

Das hellgelbe Pikrat, in der wiederholt beschriebenen Weise bereitet, schmilzt bei 152°.

0.2067 g Sbst.: 31.8 ccm N (16°, 745 mm).

$C_4H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 17.70. Gef. N 17.60.

### 516. Ludwig Knorr und Paul Rabe: Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Acetylaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingeg. am 1. October 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 14. October von Hrn. O. Diels).

Vor einiger Zeit wurde in diesen Berichten eine Methode mitgetheilt<sup>1)</sup>, nach welcher Diacetbernsteinsäureester äusserst glatt in Acetylaceton übergeführt werden kann. Das Verhalten dieses nunmehr so leicht zugänglichen  $\gamma$ -Diketons wird im hiesigen Laboratorium nach verschiedenen Richtungen eingehend untersucht<sup>2)</sup>. Im Folgenden wollen wir in Kürze über die Einwirkung von Formaldehyd auf Acetylaceton berichten.

Eine wässrige Lösung gleicher Moleküle Acetylaceton und Formaldehyd erwärmt sich auf Zusatz von Natronlauge sehr rasch. Man trägt durch Kühlung dafür Sorge, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches sich zwischen 25° und 30° hält. Bei Anwendung von 114 g Acetylaceton ist die Umsetzung nach Verlauf einer Viertelstunde bereits beendet. Man leitet nunmehr, um die Natronlauge abzustumpfen, in die Lösung Kohlensäure ein, setzt überschüssige concentrirte Sodaauslösung hinzu und sammelt das ausgeschiedene Oel durch Extraction mit Aether. Die bei 150—225° übergehenden Antheile dieses Oeles enthalten, neben unverändertem Acetylaceton, eine Verbindung  $C_8H_{10}O_2$ , welche sich im Gegensatz zum Acetylaceton schwer in Wasser löst und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Man unterwirft deshalb die Fraction 150—225° einer zweimaligen Wasserdampfdistillation, nimmt dann das Oel in Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mehrmals mit wenig Wasser durch und destillirt schliesslich die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung. Man erhält so eine schwach gelblich geärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruche, welche schwerer als Wasser ist und unter 745 mm Druck constant zwischen 200—201° (F. g. i. D.) siedet. Die Ausbeute betrug 16 g aus 114 g Acetylaceton.

<sup>1)</sup> L. Knorr, diese Berichte 33, 1219 [1900].

<sup>2)</sup> So z. B. hat Th. Gray aus Acetylaceton und Oxalester den Acetylaceton-di-oxalester erhalten, diese Berichte 33, 1220 [1900].

0.1765 g Sbst.: 0.4519 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 g H<sub>2</sub>O. — 0.1787 g Sbst.: 0.4556 g CO<sub>2</sub>, 0.1157 g H<sub>2</sub>O.

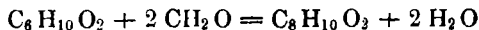
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.57, H 7.25.  
Gef. » 69.83, 69.53, » 7.32, 7.19.

Nach einiger Zeit schieden sich bei Zimmertemperatur (20—25°) aus dem Oele vom Sdp. 200—201° derbe, prismatische Krystalle ab. Dieselben wurden von dem nicht erstarrten Oele befreit und aus wenig Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 32°.

0.2050 g Sbst.: 0.5224 g CO<sub>2</sub>, 0.1320 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.57, H 7.25.  
Gef. » 69.50, » 7.16.

Das von den Krystallen abgegoßene Oel erstarrte in einer Kältemischung ebenfalls, bei Zimmertemperatur trat aber wieder vollständige Verflüssigung ein.

Nach den Ergebnissen der Analyse haben sich demnach 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Acetonylacetone im Sinne der Gleichung:



umgesetzt. Die nähere Untersuchung muss lehren, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch isomerer Substanzen entstanden ist.

Bis jetzt wurde festgestellt, dass das direct gewonnene Oel eine Auflösung von Brom in Chloroform momentan entfärbt und von einer mit Soda versetzten Kaliumpermanganatlösung viel rascher angegriffen wird als Acetonylacetone. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 140—150° wurde nach der Gleichung:



ein zähflüssiges Oel erhalten, welches unter 30 mm Druck grösstentheils bei 220—225° (F. g. i. D.) überging. Das Destillat lieferte in Schwefelsäure (1 : 6) auf Zusatz von Kaliumbichromat eine rothe Färbung. Es scheint also ein Pyrazolin vorzuliegen<sup>1)</sup>.

0.2261 g Sbst.: 24.9 ccm N (22°, 756 mm).  
C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 12.28. Gef. N 12.41.

Das Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Acetonylacetone wird fortgesetzt. Auch sollen andere Aldehyde in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

<sup>1)</sup> L. Knorr, diese Berichte 18, 2259 [1885]; 26, 101 [1893].