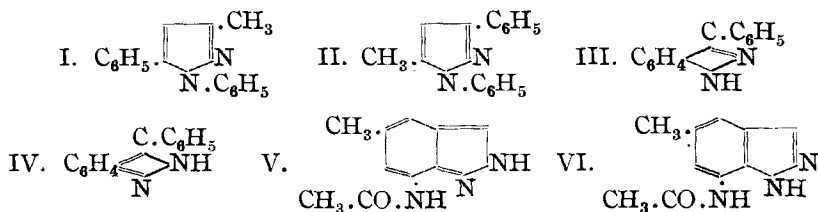


260. K. v. Auwers und K. Schaum:  
Zur Isomerie der Methyl-diphenyl-pyrazole.

(Eingegangen am 30. April 1929.)

Es wurde seinerzeit mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß das 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol (I) in 2 Formen besteht: einer labilen vom Schmp. 63° und einer stabilen, die bei 72° schmilzt. Merkwürdigerweise war gerade die erstere lange Zeit allein bekannt, denn auf allen Wegen, die verschiedene Forscher zu ihrer Darstellung einschlugen, wurde regelmäßig nur sie erhalten. Auch eine nachträgliche Umwandlung dieser Präparate in die höher schmelzende Form wurde niemals beobachtet. Diese entstand vielmehr zum ersten Male zufällig bei einem Versuch, der in ganz anderer Absicht unternommen worden war<sup>2)</sup>. Wie darauf sich auch die Präparate der niedriger schmelzenden Modifikation in die neu aufgefundene Form umlagerten, ist berichtet worden.



Im Zusammenhang damit wurde darauf hingewiesen, daß das isomere 5-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol (II) nach Knorr und Blank<sup>3)</sup> bei 47° schmelzen soll, während im Marburger Laboratorium ein Präparat dieser Verbindung gewonnen worden war, das bei 77° schmolz. Dies ließ die Frage aufwerfen, ob etwa die Schmelzpunkts-Angabe jener Autoren auf einem Schreib- oder Druckfehler beruhe, oder ob auch dieses Pyrazol in 2 Formen von ungleicher Beständigkeit auftreten könne.

Die von Hrn. Dr. H. Mauß zur Aufklärung des Sachverhaltes angestellten Versuche führten — fast wider Erwarten — sofort zum Ziel, denn bei genauer Befolgung der Vorschriften von Knorr und Blank entstand ein Methyl-diphenyl-pyrazol, das konstant, wie angegeben, bei 47° schmolz. Das Präparat erwies sich zunächst als völlig beständig, denn es ließ sich beliebig oft umkrystallisieren und auch destillieren, ohne seinen Schmelzpunkt zu verändern. Als man aber begann, in demselben Arbeitsraum vergleichende Versuche mit dem Präparat vom Schmp. 77° anzustellen,

<sup>1)</sup> Auwers und H. Mauss, B. 59, 611 [1926].

<sup>2)</sup> Auwers und Stuhlmann, B. 59, 1048 [1926].

<sup>3)</sup> B. 18, 931 [1885].

lagerten sich auch die Proben der niedrigschmelzenden Form nach dem Öffnen der Gläser, in die sie eingeschmolzen worden waren, bald in das hochschmelzende Produkt um. Eine Rückverwandlung des 77-ers in den 47-er gelang anfangs ebensowenig, wie die Überführung des isomeren 72-ers in den 63-er; die hochschmelzenden Formen erschienen vielmehr unbedingt als die beständigeren (s. jedoch unten).

Auf die Frage, warum bei gleicher Arbeitsweise früher die Substanz vom Schmp. 77°, diesmal aber die bei 47° schmelzende erhalten wurde, läßt sich folgende Antwort geben: Bei den damaligen Versuchen wurde gleichzeitig über das isomere 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol gearbeitet. War dessen stabile Form bereits vorhanden, so wird ihre Anwesenheit bewirkt haben, daß man an Stelle des labilen 5-Methyl-1.3-diphenyl-Derivates sofort die stabile Modifikation erhielt. Denn auch die Darstellung des labilen 3-Methyl-1.5-diphenyl-Derivates vom Schmp. 63°, die früher keine Schwierigkeiten bereitet hatte, wollte nicht mehr gelingen, als die stabile Form des isomeren Pyrazols vorhanden war. Man kann daraus schließen, daß die stabilen Modifikationen der beiden Pyrazole nicht nur die Umlagerung der eigenen labilen Form, sondern auch die der isomeren anregen, wie dies schon früher für die verschiedenen Formen des 5-Chlor- und 5-Brom-indazols vermutet wurde<sup>4)</sup>. Für die Richtigkeit dieser Anschauung sprechen besonders die interessanten Beobachtungen Weygands aus jüngster Zeit<sup>5)</sup>.

Die im Laufe der Jahre bei Pyrazolen und Benzo-pyrazolen, d. h. Indazolen, aufgefundenen eigenartigen Isomerie-Fälle lassen sich in 3 Gruppen einordnen: Vertreter der ersten sind die beiden 3-Phenyl-indazole<sup>6)</sup> vom Schmp. 107—108° und 115—116°. Diese Substanzen können unter bestimmten Bedingungen leicht wechselseitig ineinander übergeführt werden. Alle an ihnen beobachteten Erscheinungen lassen sich vom Standpunkt des Chemikers aus erklären, wenn man annimmt, daß die Körper in festem Zustand die Isomeren III und IV darstellen, ihre Schmelzen und Lösungen aber Gleichgewichte beider Formen in wechselndem Mengenverhältnis bilden. Bedenken erregt nur die Tatsache, daß beide Modifikationen sozusagen gleichberechtigt erscheinen, während bei den *N*-Acyl-Derivaten der Indazole in weitem Umfang die Regel gilt, daß Abkömmlinge der zweiten Form durch Wanderung des Säurerestes in solche der ersten überzugehen bestrebt sind. Man sollte danach erwarten, daß von jenen beiden freien Indazolen die Verbindung III erst recht vor der anderen bevorzugt wäre.

Diese Erwartung erscheint um so berechtigter, als bei einer Reihe anderer Indazole die Verhältnisse ihr tatsächlich entsprechen. Zu dieser zweiten Gruppe gehören die isomeren 5-Chlor-indazole<sup>4)</sup>, die bei 119—120° bzw. 143—144° schmelzen; die entsprechenden 5-Brom-indazole<sup>4)</sup> vom Schmp. 124—125° und 132—133°; endlich die bei 135° bzw. 190° schmelzenden 5-Methyl-7-acetyl-amino-indazole<sup>7)</sup>, denen man die Formeln V und VI erteilen kann. Jedes dieser Isomeren-Paare besteht aus einer labilen — niedriger schmelzenden — und einer stabilen — höher schmelzenden —

<sup>4)</sup> Auwers und H. Lange, B. **55**, 1155 [1922].

<sup>5)</sup> vergl. bes. A. **449**, 29 [1926], **469**, 225 [1929]; B. **62**, 562 [1929].

<sup>6)</sup> Auwers und Hüttenes, B. **55**, 1113 [1922].

<sup>7)</sup> Auwers und Frese, B. **59**, 540 [1926].

Form; Umwandlung erfolgt nach den bisherigen Beobachtungen, wie bei den Acylderivaten, nur in einer Richtung. Was hier befremdet, ist die Tatsache, daß zwar die labile Modifikation des dritten Paares sich sehr leicht in die stabile umlagert, dagegen die „labilen“ Formen der halogenierten Indazole für sich allein eine geradezu verblüffende Beständigkeit besitzen, diese aber sofort verlieren, sobald die stabilen Formen vorhanden sind. Es sei auf die früheren Ausführungen über diese „Keimwirkung“ verwiesen.

Dieselben Erscheinungen findet man, wie gezeigt, bei der dritten Gruppe, die von den beiden Paaren der Methyl-diphenyl-pyrazole gebildet wird. Da aber die Moleküle dieser Verbindungen keine Imidogruppe besitzen, versagt hier der in den anderen Fällen mögliche Erklärungsversuch. Dieser verliert dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, denn die Gleichartigkeit der Erscheinungen läßt auf gleiche Ursachen schließen.

Rein formal ließe sich die Isomerie in allen 3 Gruppen dadurch ausdrücken, daß man der einen Art von Isomeren Formeln mit einem Dreiring beilegte, doch spricht so vieles dagegen, daß diese Lösung nicht ernstlich in Betracht gezogen werden kann. Daß diese eigentümlichen Isomerie-Erscheinungen in irgendeiner Weise mit dem Bau des Pyrazolringes zusammenhängen, ist eine naheliegende Vermutung, aber der Chemiker ist vorläufig nicht imstande, sie durch seine Formeln verständlich zu machen, und muß dem Physikochemiker das Wort geben.

Zunächst mögen einige im Gießener physikalisch-chemischen Institut ausgeführte Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den beiden Formen des 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazols mitgeteilt werden. Aus den keimfreien Schmelzen beider Modifikationen entsteht bei freiwilliger Krystallisation im allgemeinen wieder die Ausgangsform; doch konnte aus der Schmelze des stabilen Isomeren nach 3-stdg. Erhitzen auf 120° die labile Modifikation erhalten werden. Durch Animpfen läßt sich aus beiden Schmelzen jede der beiden Formen gewinnen; dabei kommt durch gleichzeitiges Auftreten der anderen Modifikation die spezifische Natur der Schmelze zum Ausdruck; wir erhielten:

aus der Schmelze der	beim Animpfen mit	
labilen Form	labilen Krystallen	nur labile Modifikation;
„ „	stabilen „	viel stabile, wenig labile Modifikation;
stabilen „	stabilen „	nur stabile Modifikation;
„ „	labilen „	viel stabile, wenig labile Modifikation.

Nach Messungen<sup>8)</sup> von Hrn. Dr. E. A. Scheidt beträgt die Krystallisations-Geschwindigkeit bei 20° für den Übergang:

Schmelze der	Modifikation	Kryst.-Geschwindigk. in mm/Min.
labilen Form	→ labil	0.0028
stabilen „	→ „	0.0021
labilen „	→ stabil	0.028
stabilen „	→ „	0.024

Im mikroskopischen Präparat zeigt die stabile Modifikation eine an Sphärolithe erinnernde Anordnung breiter Nadelchen, die allerdings meist

<sup>8)</sup> Über die Methode s. K. Schaum, A. 462, 194 [1928].

ohne deutliches Krystallisations-Zentrum zu bogenförmigen Gebilden vereinigt sind. Die labile Form besteht aus sehr kleinen, regellos verwachsenen Individuen. Kommen beide Modifikationen in direkte Berührung, so findet Aufzehrung der labilen durch die stabile Form statt, aber mit sehr geringer Geschwindigkeit.

Nach einem früher beschriebenen Verfahren (a. a. O.) erhielt Hr. Dr. Scheidt folgende Werte für die Umwandlungs-Geschwindigkeit:

Umwandl.-Geschwindigk.	
$t^{\circ}$	in mm/Min.
21 <sup>0</sup>	0.00018
30 <sup>0</sup>	0.0061
38 <sup>0</sup>	0.018

Diese Umwandlungs-Fähigkeit im krystallisierten Zustand verweist den vorliegenden Isomerie-Fall zur großen Gruppe des Polymorphismus im weitesten Sinne; wir wollen sehen, ob eine genauere Spezialisierung möglich ist, indem wir die Hauptarten des Polymorphismus zunächst kurz erörtern<sup>9)</sup>.

Physikalischer Polymorphismus umfaßt krystallisierte Modifikationen aus chemisch identischen Bausteinen; die aus unären liquiden Phasen sich abscheidenden, nach G. Tammann<sup>10)</sup> zu einer Krystallgruppe gehörenden Formen wären hierher zu rechnen. Ihre Bildung kann vielleicht folgendermaßen gedeutet werden: Die Rotationen der Molekeln bestehen, besonders bei komplizierterem, unsymmetrischem Bau, in mannigfaltigen Drehbewegungen: in präzessionsfreien Rotationen um eine Hauptträgheitsachse, sowie in Kreiselungen um eine Impulsmomentachse, die einer Richtungsquantelung unterworfen sind<sup>11)</sup>. Zwar können im Raumgitter bestimmte Drehbewegungen nicht isoliert werden (weil solche im Gitterverband ausgeschlossen sind), wohl aber gewisse Orientierungen zwischen Molekeln, die durch Translations- und Rotations-Bewegungen herbeigeführt und durch den sog. Richteffekt (Beeinflussung der Orientierung durch Nachbarmolekeln), evtl. auch durch den sog. Induktions-effekt (Verschiebung elektrischer Ladungen durch die Einwirkung rotierender Nachbarmolekeln), begünstigt werden<sup>12)</sup>. Man darf annehmen, daß physikalisch-polymorphe Formen, die durch verschiedenartige Orientierung gleicher Molekeln entstanden sind, identische liquide Phasen geben, selbst wenn die Anisotropie der Molekeln in den verschiedenen Modifikationen gewisse Differenzen aufweisen sollte. Da nun die Schmelzen der beiden Formen des 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazols bei freiwilliger Krystallisation Unterschiede erkennen lassen, kann der vorliegende Isomerie-Fall nicht zum physikalischen Polymorphismus gerechnet werden. Wollte man annehmen, daß beim Übergang der verschiedenen krystallisierten Formen

<sup>9)</sup> Näheres bei K. Schaum, a. a. O.

<sup>10)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **84**, 753 [1913]; Die Aggregatzustände, 1922.

<sup>11)</sup> Bandenspektroskopische Untersuchungen haben z. B. gezeigt, daß die annähernd rotationssymmetrische  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekel Rotationen um die Figurenachse und um die Äquatorachse ausführt (V. Henri und S. A. Schou, Ztschr. Physik **49**, 774 [1928]), während für die nahezu kugelsymmetrische  $\text{CH}_4$ -Molekel nur eine Rotationsachse feststellbar ist (C. Cooley, Phys. Rev. **21**, 376 [1923]). — Über die Begriffe „Impulsmomentachse“ usw. s. z. B. A. Sommerfeld, Atombau 1924.

<sup>12)</sup> s. Handb. d. Physik **22**, 447 [1926].

in die liquiden Phasen ein Teil der Molekeln die Anisotropie aus dem betreffenden Gitter bewahren würde, so wäre ein derartiger Polymorphismus wohl nicht als rein physikalisch-krystallographischer, sondern besser als Sonderfall des unten zu besprechenden kryptochemischen Polymorphismus aufzufassen. Auch hier wird man, wie in so vielen Fällen, keine starre Grenze, sondern Übergänge zwischen den einzelnen Erscheinungsformen haben.

Chemischer Polymorphismus umfaßt krystallisierte Modifikationen aus chemisch isomeren (metameren oder polymeren) Bausteinen; die liquiden Phasen sind polynär, d. h. sie stellen Gemische aus den verschiedenen chemisch-isomeren Molekelarten dar. Häufig sind auch die krystallisierten Phasen polynär, nämlich Mischkrystalle; nach A. Smits<sup>13)</sup> soll dies stets der Fall sein. Chemische Einwirkungen können bei chemisch-metamerem Polymorphismus mehrere Reihen von Abkömmlingen liefern. Entsprechendes ist bei den Methyl-diphenyl-pyrazolen nicht bekannt. Beispielsweise liefert jedes der Isomeren-Paare nur je ein gemeinsames Pikrat. Ebenso fehlen Anhaltspunkte für die Annahme einer Stereoisomerie oder von Polymerie. Wir werden unseren Isomerie-Fall demnach einstweilen der folgenden Gruppe zuweisen.

Kryptochemischer Polymorphismus umfaßt krystallisierte Modifikationen aus verschiedenartigen Bausteinen, deren Verschiedenheit nicht durch die bisher entwickelten chemischen Strukturformeln wiedergegeben werden kann; die liquiden Phasen zeigen merkliche Unterschiede im Verhalten, evtl. in den physikochemischen Konstanten. Chemische Einwirkungen liefern nur eine Reihe von Abkömmlingen.

Kryptochemisch-metamerer Polymorphismus kann vielleicht folgendermaßen gedeutet werden: A. Reis<sup>14)</sup> hat darauf hingewiesen, daß für eine bestimmte Molekel unter gegebenen Bedingungen mehrere „Stabilitätslagen“ der Atome existieren, und daß sich jede von ihnen unter geeigneten Umständen aus der fluiden Phase in einer krystallisierten Form isolieren läßt. Man kann sich die Verhältnisse in kinetisch-statistischer Hinsicht etwa auf folgende Weise klar machen: Ebenso wie für die Translations-Geschwindigkeit werden auch für die oben erwähnten Rotations-, sowie für die intramolekularen Schwingungs-Vorgänge Verteilungsgesetze bestehen. Die Anzahl der möglichen Eigenschwingungen innerhalb einer Molekel aus  $n(>2)$  Atomen mag mit dem Wert  $3n-6$  angesetzt werden; sie ist also für kompliziertere Molekeln recht groß. Bei gegebener Temperatur liefert die Gesamtheit der Verteilungsgesetze für die angeregten Schwingungen das zurzeit noch kaum zugängliche Verteilungsgesetz für die momentanen intramolekularen Atomgruppierungen, indem unter dem Einfluß des gesamten Schwingungs-Komplexes für einzelne Atome oder Gruppen neue Gleichgewichtslagen auftreten, die von den Ruhelagen bei unangeregtem Zustand verschieden sind. Es ist denkbar, daß Stabilitätslagen, die bei niederen Temperaturen zurücktreten, bei höheren bevorzugt werden können; thermische Nachwirkungen beim Abkühlen begünstigen alsdann das Auftreten der betreffenden Modifikation<sup>15)</sup>.

<sup>13)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **76**, 421 [1911]. Die Allotropie 1921.

<sup>14)</sup> B. **59**, 1543 [1926].

<sup>15)</sup> Einen sehr bemerkenswerten Schritt zur Behandlung derartiger Probleme taten M. Polanyi und E. Wigner, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A **139**, 439 [1928].

Kryptochemisch-polymerer Polymorphismus kann vielleicht darauf beruhen, daß bei bestimmter Atomgruppierung eine Assoziation begünstigt wird und die Assoziationsprodukte ein eigenes Raungitter bilden können.

Daß beim Übergang der krystallisierten kryptochemisch-polymorphen Formen in die liquiden Phasen Unterschiede infolge teilweiser Erhaltung der betreffenden Stabilitätslagen bzw. Assoziationszustände auftreten können, ist leicht ersichtlich; schwerer zu deuten ist indessen die häufig zu beobachtende, überaus große Beständigkeit derartiger Differenzen, die natürlich auf den nämlichen Ursachen beruht, wie die oben erwähnte Möglichkeit thermischer Nachwirkungen.

Die geschilderten Verhältnisse werden durch einen bisher noch nicht berührten Umstand kompliziert. Nicht-gealterte Schmelzen enthalten wahrscheinlich noch Bruchstücke des ursprünglichen Raumgitters, die erst durch längeres Erhitzen zerstört werden<sup>16)</sup>. In diesen Bruchstücken werden die Molekeln bei physikalischem Polymorphismus Orientierung bzw. Anisotropie, bei kryptochemischem Polymorphismus Stabilitätslage bzw. Assoziationszustand aus dem betreffenden Raumgitter beibehalten, somit bei freiwilliger Krystallisation dessen Neubildung begünstigen. Weitere Komplikationen werden durch Adsorption, durch Orientierung in Grenzschichten u. a. bewirkt. Man erkennt auch hier die Schwierigkeit, eine scharfe Grenze zwischen physikalischem und kryptochemischem Polymorphismus zu ziehen.

Es wäre verfrüht, den kryptochemischen Polymorphismus der Methyl-diphenyl-pyrazole näher deuten zu wollen. Der Aufbau einer dynamischen Konstitutions-Theorie auf Grund des sich neuerdings in erfreulicher Weise vermehrenden Beobachtungsmaterials über derartige Isomerie-Fälle<sup>17)</sup> muß der Zukunft vorbehalten bleiben.

Den letzten Worten seien vom Standpunkt des Chemikers aus noch einige Bemerkungen hinzugefügt: Die Erscheinung des Polymorphismus hat lange Zeit dem Struktur-Chemiker im wesentlichen dazu gedient, unbequeme Isomerie-Fälle in das Gebiet der „physikalischen Isomerie“ abzuschieben. Seit den eingehenden Untersuchungen des einen von uns<sup>18)</sup> über die verschiedenen Formen des Benzophenons und des Di-*p*-tolylketons und den Arbeiten Stobbes<sup>19)</sup> über die 3 *cis*-Zimtsäuren ist dies grundsätzlich nicht mehr möglich. Noch stärker wird der Zwang für den Theoretiker, sich mit diesen Dingen zu beschäftigen, seitdem Dufraisse<sup>20)</sup> und besonders Weygand in sehr beachtenswerten Arbeiten gezeigt haben, daß in verschiedenen Körpergruppen diese rätselhaften Isomerien mit einer gewissen Regelmäßigkeit auftreten; auch die oben erwähnten Fälle aus der Pyrazol- und Indazol-Reihe gehören hierher. Nachdem an verschiedenen Beispielen bestimmt nachgewiesen worden ist, daß die beobachteten Erscheinungen nicht auf Polymerie oder Assoziation beruhen, sondern ihre Ursachen in den Molekülen selber zu suchen sind, wird dies aller Wahrscheinlichkeit nach auch für die übrigen zutreffen. Damit liegt aber bereits eine nicht mehr zu vernachlässigende Zahl von Isomerie-Fällen vor, zu deren Deutung

<sup>16)</sup> s. K. Schaum, Ztschr. anorgan. Chem. **120**, 241 [1922].

<sup>17)</sup> s. bes. die Arbeiten von C. Weygand, a. a. O.

<sup>18)</sup> A. **411**, 161 [1915].

<sup>19)</sup> s. bes. A. **402**, 187 [1914].

<sup>20)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **39**, 443 [1926]; Ann. Chim. Phys. [6] **10**, 295 [1926].

eine Erweiterung oder Verfeinerung der struktur- und stereochemischen Lehre erforderlich ist. Wenn Weygand das Bestehen isomerer Formen von ungleicher Beständigkeit auf die Möglichkeit verschiedenartiger Absättigung der Restvalenz-Beträge im Molekül zurückführt, so wird dieser Gedanke insoweit richtig sein, als sinkende potentielle chemische Energie Hand in Hand mit zunehmender Sättigung geht. Dagegen erscheint es bedenklich, wenn Weygand versucht,

die bestimmte Gruppe  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  für die Erscheinungen verantwortlich

zu machen und daran weitere Spekulationen anschließt. Denn das Benzophenon tritt ja auch in isomeren Formen auf, wenn auch wegen seines einfacheren Baues ihre Zahl nicht so groß ist. Auch legt u. E. Weygand zu viel Wert auf die von ihm konstruierte formale Analogie zwischen Pyrazolen und Enolen von 1,3-Diketonen, denn die ersteren sind bekanntlich ungewöhnlich widerstandsfähige Körper, die Enole dagegen sehr empfindliche. Der Sättigungsgrad in diesen beiden Verbindungs-Typen ist daher ein ganz anderer. Wenn trotzdem verwandte Isomerie-Erscheinungen bei ihnen vorkommen, so deutet dies darauf hin, daß der von Weygand wohl mit Recht vermutete Zusammenhang zwischen diesen Isomerien und dem Feinbau der Moleküle tiefer liegt.

Die fast verwirrende Fülle von Modifikationen bestimmter Verbindungen, über die Weygand in seinen soeben erschienenen Veröffentlichungen berichtet, legt zudem die Frage nahe, wieweit diese Erscheinungen mit den besprochenen Isomerien in der Pyrazol- und Indazol-Reihe wesensverwandt sind. Rein theoretisch könnte man z. B. daran denken, daß es sich in manchen der von Weygand geschilderten Fälle um Mischkristalle und fortschreitende Entmischungs-Vorgänge handelt, doch ließe sich hierüber nur auf Grund eigener Anschauung sicher urteilen. Jedenfalls ist angesichts der struktur- und valenz-theoretischen Bedeutung der sich hier bietenden Fragen sehr zu wünschen, daß es Weygand gelingen möge, bald Klarheit in diese verwickelten Verhältnisse zu bringen.

Nur auf eine Schwierigkeit, die einer alle Fälle umfassenden Erklärung entgegensteht, sei zum Schluß noch kurz hingewiesen. Die oben erwähnte Eigentümlichkeit, daß manche der hier besprochenen Verbindungen trotz starker äußerer Einwirkungen im „labilen“ Zustand verharren, bis sie ihn plötzlich durch nicht nachweisbare Spuren ihrer eigenen oder verwandter stabiler Formen verlieren, findet man, wenn auch in abgeschwächtem Maße, auch bei den 2-Acyl-indazolen, deren Beständigkeit innerhalb weiter Grenzen schwankt. Die freiwillige Umlagerung dieser Substanzen ist als ein einfacher strukturchemischer Prozeß erkannt worden. Diese Möglichkeit besteht auch für die Umwandlung freier Indazole ineinander; sie ist aber ausgeschlossen bei den Methyl-diphenyl-pyrazolen, und ebenso verwirft sie Weygand im allgemeinen für die von ihm entdeckten Isomeren. Es wird eingehendster Untersuchung der einzelnen Fälle bedürfen, um Erscheinungen struktur- und valenz-chemischer Isomerie auseinander zu halten und richtig zu deuten, soweit hier, wie bereits angedeutet wurde, überhaupt bestimmte Grenzen gezogen werden können.

Marburg, Chemisches Institut, und Gießen, Physikalisch-chemisches Institut.