

607. H. v. Pechmann und E. Burkard: Ueber die Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure<sup>1)</sup>.

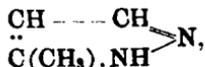
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Maleinsäure und Fumarsäure, so liefern auch Citraconsäure und Mesaconsäure mit Diazomethan structuridentische Additionsproducte. Bei dem unsymmetrischen Bau dieser Säuren ist die Entstehung zweier verschiedener Pyrazolinderivate möglich:

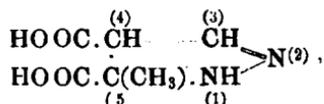


Es hat sich gezeigt, dass, wie bisher in allen ähnlichen Fällen beobachtet wurde, nur ein einziges Product entsteht. Da dieses zu 3(5)-Methylpyrazol,

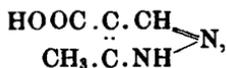


abgebaut werden konnte, so muss das Additionsproduct nach der Formel I zusammengesetzt sein.

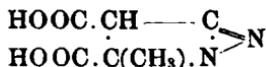
Nicht ohne Interesse war die Frage, wie sich die 5-Methylpyrazolin-4.5-dicarbonensäure,



bei der Oxydation verhalten würde? Offenbar kann, da das Ringkohlenstoffatom 5 tertiär ist, ohne Weiteres die Bildung eines normalen Pyrazolringes nicht stattfinden. Dies wäre nur möglich, wenn — von einer Wanderung der Methylgruppe abgesehen — gleichzeitig die an 5 haftende Carboxylgruppe abgespalten würde, was zu 5-Methylpyrazol-4-carbonsäure,



führen müsste. Durch alleinige Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen — 1 und 3 oder 1 und 4 — würde dagegen ein »Iso«-pyrazolderivat, z. B.



entstehen müssen.

<sup>1)</sup> 20. Mittheilung über Diazomethan.

Der Versuch hat gezeigt, dass der erstere Fall eintritt und das Anlagerungsproduct durch Oxydation in eine Monocarbonsäure verwandelt wird, welche 3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure sein muss, weil sie unter Kohlendioxydverlust 3(5)-Methylpyrazol liefert.

Man kann daraus den Schluss ziehen, dass eine besondere Neigung zur Bildung von freien Fünfringen mit Diagonalbindung nicht vorhanden ist.

*3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure.*

Diese Verbindung kann unter den nämlichen Bedingungen sowohl aus Citraconsäure als aus Mesaconsäure dargestellt werden.

Eine ätherische Lösung von 9.3 g Citraconsäureester wurde in eine Diazolösung aus 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Da das Reactionsproduct keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde die ätherische Lösung sogleich mit 8 g Brom oxydirt und nach Entfernung des Lösungsmittels mit kochender, concentrirter Salzsäure verseift. Nach dem Einengen auf dem Wasserbad hinterblieben Krystalle, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Weisse, sternförmig gruppirte Prismen, Schmp. 228° unter Zersetzung.

$C_5H_6O_2N_2$ . Ber. C 47.6, H 4.8, N 22.1.

Gef. • 47.5, » 5.2, » 22.3.

Bei langsamer Destillation zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und 3(5)-Methylpyrazol, welches, soweit ermittelt werden konnte, die von L. KAORR<sup>1)</sup> für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften besass und namentlich durch das charakteristische Nitroderivat vom Schmp. 134° identificirt wurde.

608. C. Haeussermann und Alb. Sigel: Zur Kenntniss der Ueberchlorsäure.

(Eingegangen am 15. December.)

Vor einer Reihe von Jahren hat G. Fraude in diesen Berichten<sup>2)</sup> eine Abhandlung unter dem Titel: Ueberchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloide, veröffentlicht, in welcher er u. a. mittheilt, dass das in der Rinde von Quebracho Colorado enthaltene Aspodospermin

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 229.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12 (1879), 1558.