

$C_{10}H_9ON$. 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]

wendeten. Die so erhaltenen Perchlorate von Diazobenzol, -Toluol und -Naphtalin sind so leicht gut krystallisirt zu erhalten und zeichnen sich durch ihre geringe Löslichkeit so vortheilhaft vor den anderen Diazoniumsalzen aus, dass ihre Kenntniss allgemeineres Interesse zu bieten vermag.

Diazotirt man z. B. eine Lösung von 2 g Anilin in 200 ccm Wasser bei Anwesenheit von 6 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm käuflicher Ueberchlorsäure durch Zusatz von 1.5 g Natriumnitrit unter Eiskühlung, so scheiden sich alsbald farblose Krystallnadeln in Menge ab, die nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether reines Benzoldiazonium-perchlorat sind. Die Auslöschungsschiefe dieser stark doppelbrechenden Nadeln beträgt 31.5° . Die Löslichkeit in reinem Wasser von 0° wurde gleich 1 auf 70 gefunden. Wenn aber noch freie Ueberchlorsäure zugegen ist, so sinkt die Löslichkeit um beinahe 50 pCt. herab.

Wie zu erwarten, ist das getrocknete Diazoniumperchlorat eine gefährliche Substanz, die bei leichtem Stoss, sogar schon beim Auffallen auf Holz, furchtbar heftig explodirt. Die Wirkung auf eine feste Unterlage übertrifft die des Diazoniumnitrates bedeutend, und die Eigenthümlichkeit brisanter Explosivstoffe, relativ wenig in die Ferne zu wirken, tritt bei dem Perchlorat sehr charakteristisch hervor. Die Explosion einiger Centigramme schlägt tiefe Löcher in hartes Holz, ohne auf 2 dm Entfernung dünne Glasgefässe u. dergl. zu beschädigen. Bei der Analyse mussten wir uns mit der Ermittlung des Stickstoff- und des Chlor-Gehaltes begnügen, da eine Verbrennung unmöglich erschien.

Zur Stickstoffbestimmung erwärmten wir die Substanz mit 3-procentiger Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre und maassen das entwickelte Gas. Die Chlorbestimmung geschah durch Eindampfen mit Sodalösung im Platintiegel, Glühen und schliessliches Fällen mit Silbersalz.

0.2165 g Sbst.: 28.2 ccm N (18° , 717 mm). — 0.2610 g Sbst.: 34.0 ccm N (16.5° , 714 mm). — 0.0925 g Sbst.: 0.0642 g AgCl. — 0.2710 g Sbst.: 0.1892 g AgCl.

$C_6H_5N_2ClO_4$. Ber. N 13.70, Cl 17.30.
Gef. » 14.18, 14.20, » 17.16, 17.26.

Nach längerem Digeriren von reinem Salz mit Wasser von 0° wurden in 20 ccm des Filtrates durch Abdampfen mit Soda, Glühen und Wägen des Chlorsilbers 0.1964 g AgCl und 0.2020 g AgCl gefunden, woraus sich ergibt, dass 1 Theil Perchlorat 71.4 resp. 69.5 Theile Wasser von 0° zur Lösung erfordert.

Noch schwerer löslich ist das Perchlorat des *o*-Diazotoluols, das man aus *o*-Toluidin nach der obenstehenden Vorschrift gewinnen

kann. Selbst bei einer Verdünnung von 1 g *o*-Toluidin auf 300 ccm Wasser scheiden sich noch die farblosen Krystallnadeln zur Hälfte der theoretischen Ausbeute ab, wenn Ueberchlorsäure in deutlichem Ueberschuss (20 ccm der käuflichen Lösung) vorhanden ist.

Sättigt man reines Wasser von 0° mit dem krystallisirten Perchlorat, so erhält man aus 20 ccm des Filtrates schliesslich 0.1080 g Chlorsilber, was einer Löslichkeit von 1 Theil Substanz in 122 Theilen Wasser von 0° entspricht. Zu bemerken ist, dass dieses Perchlorat schon in ätherfeuchtem Zustande bei leisem Druck mit einem Porzellanspatel äusserst heftig explodirt.

Leichter löslich ist das Derivat des *p*-Toluidins. Zur Darstellung wurden 2 g *p*-Toluidin unter Zusatz von etwas Salzsäure in 100 ccm Wasser gelöst, dann mit 10 ccm der käuflichen Ueberchlorsäure versetzt und durch 1.5 g Natriumnitrit bei 0° diazotirt. Alsbald schieden sich schön glänzende, farblose Krystallfitter ab, die unter dem Mikroskop als rechteckige, dünne Tafeln erschienen von starker Doppelbrechung und sehr lebhaften Polarisationsfarben. Von dem reinen Salz nahmen 20 ccm Wasser bei 0° die 0.1972 und 0.2070 g Chlorsilber entsprechende Menge, also 66.6 resp. 63.5 Theile, Diazoniumperchlorat auf.

Hinsichtlich der Explosivität tritt das Diazoniumperchlorat des *p*-Toluidins etwas hinter dem des *o*-Toluidins und des Anilins zurück.

α - und β -Naphtylamin lieferten bei einer Verdünnung von 2 g auf 30 ccm Ueberchlorsäure und 200 ccm Wasser nach dem Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit sehr kleine, doppelbrechende Kryställchen, die im trocknen Zustande heftig explodirten und sich durch die bekannten Kuppelungsreactionen als normale Diazoniumsalze charakterisiren liessen.

Andere Arylamine haben wir nicht berücksichtigt, da schon aus dem vorliegenden Material die Analogie der Diazoniumgruppe mit Kalium und Ammonium hinsichtlich der Schwerlöslichkeit der Perchlorate zur Genüge folgt und da wir die vor Jahren auf diesem Gebiete begonnenen Untersuchungen von Prof. Dr. Vorländer, mit dessen gütigem Einverständnis wir diese Mittheilung bringen, nicht beeinträchtigen wollen.
