bonat im Ueberschusse hinzu und kocht auf; dann säuert man mit Schwefelsäure (1:1) an und destillirt die Methacrylsäure über. Das Destillat wird mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzt, dann wird filtrirt und das stark eingedampfte Filtrat, das nun das Calciumsalz der Säure enthält, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Eindunsten hinterlässt dieser die Methacrylsäure, die schliesslich im Vacuum abdestillirt wird; unter einem Drucke von 14 mm geht bei 72° reine Methacrylsäure über. Die Methacrylsäure muss möglichst rasch weiter verarbeitet werden, da sie sich leicht polymerisirt und diese polymere Säure nicht mehr depolymerisirt wird.

Die polymerisirte Methacrylsäure reagirt selbst bei einer Temperatur von 170° nicht mehr mit Phosphorpentachlorid, während die monomere Säure mit demselben schon in der Kälte leicht in Reaction tritt.

245. Ludwig Knorr: Ueber intramolekulare Methylwanderungen bei Pyrazolderivaten mit gem-Dimethylgruppen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.] (Eingegangen am 11. April 1903.)

In den letzten Jahren sind mehrfach intramolekulare Verschiebungen von Methylresten bei cyclischen Verbindungen mit gem-Dimethylgruppen beobachtet worden.

Bei diesen interessanten Umlagerungen gehen aus der gem-Dimethylgruppe zwei getrennte, in Orthostellung befindliche Methyle hervor.

Derartige Methylwanderungen sind von K. Brunner¹) bei Indolderivaten, von A. v. Baeyer²) und V. Villiger bei Bromirung des Isogeraniolens und Jonens und von L. Wolff³) bei hydrirten Pyridin- und Benzol-Derivaten festgestellt worden.

Auch Pyrazolderivate mit gem-Dimethylgruppen zeigen diese Neigung zur intramolekularen Verschiebung einer Methylgruppe, wie aus den folgenden beiden Beispielen ersichtlich ist.

I.

Das 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxypyrazolin (II), das aus dem 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon (I) durch Reduction mit Natrium und Alkohol leicht erhalten werden kann⁴), verwandelt

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 276; 21, 156.

²) Diese Berichte 32, 2429 [1899]. ³) Ann. d. Chem. 322, 351.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 101 [1894].

sich, wie ich mit Hrn. Jochheim¹) feststellen konnte, bei der Behandlung mit Mineralsäuren in das 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazol (III).

Diese Reaction ist der von Brunner beschriebenen Umwandlung des Pr-1-Phenyl-3-dimethylindolinols-(2) in Pr-1-Phenyl-2.3-dimethylindol vollkommen analog.

Brunner erklärt diese Umwandlung durch folgendes Schema²):

Meines Erachtens erklärt sich diese Umwandlung, ebenso wie die von uns in der Pyrazolreihe beobachtete, am einfachsten durch die Annahme, dass die CH(OH)-Gruppe Wasser abspaltet und in die dadurch entstehende Lücke ein Methyl aus der gem-Dimethylgruppe einwandert:

$$\begin{array}{c}
.C < \stackrel{H}{\underset{C \leftarrow CH_3}{}} \xrightarrow{-H_3 \circ} \begin{pmatrix} .C < & .C.CH_3 \\ \downarrow & .C.CH_3 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{array}{c} .C.CH_3 \\ \parallel & .C.CH_3 \end{pmatrix}$$

Es ist unwahrscheinlich, dass, wie Brunner annimmt, der Stickstoff bei derartigen Umlagerungen eine Rolle spielt, weil ganz analoge Methylwanderungen auch bei stickstofffreien Verbindungen beobachtet worden sind. Das einfachste Beispiel dieser Art ist bekanntlich die Bildung des Pinakolins aus Pinakon:

$$CH_3 > C - C < CH_3 - H^2 O + CH^3 CH^3 CH^3 CH^3 CH^3$$

¹⁾ Vergl. Discertation Jochheim, Jena 1896, und die folgende Mittheilung.

Monatsh. für Chem. 21, 179.

II.

Einen zweiten Fall von intramolekularer Methylwanderung konnte ich mit Hrn. Oettinger 1) beim Studium des 3.4.4.5-Tetramethylpyrazols (I) beobachten. Dieses lässt sich durch das Jodmethylat hindurch leicht in das isomere 1.3.4.5-Tetramethylpyrazol (II) überführen:

Auch bei dieser Umlagerung wandert ein Methyl aus der gem-Dimethylgruppe aus.

Während aber bei der unter I beschriebenen und ebenso bei den oben citirten Umwandlungen das Methyl nach der Orthostellung verschoben wird und gleichzeitig hydrirte Kerne in echt aromatische übergehen, wandert hier das Methyl von der Stelle 4 nach der Stelle 1, ohne dass eine Aenderung im Sättigungsgrade des Systems eintritt.

Die Vermittelung dieser Methylwanderung durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Jodmethyl erinnert an die früher von mir beschriebenen Umwandlungen der 5-Alkyloxypyrazole in Antipyrine²) und der γ - und α -Alkyloxychinoline in die entsprechenden N-Alkylchinolone³), bei denen eine Verschiebung des Alkyls vom Sauerstoff nach dem Stickstoff durch Vermittelung von Jodmethylaten stattfindet.

Nähere Angaben über das Phenyltrimethyloxypyrazolin und seine Umwandlung in Phenyltrimethylpyrazol finden sich in der folgenden Mittheilung.

Die ausführliche Beschreibung der Umwandlung des symmetrischen Tetramethylpyrazols in die isomere unsymmetrische Base werde ich im Zusammenhange mit anderen Arbeiten über Pyrazolderivate an anderem Orte folgen lassen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 274 und B. Oettinger's Dissertation, Jena 1894.

²) Ann. d. Chem. 293, 1 [1896].

³⁾ Diese Berichte 30, 922, 929 [1897].