

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. Brunner<sup>1)</sup> bei Indolderivaten, von A. v. Baeyer<sup>2)</sup> und V. Villiger bei Bromirung des Isogeraniolens und Jonens und von L. Wolff<sup>3)</sup> 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 kann<sup>4)</sup>, verwandelt

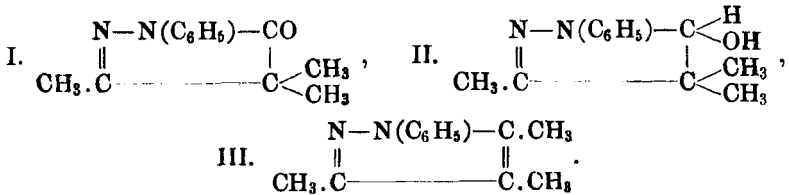
<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 17, 276; 21, 156.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2429 [1899].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 322, 351.

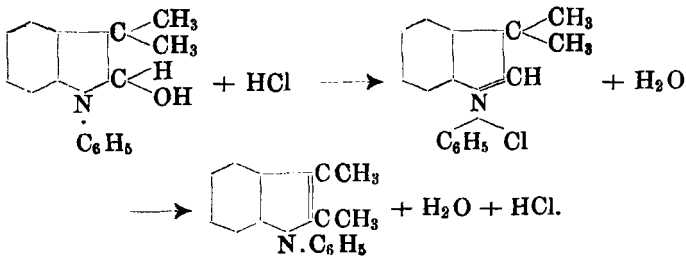
<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 101 [1894].

sich, wie ich mit Hrn. Jochheim<sup>1)</sup> feststellen konnte, bei der Behandlung mit Mineralsäuren in das 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazol (III).

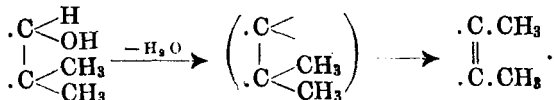


Diese Reaction ist der von Brunner beschriebenen Umwandlung des *Pr*-1-Phenyl-3-dimethylindolinols-(2) in *Pr*-1-Phenyl-2.3-dimethylindol vollkommen analog.

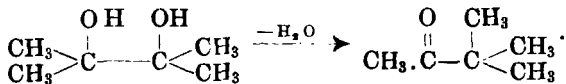
Brunner erklärt diese Umwandlung durch folgendes Schema<sup>2)</sup>:



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:



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:



<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation Jochheim, Jena 1896, und die folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 21, 179.

