

501. Franz Kunckell: Ueber die Einwirkung von Acetyl-
bromid auf Benzylcyanid.

[Im Verein mit Hrn. cand. F. Flos.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Vor ungefähr einem Jahre berichtete ich an dieser Stelle¹⁾ über den *p*-Chloracetylphenoxyessigsäureäthylester und den *p*-Chloracetylphenylessigsäureäthylester. Wie schon damals bemerkt, habe ich auch die Einwirkung von Acetyl- resp. Benzoyl-Chlorid auf Phenylessigsäure, einige Derivate und Homologe derselben studirt. In kurzer Zeit werde ich über die erhaltenen Substanzen berichten. Jetzt untersuche ich die Einwirkung von Säure-Chloriden und -Bromiden auf aromatische Nitrile. Acetylbromid wirkt nach folgender Beschreibung leicht auf Benzylcyanid ein unter Bildung zweier Körper.

Zu einem Gemisch von 16 g Benzylcyanid, 25 g Acetylbromid und 50 g Schwefelkohlenstoff wurden, in Portionen von je 5 g, 42 g gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Sofort trat die Reaction ein. Die zuerst hellgelbe Flüssigkeit nahm eine dunkelrothe Farbe an und trennte sich schliesslich in zwei Schichten. Die untere Schicht bildete eine dunkelrothe, dickflüssige Masse, während der obere Theil fast ausschliesslich aus Schwefelkohlenstoff bestand. Nach Beendigung der freiwilligen Reaction wurde die Masse noch ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die untere Schicht wurde hierbei noch etwas dunkler. Nach dem Erkalten wurde der Schwefelkohlenstoff abgossen und die zähflüssige Reaktionsmasse in mit Salzsäure versetztes Eiswasser eingetragen. Alsdann wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das gelbbraune Oel im Vacuum destillirt. Anfangs ging nicht in Reaction getretenes Benzylcyanid über, und bei 180—200° (18 mm Druck) destillirte eine gelbe Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit theilweise erstarrte. Auch selbst nach dreitägigem Stehen war das ganze Destillat noch nicht fest geworden. Nach dem Kühlen mit Eis wurde die breiige Masse auf Thonteller gestrichen. Ein Theil ging ölig in den Teller, während der grössere Theil in kleinen, weissen Krystallen zurückblieb. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber schwer in Ligroin. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin krystallisiren weisse Nadeln, die bei 83—84° schmelzen.

Das so erhaltene *p*-Acetyl-benzylcyanid (p CH₃.CO.C₆H₄.CH₂.CN) siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 333—334° (i. D.). Die Constitution wurde durch Oxydation mit Permanganat in schwach schwefelsaurer Lösung bewiesen.

0.2009 g Sbst.: 0.5580 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 15.1 ccm N (16°, 758 mm). — 0.2110 g Sbst.: 16.1 ccm N (16°, 762 mm).

¹⁾ Diese Berichte 38, 2609 [1905].

$C_{10}H_9ON$. C 75.5, H 5.7, N 8.8,
» 75.7, 75.6, » 5.3, 5.4, » 8.8, 8.9.

Erwärmt man das *p*-Acetylbenzylcyanid kurze Zeit mit Phenylhydrazin und giesst dann die braungelbe Lösung in Essigsäure so scheidet sich bald das Hydrazon fest ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt das Hydrazon bei 112—114°.

0.075 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{16}H_{15}N_3$. Ber. N 16.9. Gef. N 17.0.

Das Oxim des *p*-Acetylbenzylcyanids krystallisirt aus Benzol in durchsichtigen, kleinen Würfeln, die bei 123° schmelzen.

0.1252 g Sbst.: 17.8 ccm N (25°, 766 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.0.

Wie oben angegeben, waren bei der Einwirkung von Acetyl-bromid auf Benzylcyanid zwei Producte entstanden, ein festes und ein öliges. Durch Extrahiren der Thonteller, auf die die Reactionsmasse gestrichen war, mit Benzol am Rückflusskühler gelangte ich leicht zu dem *m*-Acetylbenzylcyanid (*m*-CH₃.CO.C₆H₄.CH₂.CN).

Nach dem Trocknen der Benzollösung mit Chlorcalcium wurde das Lösungsmittel abdestillirt, und zwischen 327—331° (i. D.) ging die *m*-Verbindung als gelbes Oel über. Spec. Gewicht 1.109 bei 23°.

Zum Nachweis der Stellung der Acetylgruppe oxydirte ich mit Permanganatlösung, die mit Schwefelsäure versetzt war, und erhielt hier Isophthalsäure.

0.4935 g Sbst.: 41.0 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{10}H_9ON$. Ber. N 8.8. Gef. N 9.1.

Auch bei Anwendung von Chloracetylchlorid zu dieser Reaction bilden sich zwei Substanzen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, den 13. August 1906.

502. **K. A. Hofmann und H. Arnoldi: Diazoniumperchlorate.**
[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. August 1906.)

Im Verlaufe einer Untersuchung, über die wir später berichten wollen, bot für uns die Darstellung schwer löslicher Diazoniumsalze specielles Interesse.

Die Pikrate und Chloroplatinate waren für unsere Zwecke ungeeignet, weshalb wir im Hinblick auf die Analogie der Diazoniumsalze mit den Kaliumsalzen¹⁾ die Ueberchlorsäure als Fällungsmittel ver-

¹⁾ Hantzsch und Davidson, diese Berichte 31, 1612 [1898]