*p*-toluol erhaltene Körper ist identisch mit einer Verbindung, welche Hr. Dr. Hermann Koch aus Aethylpyrrol und Diazotoluolchlorid gewonnen und welche später noch erwähnt werden wird.

Das Aethyldisazodi-*p*-toluol gab folgende Analysenresultate:

	Gefunden	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub>
C	72.7	72.5 pCt.
H	6.5	6.3 »

#### 7. Pyrrol-azo- $\alpha$ -naphtalin, C<sub>4</sub>NH<sub>4</sub>.N:N. $\alpha$ C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Prächtige, rothgelbe Blättchen mit schwachviolettem Oberflächenschimmer, leicht löslich in Alkohol, bei 103° schmelzend und in ihren allgemeinen Eigenschaften den entsprechenden Körpern aus Diazobenzol und Diazotoluol sehr ähnlich.

	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>
C	76.2	76.0 pCt.
H	5.0	4.9 »

#### 8. Pyrrol-disazo-di- $\alpha$ -naphtalin, C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{N:N} \cdot \alpha \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{N:N} \cdot \alpha \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right\rangle$ .

Schöne, cantharidenglänzende Nadelchen. In Alkohol mit tiefdunkelgelbrother Farbe löslich. In der kalten, alkoholischen Lösung erzeugt concentrirte Salzsäure eine malvenähnliche Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper blau, Wasser fällt aus dieser Lösung dunkelviolette Flocken.

#### 9. Pyrrolazo- $\beta$ -naphtalin, C<sub>4</sub>NH<sub>4</sub>.N:N. $\beta$ .C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Wird als dunkel grüngelb gefärbte Blättchen erhalten, wenn man die stark salzsaure Lösung von Diazo- $\beta$ -naphtalinchlorid in eine Lösung von Pyrrol in etwa 50 Theilen Alkohol bei Gegenwart von essigsaurem Natron allmählich einträgt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol werden sehr schöne, goldbroncene Blättchen vom Schmelzpunkt 101° erhalten.

	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>
C	76.18	76.0 pCt.
H	5.2	4.9 »

#### 10. Pyrroldisazodi- $\beta$ -naphtalin.

Kupferbroncene glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 228°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die jedoch sehr bald

in ein schmutziges Dunkelbraun umschlägt. Die alkoholische Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure eine rothviolette Färbung. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{17}N_5$
C	77.0	76.8 pCt.
H	4.6	4.5 »

11. Pyrroldisazobenzol- $\beta$ -naphtalin,  $C_4NH_3 \left\langle \begin{matrix} N : N . C_6H_5 \\ N : N . \beta . C_{10}H_7 \end{matrix} \right.$

Lässt man auf Pyrrolazobenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Soda Diazo- $\beta$ -naphtalin einwirken, so werden kleine, in Alkohol schwer lösliche, ziegelrothe Blättchen von bläulichem Reflex erhalten, welche als Pyrrolazobenzol- $\beta$ -naphtalin bezeichnet werden können. Genau dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Pyrrolazobenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Sodalösung mit Diazobenzolchlorid in Wirkung treten lässt. Schmelzpunkt  $151^{\circ}$

Pyrroldisazobenzol- $\beta$ -naphtalin und Pyrroldisazo- $\beta$ -naphtalinbenzol sind also identisch. Diese Identität spricht für eine symmetrische Stellung der Azogruppen zum Pyrrolstickstoff.

12. Phenylpyrrolazobenzol,  $C_4N . (C_6H_5)_3 . N : N . C_6H_5$ .

Das Phenylpyrrol wurde aus Pyrrolkalium und Brombenzol erhalten. Bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen gleicht es durchaus dem Pyrrol und Aethylpyrrol.

Phenylpyrrolazobenzol krystallisirt in prächtigen, bläulich schimmernden, braunen Prismen, oder in zollangen, dünnen, rothgelben Nadeln mit schwachem, bläulichem Lichtreflex, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothvioletter Farbe, in alkoholischer Salzsäure blutroth.

Durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung oder in Natronlösung tritt rasch Zersetzung ein in Anilin und in eine farblose, Blättchen bildende, Verbindung, welche letztere sich ungemein rasch bläulichroth, dann dunkelschwarz färbt. Sie dürfte wohl Amidophenylpyrrol sein. Wir werden diese Reaction demnächst ausführlich untersuchen. Der Schmelzpunkt des Phenylpyrrolazobenzols wurde bei  $117^{\circ}$  gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$
C	77.9	77.7 pCt.
H	5.4	5.2 »

13. Pyrrolazo-*p*-dimethylamidobenzol.

Diese prächtige Verbindung wurde von Hrn. Dr. H. Koch aus Diazo-*p*-dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung erhalten.

Zu ihrer Darstellung wurde *p*-Dimethylphenylendiamin in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit in berechneter Menge versetzt und in eine sorgfältig mit Eis gekühlte Lösung von überschüssigem Pyrrol (man nimmt gleiche Theile Pyrrol und Diamin) in sehr verdünnter Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol allmählich eingetragen. Es scheidet sich alsbald ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der sich am Ende der Reaction als eine schmutzig grüne, mit glänzenden Blättchen durchsetzte, schlammige Masse am Boden des Gefässes absetzt. Man bringt den Niederschlag auf einen Thonteller, löst die trockne Masse in Alkohol, kocht die grüne Lösung mit Thierkohle und versetzt nun die heisse, alkoholische Brühe mit einem gleichen Volum heissen Wassers. Dabei scheiden sich grünschillernde, schöne Blättchen einer Base ab, deren Salze grün gefärbt sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 159° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$
N	25.8	26.1 pCt.

Die Base bildet, wie es scheint, zwei Reihen von Salzen. Sie löst sich in sehr verdünnter Salzsäure mit prächtig grasgrüner Farbe, in concentrirter Salzsäure mit grünlich gelber Farbe.

In der salzsauren Lösung erzeugt Platinchlorid einen dunkelgrünen, anscheinend amorphen Niederschlag.

Die Azofarbstoffe aus Aethylpyrrol hat ebenfalls Hr. Dr. Hermann Koch untersucht. Wir fügen von diesen meist prächtig krystallisirenden Farbstoffen nur die folgenden an:

#### 14. Aethylpyrrolazo-*p*-toluol, $C_4N(C_2H_5)_3 \cdot N : NC_6H_4 \cdot CH_3$ .

Das zu diesen Versuchen dienende Aethylpyrrol wurde aus Pyrrolkalium und Jodäthyl nach dem Vorgange von Ch. A. Bell (Diese Berichte XI, 1810) gewonnen.

Diazo-*p*-toluolchlorid wurde in die alkoholische Lösung von Aethylpyrrol (1 Theil in 60 Theilen Alkohol) bei Gegenwart von essigsaurem Natron im Ueberschuss unter Abkühlen mit Eisstücken eingetragen. Nach einigem Stehen fällt durch Eiswasser ein gelbrother Niederschlag aus, der in Alkohol gelöst wurde, auf Zusatz von etwas Wasser in dicken, rothen Prismen von der Farbe des Azobenzols auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt liegt bei 62°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_2$
C	73.3.	73.2 pCt.
H	7.27	7.0 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe; in verdünnter Salzsäure löst er sich mit rothgelber Farbe. Das Platinsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen, ziegelrothen Nadeln.

15. Aethylpyrrolisazodi-*p*-toluol.

Diese Verbindung wird glatt erhalten, wenn man in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsauerm Natron auf Aethylpyrrolazo-*p*-toluol ein Molekül Diazotoluolchlorid einwirken lässt. Sie krystallisirt in stahlblauen Nadeln, schmilzt bei 180° und ist identisch mit dem Aethylirungsproduct des unter 5. beschriebenen Pyrrolisazodi-*p*-toluols (siehe No. 6).

16. Aethylpyrrolazo- $\beta$ -naphthalin,  $C_4N(C_2H_5)_3 \cdot N:N \cdot \beta \cdot C_{10}H_7$ .

Dieser, in dicken, rothen Tafeln krystallisirende Farbstoff wird genau in derselben Weise erhalten wie 14. Er schmilzt bei 74°. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit dunkel rothgelber Farbe. In verdünnter Salzsäure ist der Körper ziemlich schwer löslich. Das Platinsalz ist ebenfalls schwer löslich und bildet kleine, bordeauxrothe Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$
C	77.1	77.1 pCt.
H	6.1	6.0 »

17.  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure und Diazoverbindungen.

Lässt man Diazobenzolchlorid oder Diazo-*p*-toluolchlorid auf eine eiskalte, alkalische Lösung von  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure einwirken, so fallen sofort rothe Farbstoffe aus, welche sich identisch erwiesen mit Pyrrolisazodibenzol und Pyrrolisazodi-*p*-toluol. Es wird also die Carbonylgruppe abgespalten.

Wir haben in Folge dessen Diazobenzolchlorid auf den Methyläther der Carbopyrrolsäure einwirken lassen; hierbei wird, so viel wir qualitativ erkennen konnten, nur eine Azoverbindung, nicht eine Disazoverbindung erhalten.

18. Nach dem Verhalten der Diazoverbindungen gegen  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure war es wünschenswerth, eine Verbindung des Pyrrols anzuwenden, in welcher sicher beide  $\alpha$ -Stellungen substituirt sind. Ein solcher Körper ist  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyrrol von Knorr und Paal.

Lässt man Diazobenzolchlorid auf  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyrrol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsauerm Natron einwirken, so wird eine stark basische Verbindung erhalten, welche sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure unverändert auflöst und durch Ammoniak aus der sauren Lösung in citronengelben Flocken abgeschieden wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Alkohol, sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe. Sehr charakteristisch ist das salzsaure Salz, welches aus warmer, verdünnter

Salzsäure in prächtigen, rothgelben Prismen krystallisirt. Das Platinsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser. Es fällt durch Platinchlorid in Form eines goldgelben Niederschlages aus; unter dem Mikroskop betrachtet sieht man büschelförmig vereinigte, zarte Nadeln.

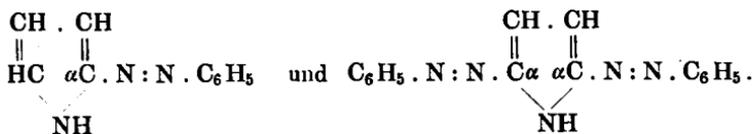
Nach diesen Reactionen scheint die Verbindung ebenfalls eine Azoverbindung zu sein. Sie krystallisirt aus Aetherligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 124°.

Wie aus dem Vorstehenden zur Genüge zu erkennen ist, bildet das Pyrrol mit Diazoverbindungen anscheinend nur Azokörper und keine Diazoamidverbindungen. Das Verhalten des Pyrrols bei diesen Reactionen erinnert ausserdem lebhaft an Resorcin, welch' Letzteres ebenfalls mit Leichtigkeit Azo- und Disazofarbstoffe giebt.

Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol- $\beta$ -naphthalins (s. unter 11) mit Pyrroldisazo- $\beta$ -naphthalinbenzol kann man den Schluss ziehen, dass der Eintritt der Azogruppen in das Molekül des Pyrrols in symmetrischer Weise zum Stickstoff stattfindet. Die Disazokörper sind demnach entweder  $\alpha$ - $\alpha$ - oder  $\beta$ - $\beta$ -Derivate. Für die  $\alpha$ - $\alpha$ -Stellung spricht der Umstand, dass die  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure mit Diazosalzen unter Eliminirung der Carboxylgruppe dasselbe Product giebt wie das Pyrrol.

Dass aber auch, wenn die  $\alpha$ -Stellung beiderseits besetzt ist, die Atomgruppe in die  $\beta$ -Stellung eingreifen kann, zeigt das Verhalten des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyrrols.

Man hat demnach folgende Formelbilder:



Die Umwandlungsproducte des Tetrabrompyrrols mit Diazoverbindungen wollen wir zum Gegenstand einer späteren Mittheilung machen. Ebenso gedenken wir zu untersuchen, wie sich die Homopyrrole und deren Bromderivate gegen Diazoverbindungen verhalten.

Wir wollen diese Abhandlung nicht schliessen, ohne der dankbaren Unterstützung zu gedenken, welche uns bei der Ausführung der Versuche im reichen Maassstabe durch Hrn. Dr. Sigmund Hegel zu Theil wurde.

Erlangen und Biebrich a/Rh.