universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Organische Synthesen

Asmus, Richard

Braunschweig, 1937

Ergänzungen während des Druckes

urn:nbn:at:at-ubi:2-5815

Ergänzungen während des Druckes

Zu Benzylcyanid S. 100. Das einmal destillierte Produkt [vgl. S. 101[2])] zeigt infolge Anwesenheit von Benzylisonitril sehr unangenehmen Geruch. Zur weiteren Reinigung wird es mit dem gleichen Volumen 60° warmer, 50%iger Schwefelsäure (durch Zugabe von 275 ccm konz. Schwefelsäure zu 500 ccm Wasser hergestellt) etwa 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Nach Abtrennen der Säure wird mit dem gleichen Volumen gesättigter Bicarbonatlösung und dann mit halbgesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Destillieren unter vermindertem Druck wird das Benzylcyanid als wasserklare Flüssigkeit erhalten. Die Aufarbeitung ist ohne wesentliche Verminderung der angegebenen Ausbeuten durchführbar. Das Produkt bleibt auch nach monatelangem Stehen wasserhell.

John R. Johnson. Privatmitteilung.

Zu Benzoylameisensäureäthylester S. 235. Auch kristallisierte Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure) kann leicht durch eine geringe Abänderung der angegebenen Vorschrift gewonnen werden. Zu diesem Zwecke werden die nach Absaugen von Braunstein und Waschen erhaltenen Filtrate [s. S. 236[1])] auf 2500—3000 ccm eingedampft und mit kalter, verdünnter Schwefelsäure [durch Zugabe von 100 ccm (190 g) konz. Schwefelsäure ($D = 1{,}84$) zu 100 ccm Wasser erhalten] vorsichtig angesäuert. Hierbei darf nur Benzoesäure gefällt werden, die nach dem Abscheiden abgesaugt wird (25—30 g). Das mit 75 g NaOH alkalisch gemachte Filtrat engt man auf 800—1000 ccm ein, säuert mit 280—300 ccm konz. Schwefelsäure an und äthert aus (wie in Abschnitt 3, S. 236 angegeben). Nach Abdestillieren des Äthers wird die rohe, noch flüssige Säure im Claisenkolben mit 70—90 ccm Toluol versetzt, worauf Wasser und Toluol unter etwas vermindertem Druck abdestilliert werden. Die nunmehr trockene Säure löst sich jetzt im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und wird beim Abkühlen in Eis-Kochsalz unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit kristallisiert erhalten. Ausbeute: 190—250 g entsprechend 50—67% der Theorie; Fp. = 58—61°.

Angegeben von Charles D. Hurd und R. W. Mc Namee.

Überprüft von Reynold C. Fuson und W. E. Ross.

Zu Glutaminsäure S. 282. Als Glutenmehl ist in Deutschland eine etwa 86%ige Ware unter der Bezeichnung „Aleuronat" im Handel. (Bezugsquelle: Simons Chemische Fabrik, Berlin C 2.) Dieses Produkt weist folgende Werte auf: Wasser: 10,16%, Stickstoffsubstanz: 86,35%, Fett: 2,29%, Rohfaser: 0,33%, Asche: 0,99%, oder in der Trockensubstanz: 15,44% N bzw. 96,13% Stickstoffsubstanz.

Zu Pentamethylenbromid S. 428. Die Abtrennung des Benzonitrils vom Pentamethylenbromid gelingt gleichfalls nach der von J. v. Braun und Steindorff [B. **38**, 2338 (1905)] angegebenen Aufarbeitungsmethode. Bei der Nachprüfung konnte ohne besondere weitere Reinigung in Übereinstimmung mit den Angaben von Müller [B. **68**, 1013 (1935)] reines 1, 5-Dibrom-n-pentan erhalten werden, das in Äther glatt mit Mg reagierte. Man verfährt nach Absatz 1, S. 428, läßt aber das Destillat langsam unter Rühren und Kühlen in 90—100 ccm Wasser eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 8—10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei man durch gelegentliche Zugabe von 3—4 ccm Alkohol der Verharzung entgegenwirkt. Dann wird entsprechend Absatz 2, S. 428 mit Dampf destilliert, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Bezüglich der Konstanten vgl. Müller, l. c.

Zu Phenyläthylen S. 439. Styrol läßt sich durch Kochen von α-Chloräthylbenzol mit Chinolin in geringem Überschuß in 75—80%iger Ausbeute erhalten; eine 75%ige Ausbeute wird auch durch Erhitzen von α-Phenyläthylalkohol mit 3—5% Kaliumbisulfat erhalten.

Zalkind, Berkovich und Amusin, Plasticheskie Massui 1934, Nr. 1, S. 14 [C. A. **28**, 5810 (1934)].

In 93%iger Ausbeute kann Styrol durch Erhitzen von α-Phenyläthylalkohol mit 5% Natrium- oder Kaliumbisulfit gewonnen werden.

Gauthier und Gauthier, Bull. soc. chim. [4] **53**, 323 (1933).

Zu Platinkatalysator für Reduktionen S. 463. Skita und Keil [B. **65**, 424 (1932)] berichten über die Darstellung eines kolloidalen Platin- oder Palladiumkatalysators in wasserfreiem alkalischem Medium. Der Katalysator ist in vielen Fällen für die Reduktion von Nitrilen, Oximen und Nitrostyrolen zu reinen primären Aminen gut brauchbar.

Zu Chinolin S. 478. Von Kirkhgof und Zasosov [Khim. Farm. Prom. 1934, Nr. 1, 40 [C. A. **28**, 5434 (1934); vgl. auch C. 1934, II, 3508] wird angegeben, daß man die Skraupsche Synthese bequem mit rauchender Schwefelsäure und Kupfersulfat als Katalysator bei 135—154° ausführen kann.