

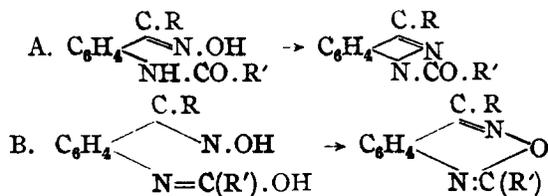
380. K. v. Auwers: Die Konstitution der stabilen und labilen Acyl-indazole.

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Die Tatsache, daß es drei Reihen isomerer Verbindungen gibt, die ihrer Entstehung nach sämtlich *N*-Acyl-derivate des Indazols sein könnten, hat bekanntlich zu der Annahme geführt, daß zwei von diesen Reihen im Verhältnis der Stereoisomerie zueinander stehen¹⁾; denn die Formel des Indazols läßt nach Ausscheidung des Symbols mit dem Dreiring²⁾ nur zwei Arten strukturisomerer Acylverbindungen zu. Die durch Wasser-Abspaltung aus den *N*-Acyl-derivaten der Oxime von *o*-Amino-aldehyden und -ketonen entstehenden Substanzen wurden auf Grund dieser Bildungsweise als 1-Derivate angesehen, so daß für die durch Acylierung der fertigen Indazole gewonnenen Körper nur die Formeln von 2-Isomeren übrig blieben. Diese Auffassung wurde weniger wahrscheinlich, als Meisenheimer und Diedrich³⁾ nachwiesen, daß das Verhalten der vermeintlichen 1-Acyl-indazole bei der Oxydation mit der angenommenen Formel nicht in Einklang steht, und auch spektrochemische Gründe gegen die alte Formulierung der fraglichen Verbindungen sprachen⁴⁾. Sank aber die Zahl der Isomeren bei den *N*-Acyl-indazolen auf zwei, so brauchte zur Erklärung der Erscheinungen nicht mehr die Stereochemie zu Hilfe geholt zu werden. Es galt demnach den experimentellen Nachweis zu führen, daß von den stabilen und labilen „2-Acyl-indazolen“ die eine Art in Wahrheit die echten 1-Derivate darstelle.

Mehrere zu diesem Zweck angestellte Versuchsreihen, von denen eine kürzlich⁵⁾ mitgeteilt wurde, hatten nicht den gewünschten Erfolg; in letzter Zeit ist es aber gelungen, einen meines Erachtens entscheidenden Beweis für die Strukturisomerie der beiden Reihen von Acyl-indazolen zu erbringen.

Nach der von Bischler⁶⁾ und Meisenheimer vertretenen Ansicht erfolgt der Austritt von Wasser aus den *N*-Acyl-amino-aldehyden und -ketonen nicht nach dem Schema A, sondern nach B:



Es war denkbar, daß sich ein Ringschluß im Sinne von A erzielen lassen würde, wenn man von Verbindungen ausgeht, die in der Aminogruppe statt des Restes einer Carbonsäure das Radikal einer andersartigen Säure enthalten und vielleicht auch noch in der Oximidogruppe substituiert sind. Von diesen Erwägungen ausgehend hat Hr. Dr. Frese auf meine Veran-

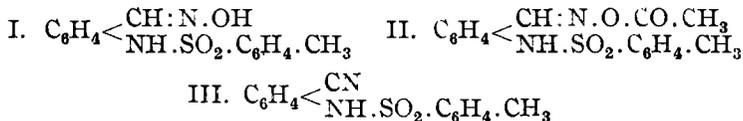
1) Auwers und Duesberg, B. 53, 1188 [1920].

2) vergl. Auwers, A. 437, 70 [1924]. 3) B. 57, 1715 [1924].

4) Auwers, B. 57, 1723 [1924]. 5) Auwers, und Frese, B. 58, 1369 [1925].

6) B. 26, 1901 [1893].

lassung das *o*-Toluolsulfurylderivat des *o*-Amino-benzaldoxims (I) einer näheren Untersuchung unterzogen⁷⁾.



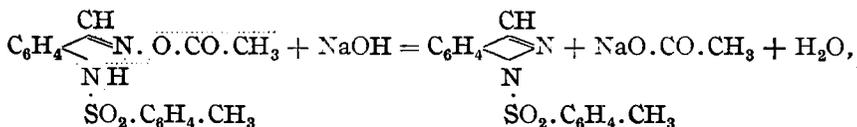
Da die früheren „*1*-Acyl-indazole“ unter dem Einfluß des Beckmannschen Gemisches aus den Ausgangsmaterialien entstehen, wurde das gleiche Mittel auch in diesem Fall zunächst angewandt. Wider Erwarten wirkte es jedoch hier nicht wasser-entziehend, sondern lediglich acetylierend. Das entstandene Produkt schmolz bei 151–153°, jedoch sank sein Schmelzpunkt bei jeder Art des Umkrystallisierens und wurde bei 129–131° konstant. Umgekehrt wurde die niedriger schmelzende Substanz in die erste zurückverwandelt, wenn man sie in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid auflöste und unter Eiskühlung Chlorwasserstoff einleitete. Worauf diese Isomerie beruht, wurde noch nicht festgestellt; da beide Verbindungen durch Laugen leicht zum ursprünglichen Oxim verseift werden, kann man ihnen bis auf weiteres die gemeinsame Strukturformel II erteilen.

Bei hoher Temperatur spaltet das acetylierte Oxim Essigsäure ab; dabei bildet sich jedoch kein bicyclischer Körper, sondern das *p*-Toluolsulfurylderivat des *o*-Amino-benzonitrils (III), wie u. a. durch Darstellung eines Vergleichspräparates bewiesen wurde.

Der gewünschte Ringschluß tritt dagegen ein, wenn man die Acetylverbindung — gleichgültig welche Form — in passender Weise mit Alkali behandelt. Arbeitet man bei hoher Temperatur, so erhält man ausschließlich oder ganz überwiegend das normale Verseifungsprodukt, das Oxim I; je tiefer man dagegen die Temperatur wählt, um so reichlicher tritt daneben ein bei 108° schmelzender Körper auf, der sich zum Indazol verseifen läßt, also ein Abkömmling dieser Base ist. Zum nahezu einzigen Reaktionsprodukt wird dieser Körper, wenn man das acetylierte Oxim in der Kälte mit Natronlauge verreibt, oder wenn man seine Lösung in Aceton mit Soda versetzt.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man Indazol mit *o*-Toluolsulfochlorid auf dem Wasserbad erwärmt, während man ein Isomeres gewinnt, wenn man das Säurechlorid auf eine eiskalte Lösung der Base in Pyridin einwirken läßt. Diese Substanz, die bei 81–84° schmilzt, hält kurzes Erwärmen über ihren Schmelzpunkt aus, lagert sich aber in den Körper vom Schmp. 108° um, wenn man sie längere Zeit in hochsiedendem Ligroin kocht; sie stellt also die labile Form des *o*-Toluolsulfuryl-indazols dar.

Das freie Oxim I hat sich bis jetzt nicht in das Indazol-Derivat überführen lassen; man wird es demnach auch nicht als Zwischenprodukt beim Übergang seines Acetylderivates in jene Verbindung annehmen. Vielmehr wird sich der Vorgang nach dem Schema:



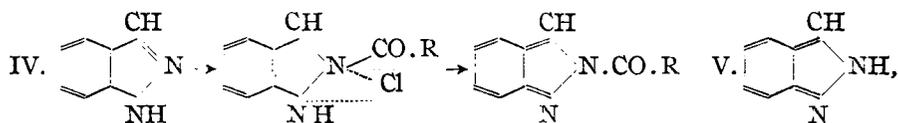
⁷⁾ Schon Hr. Dr. Allardt hatte derartige Versuche beabsichtigt, war aber nicht mehr zu ihrer Ausführung gekommen.

abspielen, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob etwa zuvor das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Natrium ersetzt und dadurch die Abspaltung von Essigsäure in Form ihres Natriumsalzes erleichtert wird.

Um die besprochene Versuchsreihe durch eine zweite zu stützen, stellte man entsprechende Versuche mit dem *N-p*-Toluolsulfonylderivat des *o*-Amino-benzaldoxims an. Gegen Beckmannsches Gemisch verhielt sich diese Substanz insofern anders, als sie hierdurch nicht acetyliert, sondern in ein tiefer schmelzendes Isomeres umgewandelt wurde. Die gegenseitigen Beziehungen dieser Körper wurden noch nicht untersucht. Völlige Analogie zeigte sich dagegen bei der Umsetzung des durch Kochen mit Essigsäureanhydrid aus dem Oxim gewonnenen Acetylderivates mit Alkalien; denn wieder entstanden je nach den Arbeitsbedingungen entweder das Oxim oder ein *p*-Toluolsulfonyl-indazol oder beide nebeneinander. Das Indazol-Derivat erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Körper vom Schmp. 104–105° und stellt gleichfalls ein stabiles Acyl-indazol dar, wie durch besondere Versuche erwiesen wurde⁸⁾.

Da kein Grund vorliegt, bei den geschilderten Versuchen eine Verschiebung des Toluolsulfonyl-Restes in Betracht zu ziehen, folgt aus ihnen, daß die bisher als stabile 2-Acyl-indazole beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit 1-Derivate sind und ihre Entstehung aus den labilen Isomeren auf einer Wanderung der Säure-Reste beruht. Gestützt wird diese Erklärung des Isomerisierungsprozesses dadurch, daß neuerdings analoge Verschiebungen bei den Carbonamiden einiger Pyrazole mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten⁹⁾.

Die nunmehr gewonnene Erkenntnis bringt erwünschte Klarheit in die Chemie der Acyl-indazole und macht manche Beobachtungen verständlich, deren Erklärung bis jetzt Schwierigkeiten bot. Nur ein paar Punkte seien schon jetzt hervorgehoben: Gibt man dem Indazol die jetzt wahrscheinlichste Formel IV¹⁰⁾, so verläuft der Acylierungsprozeß bei niedriger Temperatur nach dem Schema:



⁸⁾ In der Übersichtstabelle über isomere Acyl-indazole in der Allardtschen Dissertation (Marburg 1922, S. 4) sind die Schmelzpunkte der beiden *p*-Toluolsulfonylderivate miteinander verwechselt worden, und dadurch ist bedauerlicherweise dieses Versehen auch in unsere gemeinsame Veröffentlichung, A. 344, 1 [1924], übergegangen. Es müssen daher in dieser Arbeit auf S. 4, letzte Zeile, die Schmelzpunktangaben vertauscht und auf S. 29, Zeile 18 von oben, die Zahlen 104–105° durch 146–147° ersetzt werden. Im praktischen Teil der Dissertation (S. 65 und 66) sind die Schmelzpunkte der Isomeren richtig angegeben.

⁹⁾ Auwers und Daniel, J. pr. [2] 110, 242ff. [1925], und voranstehende Mitteilung.

¹⁰⁾ Es soll damit nicht behauptet werden, daß alle Indazole diesem Typus angehören; vielmehr wäre es denkbar, daß beispielsweise gewisse Substituenten in 3-Stellung das Schema V zum bevorzugten machen können. Beobachtungen an der Indazol-3-carbonsäure könnten in diesem Sinn gedeutet werden; die Untersuchung dieser Substanz soll daher wieder aufgenommen werden.

und führt zunächst zu einem 2-Derivat. Von der Festigkeit, mit der in diesem labilen Gebilde der Säure-Rest an dem Stickstoff haftet, hängt es dann ab, ob und in welchem Grade das primäre Produkt erhalten bleibt oder sofort in die stabile 1-Verbindung übergeht.

Auch bei der Einwirkung eines Säurechlorids auf das Silbersalz eines Indazols lagert sich im allgemeinen das Chlorid in der gleichen Weise an das 2-Stickstoffatom an, worauf in der zweiten Phase Chlorsilber abgespalten wird. Ist aber der Imidowasserstoff des Indazols durch das stark elektropositive Natrium ersetzt, so verbindet sich das Chlor des Säurechlorids direkt mit ihm, und es entsteht in einer Austauschreaktion sofort die 1-Acylverbindung. Der ungleiche Verlauf der Acylierung bei diesen beiden Arten von Salzen wird damit in befriedigender Weise erklärt.

Ebenso verständlich ist jetzt der Parallelismus zwischen leichterer Verseifbarkeit der 2-Acylderivate und ihrer Umlagerungsfähigkeit; denn beide beruhen darauf, daß in diesen Substanzen der Säure-Rest lockerer gebunden ist als in den 1-Isomeren. Ein charakteristisches Beispiel für die Verschiedenheit der isomeren Acyl-indazole in dieser Beziehung wurde bei den *o*-Toluolsulfurylderivaten beobachtet. Läßt man die beiden Isomeren an der Luft liegen, so bleibt das stabile, das erst durch längeres Kochen mit Salzsäure verseift wird, unverändert; das labile nimmt dagegen über Nacht Wasser auf und geht in *o*-toluol-sulfonsaures Indazol über, das auf Zusatz von mehr Wasser in seine Komponenten zerfällt.

Auch Alkyle und Wasserstoff haften, wie kürzlich¹¹⁾ eingehend dargelegt wurde, am 1-Stickstoffatom fester als am zweiten. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß der elektrochemische Charakter mit der Erscheinung nichts zu tun hat; letzten Endes könnte die geringere Beständigkeit aller 2-Verbindungen darauf beruhen, daß Körper vom Typus V mehr oder weniger bestrebt sind, in die günstiger gebauten Substanzen vom Schema IV mit echtem Benzolkern überzugehen.

Bereits früher¹²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß das spektrochemische Verhalten der stabilen und labilen Acyl-indazole zwar mit der Annahme von Stereoisomerie vereinbar, immerhin aber etwas befremdend sei. Nach der neuen Auffassung stehen die spektrochemischen Konstanten der beiden Reihen von Verbindungen in einem ähnlichen Verhältnis zueinander wie die der strukturisomeren Alkyl-indazole.

	$E \Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$		$E \Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\gamma)$	
1-Alkyl-indazole . . .	+0.90	+32 %		1-Acyl-indazole . . .	+0.85	+40 %
2- „ . . .	+1.31	+49 %		2- „ „ . . .	+1.60	+77 %

Auch dies spricht für die Richtigkeit der jetzt vorgeschlagenen Formulierung.

Nachdem die Isomerisierung der Acyl-indazole in ihrem Wesen erkannt ist, gewinnt die Frage, welchen Einfluß die Natur des Säure-Restes auf diesen Vorgang ausübt, an Interesse. Über die in dieser Richtung bereits ausgeführten Untersuchungen soll später berichtet werden. Bei den verwandten Pyrazolen sind bisher nur Andeutungen von ähnlichen Erscheinungen beobachtet worden¹³⁾; weitere Versuche sind in Aussicht genommen. Ähnliche Wande-

¹¹⁾ Auwers und Pfuhl, B. 58, 1360 [1925]. ¹²⁾ A. 344, 13 [1924].

¹³⁾ Auwers und Mauss, J. pr. [2] 110, 215 ff. [1925].

rungen von Acylen von einem Stickstoffatom zum anderen sind bekanntlich von Marckwald¹⁴⁾ und Busch¹⁵⁾ bei den Thiosemicarbaziden untersucht worden; wieweit dieser Isomerisierungsprozeß mit dem behandelten verwandt ist, wird noch zu prüfen sein. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch die Frage nach der Isomerie der 3-Phenyl-indazole¹⁶⁾ sowie der 5-Chlor- und 5-Brom-indazole¹⁷⁾ in neuem Licht erscheint, was gleichfalls später im Zusammenhang mit anderen Fragen erörtert werden soll.

Hrn. Dr. E. Frese sage ich für die sorgfältige und geschickte Ausführung der Versuche meinen besten Dank.

Beschreibung der Versuche.

N-[*o*'-Toluol-sulfuryl]-*o*-amino-benzaldoxim.

Zu einer Lösung von *o*-Amino-benzaldoxim in eiskaltem Pyridin gab man die äquimolekulare Menge *o*-Toluol-sulfochlorid und goß nach kurzem Stehen in überschüssige verd. Schwefelsäure. Da das ausgeschiedene zähflüssige Öl nicht erstarren wollte, nahm man es in Äther auf und entzog der Lösung das Reaktionsprodukt mit Natronlauge. Beim Ansäuern schied sich das Oxim wiederum ölig ab, erstarrte aber nach einiger Zeit und wurde nach dem Abpressen auf Ton 5–6-mal aus wenig Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug nur 35–40% d. Th. Bei Verwendung der doppelten Menge Sulfochlorid war die Ausbeute noch schlechter; desgleichen, wenn man umgekehrt erst in den Amino-benzaldehyd den Sulfonsäure-Rest einführte und dann das Produkt durch Kochen mit essigsäurem Hydroxylamin in das Oxim verwandelte.

Derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 130–131°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Benzol und Ligroin.

0.1202 g Sbst.: 9.95 ccm N (16°, 744 mm). — C₁₄H₁₄O₃N₂S. Ber. N 9.7. Gef. N 9.4.

Ließ man das Oxim 5 Min. unter vermindertem Druck sieden, so ging es in das entsprechende Nitril (siehe unten) über.

O-Acetyl-*N*-[*o*'-toluol-sulfuryl]-*o*-amino-benzaldoxim.

Man löste 1 Tl. Oxim in einem Gemisch von 8 Tln. Eisessig und 2 Tln. Essigsäure-anhydrid, sättigte unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff und ließ dann bei Zimmertemperatur stehen. Schon nach kurzer Zeit begann die Krystallausscheidung, die stetig zunahm. Am nächsten Tag saugte man die grobkörnigen Krystalle ab, wusch mit Methylalkohol und absol. Äther und trocknete im Vakuum. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 151–153°. 0.0694 g Sbst.: 5.35 ccm N (16°, 744 mm). — C₁₆H₁₆O₄N₂S. Ber. N 8.4. Gef. N 8.7.

Als man versuchte, dieses Produkt aus Methylalkohol oder Benzol umkrystallisieren, sank der Schmelzpunkt um etwa 20°. Dasselbe fand statt, wenn man es in kaltem Aceton auflöste und durch Wasser ausspritzte. Die neue Verbindung, die gleichfalls grobkörnige Krystalle bildete, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 129–131°; der Schmelzpunkt von Gemischen lag zwischen denen der Einzelsubstanzen. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Ligroin.

¹⁴⁾ B. 25, 3098 [1892], 32, 1081 [1899]. ¹⁵⁾ B. 34, 320 [1901], 37, 2318 [1904].

¹⁶⁾ B. 55, 1113 [1922]. ¹⁷⁾ B. 55, 1151 [1922].

Die Analyse ergab, daß die Substanz mit dem Körper (152⁰) isomer ist.

0.1132 g Sbst.: 0.2403 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 9.6 ccm N (20⁰, 752 mm).

•C₁₈H₁₆O₄N₂S. Ber. C 57.8, H 4.9, N 8.4. Gef. C 57.9, H 5.0, N 8.6.

Unmittelbar erhält man das niedrig schmelzende Isomere, wenn man das Oxim kurze Zeit mit Essigsäure-anhydrid kocht und das Reaktionsprodukt mit Benzol ausfällt, oder wenn man das Oxim in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid stehen läßt, ohne Chlorwasserstoff einzuleiten.

Umgekehrt gewinnt man das hochschmelzende Produkt, wenn man die Verbindung (130⁰) in Eisessig-Essigsäureanhydrid unter Erwärmen auflöst, darauf mit Eis abkühlt und Chlorwasserstoff einleitet. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbad verändert das hoch schmelzende Isomere nicht; erhitzt man es aber kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt; so lagert es sich in die stabile Form um.

N-[*o*'-Toluol-sulfuryl]-*o*-amino-benzonitril.

Zur Abspaltung von Essigsäure erhitzte man die stabile oder labile Form des acetylierten Oxims etwa 10 Min. auf 180—190⁰ und löste den Rückstand in wenig heißem Benzol. Beim Erkalten schied sich das entstandene Nitril zum Teil ab, der Rest wurde aus dem Filtrat durch Petroläther gefällt. Weiße Blättchen aus Benzol + Ligroin. Schmp. 125—126⁰. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Ligroin. Im Gegensatz zur Acetylverbindung des Oxims wird der Körper von verd. Laugen und Ammoniak leicht aufgenommen.

0.0472 g Sbst.: 4.45 ccm N (20⁰, 751 mm). — C₁₄H₁₂O₂N₂S. Ber. N 10.3. Gef. N 10.6.

Zum Vergleich wurde die Verbindung aus *o*-Amino-benzonitril und *o*-Toluol-sulfochlorid in Pyridin dargestellt. Das Präparat schmolz, vermutlich wegen einer geringen Beimengung von Amid, etwas tiefer, gab jedoch keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem anderen.

Versuche, das Nitril direkt aus *o*-Amino-benzaldoxim zu gewinnen, hatten keinen Erfolg; denn unter vermindertem Druck ging das Oxim unverändert über (Sdp.₁₅ 168—170⁰), bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte es sich in anderer Richtung.

1-[*o*'-Toluol-sulfuryl]-indazol.

a) Man löste die stabile oder labile Form des acetylierten Oxims in Aceton, gab verd. Sodalösung hinzu, ließ $\frac{3}{4}$ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, versetzte mit Wasser, bis die ausgeschiedene Soda in Lösung gegangen war und kratzte darauf mit einem Glasstab. Das ausfallende Rohprodukt schmolz bei 102—103⁰; durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 108—108.5⁰.

b) Man verrieb das Acetylderivat des Oxims einige Zeit mit verd. Natronlauge, saugte das Ungelöste ab, wusch mit Wasser, trocknete und krystallisierte einigemal aus Methyl- oder Äthylalkohol um. Schmp. 107.5—108.5⁰.

Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern in geringer Menge eine Substanz aus, die bei 130—131⁰ schmolz und als [*o*'-Toluol-sulfuryl]-amino-benzaldoxim erkannt wurde.

c) Beim Erwärmen des acetylierten Oxims mit alkoholischer Natronlauge entstanden Gemische von Indazol-Derivat und Oxim; fügte man zur siedenden alkoholischen Lösung des Acetats gleichfalls siedende Natronlauge, so bestand das Reaktionsprodukt fast nur aus dem Oxim. Kochte man

das freie [*o*-Toluol-sulfuryl]-amino-benzaldoxim etwa $\frac{1}{4}$ Stde. mit alkoholischer Lauge, so erhielt man es unverändert zurück.

Das 1-[*o*-Toluol-sulfuryl]-indazol bildet derbe, flache, glänzende Prismen und ist in Methylalkohol, Äther, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Petroläther. Von Salzsäure, auch von konzentrierter, wird es nicht aufgenommen.

0.0803 g Subst.: 0.1817 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.0957 g Subst.: 9.0 ccm N (19°, 752 mm). — 0.0765 g Subst.: 7.15 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂S. Ber. C 61.7, H 4.4, N 10.3. Gef. C 61.7, H 4.5, N 10.6, 10.5.

Durch kurzes Kochen mit alkoholischer Lauge wird der Körper zum Indazol verseift, dagegen war eine Probe, die $\frac{1}{4}$ Stde. mit alkoholischer Salzsäure gekocht worden war, noch unverändert; erst bei mehrstündigem Kochen fand Verseifung statt.

Zur Darstellung eines Vergleichspräparats erwärmte man äquimolekulare Mengen Indazol und *o*-Toluol-sulfochlorid einige Stunden auf dem Wasserbad und goß darauf in verd. Salzsäure ein. Die anfangs ölige Substanz wurde allmählich fest; nach dem Abpressen auf Ton krystallisierte man sie aus Alkohol oder Ligroin um. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 108°.

2-[*o*-Toluol-sulfuryl]-indazol.

Wurde in der üblichen Weise aus Indazol und *o*-Toluol-sulfochlorid in Pyridin gewonnen. Das Rohprodukt löste man nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd in absol. Äther und fällte die Substanz mit Petroläther. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses schmolz der Körper unscharf, aber konstant bei 81—84°. Ausbeute: 65—70% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther. 0.0714 g Subst.: 6.7 ccm N (20°, 742 mm). — C₁₄H₁₂O₂N₂S. Ber. N 10.3. Gef. N 10.4.

Über die Umlagerung des Körpers in das 1-Derivat wurde schon oben berichtet. In ätherischer Lösung wird die Verbindung durch Chlorwasserstoff sofort verseift, während das Isomere selbst bei längerer Einwirkung der Säure nicht angegriffen wird. Als man versuchte, das 2-Derivat aus wenig verd. Alkohol umzukrystallisieren, wurde es gleichfalls zum größten Teil verseift.

Eine Probe ging beim Liegen an der Luft innerhalb 24 Stdn. durch Aufnahme von Wasser größtenteils in *o*-toluol-sulfonsaures Indazol über, das durch Auskochen mit wenig Aceton von unverändertem Ausgangsmaterial befreit wurde. Das Salz scheidet sich aus Aceton in kleinen Krystallen ab, die bei 167—169° schmelzen. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin.

0.0694 g Subst.: 6.05 ccm N (20°, 745 mm). — C₁₄H₁₄O₃N₂S. Ber. N 9.7. Gef. N 9.7.

N-[*p'*-Toluol-sulfuryl]-*o*-amino-benzaldoxim.

Wurde wie das *ortho*-Derivat dargestellt. Aus 10 g Oxim erhielt man 15 g Rohprodukt, das aus wenig Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Kleine, glasglänzende Prismen vom Schmp. 136—136.5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin. Wird von verd. Laugen und Ammoniak aufgenommen.

0.0835 g Subst.: 7.4 ccm N (24°, 745 mm). — C₁₄H₁₄O₃N₂S. Ber. N 9.7. Gef. N 9.7.

Als man das Oxim in genau der gleichen Weise wie die *ortho*-Verbindung mit Beckmannschem Gemisch behandelte, schied sich aus der konz. Lösung das Ausgangsmaterial unverändert wieder ab. Bei der Wiederholung des

Versuchs in größerer Verdünnung blieb die Lösung trotz mehrtägigen Stehens klar. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Niederschlag aus, der nach einiger Zeit filtrierbar war. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer geringen Menge 70—80-proz. Alkohols lag der Schmelzpunkt der derben, flachen Krystalle konstant bei 123—125°, war jedoch nicht ganz scharf. Ein Gemisch dieses Oxims mit dem alten schmolz bei 112—114°. Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz sind ähnlich wie die des Isomeren.

0.0490 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 746 mm). — C₁₄H₁₄O₃N₂S. Ber. N 9.7. Gef. N 9.7.

O-Acetyl-*N*-[*p*'-toluol-sulfuryl]-*o*-amino-benzaldoxim.

Man kochte das Oxim vom Schmp. 136° 2 Min. mit Essigsäure-anhydrid und goß dann in Wasser. Nach mehrstündigem Stehen schied sich das Acetyl-derivat in derben Krystallen aus. Glasglänzende, flache Plättchen aus wenig absol. Alkohol oder Ligroin oder einem Gemisch von Benzol und Petroläther. Schmp. 101—102.5°. Der Körper ist im allgemeinen weit löslicher als die entsprechende *ortho*-Verbindung; denn er wird von Benzol und Aceton leicht, von Alkohol, Äther und Eisessig ziemlich leicht aufgenommen; schwer löslich ist er in Ligroin.

0.0940 g Sbst.: 6.95 ccm N (19°, 745 mm). — C₁₆H₁₆O₄N₂S. Ber. N 8.4. Gef. N 8.3.

1-[*p*-Toluol-sulfuryl]-indazol.

Diesen Körper erhält man, wenn man die eben beschriebene Substanz in der gleichen Weise mit Soda oder Natronlauge behandelt, wie für das *ortho*-Derivat angegeben wurde. Die Reaktionsprodukte schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 103—104° und gaben mit einem aus Indazol gewonnenen Präparat, das bei 104—105° schmolz, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmten die Proben überein.

Marburg, Chemisches Institut.

381. Richard Kuhn und Friedrich Ebel: Über die Aufspaltung von Ringsystemen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. Juli 1925.)

Hr. Prof. J. Meisenheimer hatte die Freundlichkeit, uns seine gleichnamige Arbeit¹⁾ als Manuskript zuzusenden. Wir gestatten uns dazu folgende Bemerkungen:

War der Übergang von *cis*-Äthylenoxyd- α,β -dicarbonsäure in Traubensäure vorauszusehen? Keine der zahlreichen Theorien, welche das Wesen der Waldenschen Umkehrung erklären wollen, läßt voraussehen, ob in einem bestimmten Fall Konfigurationswechsel eintreten wird oder nicht. Für alle bisherigen Erklärungsversuche trifft das Urteil P. Waldens²⁾ zu, daß sie nicht imstande sind, Tatsachen vorauszusagen. Der Ansicht, daß Umkehr-Erscheinungen mit besonderer Vorliebe gerade bei Bernsteinensäure-Derivaten auftreten, pflichten wir nicht bei. Die

¹⁾ B. 58, 1491 [1925].

²⁾ Öptische Umkehr-Erscheinungen, Braunschweig 1919, S. 112 ff.