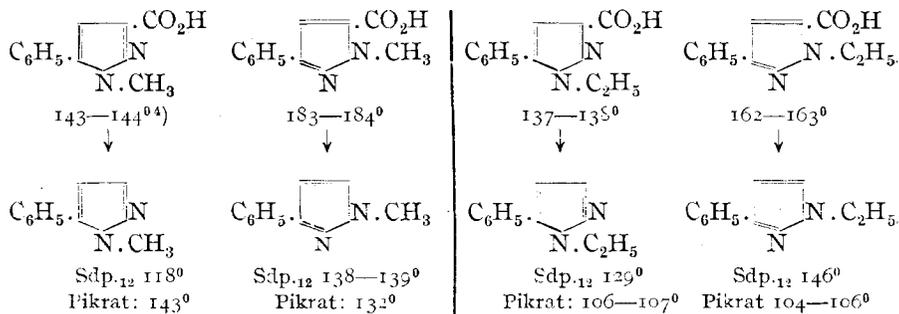


306. Karl v. Auwers und Charlotte Mausolf:
Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe, XI.: Über
Alkylderivate des 3(5)-Phenyl-pyrazols.

(Eingegangen am 5. Juli 1927.)

Bei einer früheren Arbeit¹⁾ über das in der Überschrift genannte Thema hatte man 2 strukturisomere *N*-Methyl-3(5)-phenyl-pyrazole gewonnen und ihre Konstitution nach den damals hierfür in Betracht kommenden Methoden bestimmt. Dagegen erhielt man trotz verschiedener Arbeitsweisen nur ein *N*-Äthyl-Derivat jenes Pyrazols. Da es nicht wahrscheinlich war, daß von den beiden theoretisch möglichen *N*-Äthyl-3(5)-phenyl-pyrazolen tatsächlich nur eins bestehen sollte, und sich überdies inzwischen die früheren Verfahren zur Bestimmung der Struktur alkylierter Pyrazole als nicht völlig zuverlässig erwiesen hatten, war eine Nachprüfung der früheren Befunde erforderlich.

Wir benutzten dabei die von Auwers und Hollmann²⁾ ausgearbeitete Methode, da sie erstens isomere *N*-Alkyl-pyrazole in vollkommen reinem Zustande liefert, und zweitens über die Konstitution der einzelnen Verbindungen in zweifelsfreier Weise Aufschluß gibt. Das Ergebnis unserer Versuche geht aus der folgenden Übersicht hervor; hinsichtlich des Ganges des Verfahrens sei auf die früheren Darlegungen³⁾ verwiesen; nur sei daran erinnert, daß die Struktur der isomeren Carbonsäuren an dem Verhalten ihrer 4-Brom-Derivate bei Esterifizierungs-Versuchen mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure erkannt wurde.



Die Erscheinung, daß die Säuren mit Alkyl in Nachbarschaft zum Carboxyl höher schmelzen als die Isomeren, wurde bereits bei 3 Paaren von Dialkyl-pyrazol-carbonsäuren beobachtet⁵⁾. Auch darin besteht Übereinstimmung, daß die Ester der Säuren mit benachbartem Alkyl und Carboxyl tiefer sieden als die Isomeren, jedoch sind bei diesen phenylierten Verbindungen die Unterschiede wesentlich geringer; eine glatte Trennung der isomeren Ester durch fraktionierte Destillation ist daher bei ihnen nicht möglich.

Für die beiden Methyl-phenyl-pyrazole ergeben sich aus den neuen Versuchen dieselben Strukturformeln, die den Körpern bereits früher

¹⁾ Auwers und W. Schmitt, B. 58, 528 [1925].

²⁾ B. 59, 601, 1282 [1926]. ³⁾ a. a. O., S. 602.

⁴⁾ Die Zahlen bedeuten, wo nichts anderes bemerkt ist, Schmelzpunkte.

⁵⁾ a. a. O., S. 1283.

beigelegt waren; die damals für die Konstitutions-Bestimmung angewandten Verfahren haben sich also in diesem Falle bewährt. Auch die Eigenschaften der beiden Pyrazole und ihrer Pikrate wurden, bis auf einige Abweichungen hinsichtlich der Siedepunkte (vergl. exper. Teil), den früheren Angaben entsprechend gefunden. Insbesondere besaß das 1,3-Derivat den Schmp. 56°, und das 4-Brom-Derivat des 1,5-Isomeren war ein fester Körper.

Aus den Versuchen über die höheren Homologen geht hervor, daß, wie erwartet, auch vom Äthyl-phenyl-pyrazol sowohl die 1,3- wie die 1,5-Form erhältlich ist. Das früher allein gewonnene Isomere war auf Grund seines optischen Verhaltens als das 1,3-Derivat angesehen worden. Diese Formel ist nunmehr durch die chemische Untersuchung bestätigt worden, denn das neue Präparat von unzweifelhaftem 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol und sein Pikrat schmolzen, wie die früheren Proben, bei 37° bzw. 104–106° und hielten die Mischprobe mit ihnen aus.

Daß man tatsächlich aus den physikalischen Konstanten dieser Alkyl-phenyl-pyrazole mit Sicherheit ersehen kann, ob sie zur 1,3- oder 1,5-Reihe gehören, zeigt die folgende kleine Tabelle. Für die Siedepunkte sind die Werte eingesetzt worden, die nach den neuesten Beobachtungen richtig zu sein scheinen, doch kann für die Zahlen keine unbedingte Gewähr übernommen werden.

	Sdp. ₁₂	E $\Sigma\alpha$	E $\Sigma\beta$	E($\Sigma\beta - \Sigma\alpha$)	E($\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$)
1-Methyl-3-phenyl-pyrazol	138°	+1.24	+1.30	+36%	— 6) 7)
1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol	144°	+0.92	+0.98	+34%	+36% 7)
1-Methyl-5-phenyl-pyrazol	118°	+0.26	+0.28	+17%	+19% 7)
1-Äthyl-5-phenyl-pyrazol	129°	+0.37	+0.39	+18%	+18%

Die Unterschiede in den spezif. Exaltationen der beiden Gruppen sind so groß, daß eine einzige Bestimmungsreihe zur Konstitutions-Ermittlung ausreicht.

Nachdem die Existenz des 1,5-Äthyl-phenyl-pyrazols festgestellt war, mußte noch geprüft werden, ob diese Verbindung sich nicht auch bei der direkten Äthylierung des 3(5)-Phenyl-pyrazols bildet. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Verfahren zur Trennung der nunmehr bekannten Pikrate der beiden Basen ausgearbeitet und darauf die Äthylierung des Phenyl-pyrazols durch Erhitzen mit überschüssigem Äthylbromid wiederholt. Tatsächlich gelang es, die Bildung des 1,5-Derivates nachzuweisen, jedoch war von ihm höchstens 1 Tl. auf 14 Tle. des Isomeren entstanden. Dieses Nebenprodukt konnte bei den früheren Versuchen um so leichter übersehen werden, als die Pikrate der Basen nur in sehr verdünnter ätherischer Lösung voneinander getrennt werden können, ihre Schmelzpunkte fast zusammenfallen, und überdies bei dem einen von ihnen gelegentlich Unregelmäßigkeiten des Schmelzpunktes auftreten (s. exper. Teil), wodurch die Unterscheidung noch mehr erschwert wird.

Ein grundsätzlicher Unterschied im Verlauf der Methylierung und Äthylierung des 3(5)-Phenyl-pyrazols ist somit nicht vorhanden. Indessen bleibt die bemerkenswerte Verschiedenheit bestehen, daß sich bei der Methylierung neben dem in überwiegender Menge entstehenden 1,3-Derivat auch reichliche Mengen der 1,5-Verbindung bilden, während bei der Äthylierung dieses Isomere ganz zurücktritt. Der Eintritt eines

6) Bestimmungen bei 100.7°.

7) Ztschr. physikal. Chem. **122**, 221 [1926].

Carbäthoxyls in die 3(5)-Stellung ändert diese Verhältnisse: die Methylierung — in Gegenwart von Alkali — liefert ungefähr gleiche Mengen der beiden isomeren Methyl-phenyl-pyrazol-carbonsäure-ester; bei der Äthylierung wurden etwa 2 Tle. 1.3-Äthyl-phenyl-Derivat auf 1 Tl. des 1.5-Isomeren erhalten; durch die Stellung des neuen Substituenten wird somit die Bildung der 1.3-Derivate erschwert und damit indirekt die Entstehung der 1.5-Verbindungen gefördert.

Ähnliches wurde bereits früher beobachtet. Bei der Methylierung und Äthylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols gewinnt man die beiden Isomeren meist in etwa gleichen Mengen, wenn auch das Ausbeute-Verhältnis etwas von der Arbeitsweise abhängig ist; bei der Benzylierung entsteht dagegen regelmäßig ganz überwiegend das 1.3-Derivat. Einführung eines Carboxyls in 3(5)-Stellung gleicht diesen Unterschied ziemlich aus und verschiebt gleichzeitig das Mengenverhältnis stark zugunsten der 1.5-Verbindung.

Die Frage, ob der verschiedene Verlauf dieser Prozesse mehr von sterischen oder mehr von valenzchemischen Faktoren abhängt, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden Materials noch nicht beantworten. Das Problem soll daher weiter experimentell bearbeitet werden.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial, der 5(3)-Phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester, wurde nach der Vorschrift von Bülow⁸⁾ durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoyl-brenztraubensäure-ester und Hydrazin-Hydrat in einer Ausbeute von 95% d. Th. gewonnen. Das Rohprodukt schmolz bei 138–140°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt, wie angegeben, bei 140°.

Die durch Verseifung erhaltene freie Säure wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadelchen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 234° schmelzen. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Benzol.

0.0876 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 742 mm). — $C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. N 14.9. Gef. N 14.8.

Der in üblicher Weise gewonnene Methylester krystallisierte aus Methylalkohol oder Schwerbenzin in glänzenden, weißen Prismen vom Schmp. 182°.

0.1213 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 742 mm). — $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.9. Gef. N 14.0.

I. Methylderivate der Phenyl-pyrazol-carbonsäure und des Phenyl-pyrazols.

Zur Methylierung des Phenyl-pyrazol-carbonsäure-esters kochte man eine Lösung von 42 g Ester, 36.8 g Jodmethyl und 4.92 g Natrium in 54 g absol. Methylalkohol, bis das Gemisch neutral reagierte, verjagte den Alkohol, gab Wasser zu, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum. Unter einem Druck von 12 mm ging zwischen 185° und 205° ein zähes Öl über, von dem die höchstsiedenden Anteile getrennt aufgefangen wurden. Die Ausbeute betrug 87% der Theorie.

Durch Verseifung der hochsiedenden Fraktion erhielt man eine Säure, die durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht auf den konstanten Schmp.

⁸⁾ B. 37, 2200 [1904].

143—144° gebracht werden konnte, wenn man sie vorsichtig auf dem Wasserbade trocknete. Die Verseifung des zwischen 185° und 205° übergegangenen Anteils führte zu einem Gemisch von Säuren, das mehrfach mit Wasser ausgekocht wurde. Beim Erkalten schieden sich aus dem ersten Auszug Krystalle ab, die bei 84—86° schmolzen und ein Hydrat der Säure vom Schmp. 143—144° darstellten, denn bei vorsichtigem Entwässern stieg der Schmelzpunkt auf diese Höhe. Die späteren Auszüge lieferten untrennbare Gemische. Die beim Auskochen mit Wasser schließlich zurückgebliebenen Anteile wurden in stark verdünntem Alkohol gelöst; zum Schluß krystallisierte man diese Säure aus 33-proz. Alkohol um, bis der konstante Schmp. 183—184° erreicht war.

Erwähnt sei, daß sich aus der niedrigst siedenden Fraktion des bei einem Vorversuch erhaltenen Ester-Gemisches im Laufe einiger Tage Krystalle abschieden, die bei 62—63° schmolzen und bei der Verseifung die eben erwähnte Säure lieferten. Die Ester der hochschmelzenden Säure sieden also tiefer als die Ester der niedrigschmelzenden. Bei den Estern der am Stickstoff alkylierten 3(5)-Alkyl-pyrazol-5(3)-carbonsäuren ist es ebenso.

Beide Säuren bilden lange, glänzende, weiße Nadeln und sind in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und ähnlichen Mitteln ziemlich schwer löslich. Die 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure (Schmp. 143—144°) löst sich leicht in heißem Wasser, die isomere 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäure (Schmp. 183—184°) schwer.

0.0825 g Sbst. (143°): 10.2 ccm N (17°, 742 mm). — 0.0931 g Sbst. (183°): 11.5 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.9. Gef. N 13.9, 13.9.

Zur Bromierung löste man die Säuren in Eisessig, gab die äquimolekulare Menge Brom hinzu, vervollständigte die Ausscheidung der Reaktionsprodukte durch Zugabe von Wasser und krystallisierte sie schließlich aus 50-proz. Essigsäure um. Beide Präparate waren weiße, krystallinische Pulver. Das Derivat der Säure (143°) schmilzt bei 205°, das Isomere bei 208°; der Schmelzpunkt eines Gemisches lag zwischen 175° und 185°.

0.0599 g Sbst. (205°): 5.3 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1015 g Sbst. (205°): 0.0673 g AgBr. — 0.1027 g Sbst. (208°): 9.05 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{11}H_9O_2N_2Br$. Ber. N 10.0, Br 28.4. Gef. N 10.0, 10.0, Br 28.2.

Die bromierte Säure vom Schmp. 208° wurde durch 3-proz. methylalkoholische Salzsäure auch bei stundenlangem Kochen nicht verändert, die isomere Verbindung dagegen restlos verestert. Der entstandene Ester wurde aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 114—115°.

0.0468 g Sbst.: 3.9 ccm N (16°, 744 mm). — $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Durch Verseifung wurde der Ester in die Säure vom Schmp. 205° zurückverwandelt.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Säuren wurde in der früher⁹⁾ angegebenen Weise vorgenommen; die entstandenen Basen destillierte man darauf im Vakuum. Die Säure vom Schmp. 143° lieferte ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 118° siedete und ein Pikrat vom Schmp. 143° gab. Die Spaltbase aus der Säure (183°) ging bei 138—139° über, erstarrte

⁹⁾ a. a. O., S. 605.

und schmolz dann bei 56°. Der Schmelzpunkt ihres Pikrates lag bei 132°. Diese Daten stimmen mit den ursprünglichen Beobachtungen von W. Schmidt am 1.5- und 1.3-Methyl-phenyl-pyrazol überein. In der über diese Untersuchungen veröffentlichten Mitteilung sind auf Grund von Kontrollversuchen die Siedepunkte der beiden Basen höher angegeben worden; die Ursache dieser Differenz läßt sich nicht mehr feststellen. Bemerkenswert sei noch, daß sich in einem längere Zeit aufbewahrten Präparat des 1.5-Derivates einige Kryställchen gebildet hatten, deren Menge jedoch zu einer Untersuchung nicht ausreichte.

Aus der bromierten Säure (205°) entstand eine gebromte Base, die roh bei 46–47° schmolz und mit einem reinen, bei 53–54° schmelzenden Präparat von W. Schmidt keine Gefrierpunkts-Depression gab.

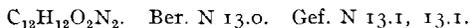
II. Äthyl-derivate der Phenyl-pyrazol-carbonsäure und des Phenyl-pyrazols.

Die Äthylierung des Esters wurde entsprechend der Methylierung durchgeführt und war, wie diese, auch bei größeren Ansätzen in etwa 1 Stde. vollendet. Die Ausbeute an Ester-Gemisch betrug rund 75% d. Th. Bei der Destillation im Vakuum wurden im wesentlichen 2 Fraktionen erhalten: eine farblose, die beispielsweise unter 12 mm Druck bei 193–194° siedete, und eine gelb gefärbte, die unter dem gleichen Druck bei 202° überging. Die Menge der ersten war etwa doppelt so groß wie die der zweiten.

Aus dem Verseifungsprodukt der niedriger siedenden Fraktion ließ sich durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol im wesentlichen eine Säure herausarbeiten, die bei 162–163° schmolz. Diese Substanz, die 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäure, bildet glänzende, weiße Nadeln; in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Äther ist sie leicht löslich, schwerer in Benzol, sehr schwer in Wasser.

Die zu der hochsiedenden Fraktion gehörende Säure, die 1-Äthyl-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure, wurde aus Wasser umkrystallisiert. Ein Präparat, das aus den zu allerletzt übergehenden Anteilen des Ester-Gemisches gewonnen worden war, schmolz schließlich konstant bei 137–138°; in den anderen Fällen konnte der Schmelzpunkt nur auf 133–134° gebracht werden, weil vermutlich die letzten Spuren der isomeren Säure nicht zu entfernen waren. Weißes Krystallpulver; leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol. Außer Wasser ist auch Schwerbenzol ein geeignetes Krystallisationsmittel.

0.0817 g Sbst. (162°): 9.4 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1038 g Sbst. (137°): 12.0 ccm N (18°, 747 mm).



Das 4-Brom-Derivat der Säure (162°) wurde aus verd. Alkohol oder sehr verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 154–155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol; praktisch unlöslich in Wasser. Nach 6-stdg. Kochen mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure wurde die Substanz völlig unverändert zurückgewonnen.

Das 4-Brom-Derivat der Säure (137°), das sich gleichfalls aus verd. Essigsäure oder aus Benzol umkrystallisieren läßt, schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 179–180° und besitzt ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie das Isomere.

0.1207 g Sbst. (154°): 10.3 ccm N (15°, 746 mm). — 0.1000 g Sbst. (179°): 8.7 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_2Br$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.8, 9.6.

6-stdg. Kochen mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure verwandelte die bromierte Säure (179°) vollständig in ihren Methylester. Lange, glänzende, weiße Nadeln aus verd. Methylalkohol. Schmp. 111°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1533 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 745 mm). — $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 9.1. Gef. N 9.1.

Die durch Verseifung zurückgewonnene Säure zeigte, wie das ursprüngliche Präparat, die Eigentümlichkeit, daß der anfangs bei 179—180° liegende Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol oder Benzol auf 175—176° sank.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Äthyl-phenyl-pyrazol-carbonsäure vom Schmp. 162° führte zum 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol, das unter 12 mm Druck bei 146° siedete, beim Impfen mit einem Schmidtschen Präparat erstarrte, nach einmaligem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther bei 34—36° — statt 36.5—37.5° — schmolz und ein Pikrat vom Schmp. 104—106° — statt 104—105° — lieferte. Das Pikrat änderte beim Umkrystallisieren aus absol. Äther seinen Schmelzpunkt nicht.

Aus der isomeren Säure wurde auf gleiche Weise das noch nicht bekannte 1-Äthyl-5-phenyl-pyrazol erhalten. Es ist ein farbloses Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war, und siedet unter 12 mm Druck bei 129°.

0.0968 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 750 mm). — $C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.2.

$d_4^{17.4} = 1.0595$. — $d_4^{20} = 1.057$. — $n_D = 1.56486$, $n_{He} = 1.57077$, $n_D = 1.58586$, $n_T = 1.59948$. — $n_{Dc}^{20} = 1.5696^{10}$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$ $N-N=C \frac{1}{4}$ (172.12).	52.27	52.69	1.37	2.23
Gef.	52.90	53.36	1.61	2.64
EM	+0.63	+0.67	+0.24	+0.41
EΣ	+0.37	+0.39	+18%	+18%

Das aus der ätherischen Lösung der Base gefällte Pikrat schmolz ohne weitere Reinigung bei 106.5—107°, ein Gemisch der isomeren Pikrate bei ungefähr 86°. Gelegentlich wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt dieses Pikrates beim Umkrystallisieren aus Äther um etwa 3° sank und nicht wieder auf die alte Höhe gebracht werden konnte. Ob dies mit der Existenz verschiedener Modifikationen, wie sie bei derartigen Salzen mitunter auftreten, zusammenhängt, ist fraglich.

Direkte Äthylierung des 3(5)-Phenyl-pyrazols.

5 g Phenyl-pyrazol und 15 g Äthylbromid wurden 2 Tage zusammen im Rohr auf 100° erhitzt. Das Gemisch der in Freiheit gesetzten und getrockneten Basen ging unter 12 mm Druck zwischen 128° und 144° über. Man fing die ersten Tropfen getrennt auf, darauf alles, was bis 140° übergang, und dann den Rest. Jede Fraktion versetzte man in der 150—160-fachen Menge Äther mit dem berechneten Gewicht Pikrinsäure, krystallisierte die teils sofort, teils nach Einengung der Mutterlauge ausfallenden Niederschläge

¹⁰⁾ Bestimmungen von Hrn. P. Heimke.

systematisch aus Äther um und verglich die schließlich erhaltenen Produkte mit Präparaten der reinen Pikrate vom 3(5)-Phenyl-pyrazol und seinen beiden *N*-Äthyl-Derivaten. Die Einzelheiten dieser Untersuchung können hier nicht wiedergegeben werden; ihr Ergebnis war folgendes:

Fraktion I bestand zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial; auch Fraktion II enthielt etwas davon. Da sein Pikrat (Schmp. 171°) in Äther erheblich schwerer löslich ist als das der Äthylierungsprodukte, konnte es leicht entfernt werden. Von den Pikraten der beiden äthylierten Basen löst sich das Salz des 1.5-Derivates in Äther schwerer als das andere; durch mehrfach wiederholte fraktionierte Krystallisation gelang es schließlich, 0.2—0.3 g dieses Pikrates so weit zu reinigen, daß es bei 100—101° schmolz und mit einem reinen Präparat vom Schmp. 102.5—103.5° keine Schmelzpunkts-Depression gab. Das Pikrat der 1.3-Verbindung bildete bei weitem das Hauptprodukt und konnte ohne Schwierigkeit auf den richtigen Schmp. 104—105° gebracht werden.

Eine Nachprüfung der bei der früheren Untersuchung dargestellten Präparate ergab, daß schon damals eine kleine Menge des Pikrates vom 1.5-Derivat in fast reinem Zustande gewonnen, seine Natur aber nicht erkannt worden war.

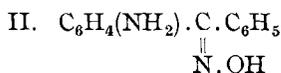
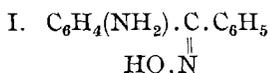
Marburg, Chemisches Institut.

307. Jakob Meisenheimer, Otto Senn und Paul Zimmermann: Über die Oxime des *o*-Amino-benzo- und -acetophenons.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Juli 1927.)

Das *o*-Amino-benzophenon-oxim ist in zwei stereoisomeren Formen bekannt; der hochschmelzenden kommt Formel I (*h*-Oxim), der niedriger schmelzenden Formel II (*n*-Oxim) zu. Die Beweisführung¹⁾ stützt sich



besonders darauf, daß das *h*-Oxim durch Diazotieren und Verkochen in Phenyl-indoxazen (IV) übergeführt wird. Da die zweifelsfreie Festlegung der obigen Konfigurationsformeln gerade in diesem Falle, wo die Produkte der Beckmannschen Umlagerung bei beiden Isomeren bekannt sind (aus dem *h*-Oxim entsteht Anthranilsäure-anilid, aus dem *n*-Oxim Benzenylphenylen-anidin), für die Auffassung über den Verlauf dieser Umlagerung von großer Bedeutung ist, so legen wir Wert darauf, die Frage nach der Raumformel der beiden Oxime noch sicherer zu beantworten; wir haben daher auch das Verhalten des *n*-Oxims, das jetzt nach v. Auwers und Jordan gut zugänglich geworden ist, bei der Diazotierung untersucht.

Das *n*-Oxim liefert in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure sofort einen intensiv gelben Niederschlag, der recht beständig ist und sich gut umkrystallisieren läßt. Er stellt nicht, wie man erwarten könnte, ein Diazoniumsalz vor, sondern hat die Zusammensetzung eines inneren Diazo-anhydri-

¹⁾ F. v. Meyenburg, B. 26, 1657 [1893]; J. Meisenheimer und H. Meis, B. 57, 291 [1924]; K. v. Auwers und O. Jordan, B. 57, 800 [1924].