

Über die Darstellung von Diazetyldioxim.

Von

Heinrich Biltz.

Diazetyldioxim¹⁾ — oder wie in der analytischen Chemie vielfach, aber weniger gut, gesagt wird »Dimethylglyoxim« — wird in neuerer Zeit mit bestem Erfolge²⁾ zur qualitativen und quantitativen Abscheidung von Nickel benutzt. Für seine allgemeine Einführung ist der hohe Preis hindernd: 10 g kosten nach der Preisliste von C. A. F. Kahlbaum (Nov. 1908) 4,50 M., nach der von Th. Schuchardt 3,30 M. Da diese Verbindung im Unterrichtslaboratorium bequem als Praktikantenpräparat hergestellt werden kann, sei im folgenden eine im wesentlichen zwar nicht neue aber zuverlässige Vorschrift zu ihrer Darstellung gegeben, die vom billigen Methyläthylketon ausgeht, und dieses nach Claisen mit salpetriger Säure zum Diazetylmonoxim kondensieren lässt; Diazetylmonoxim gibt mit Hydroxylamin glatt das gewünschte Dioxim. Tschugaeff empfahl, das Diazetylmonoxim nach V. Meyer und H. Züblin aus Methylazetessigester darzustellen, der erheblich weniger wohlfeil ist.

In ein Gemisch von 50 g Methyläthylketon und 100 g Äther wird unter guter Kühlung mit Eis Salzsäuregas geleitet, und gleichzeitig 82 g Amylnitrit aus einem Tropftrichter zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird verlangsamt, falls die an der Einlaufstelle sich zunächst bildende Braunfärbung nicht sogleich verschwindet. Nach einigen Stunden werden 150 *ccm* Eiswasser und 50 *ccm* einer 33-prozentigen Natronlauge zugegeben, und die Mischung tüchtig durchgeschüttelt; man lässt absetzen, alsdann die untere, wässrige Schicht abfließen und schüttelt die ätherische Lösung noch einige Male mit je 30 *ccm* verdünnter Natronlauge aus. Die wässrigen, stark alkalischen Auszüge werden vereint, zur Entfernung von etwa mitgerissenem Amylalkohol einmal mit etwas Äther ausgeschüttelt und zur Entfernung gelösten Äthers auf dem

¹⁾ L. Tschugaeff. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 2520 (1905). Gleichzeitig ist die Reaktion im hiesigen chemischen Laboratorium von L. Claisen und R. Schulze gefunden worden; vergl. des letzteren Dissertation Kiel 1906, S. 104. Dieser Dissertation ist die obige Vorschrift zum grossen Teile entnommen.

Nach Einsendung des Manuskripts obiger Vorschrift an die Redaktion wurde die im wesentlichen gleiche Bereitungsweise von Diazetyldioxim von A. Gandarin, Journ. f. prakt. Chemie [2], **77**, 414 (1908) bekannt.

²⁾ O. Brunck. Zeitschrift f. angew. Chemie **20**, 834, 1844 (1907); Stahl und Eisen 1908, No. 10; diese Zeitschrift **47**, 163.

Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert und mit einer Lösung von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in etwa 75 ccm Wasser versetzt. Bald beginnt Kristallabscheidung. Am nächsten Tage wird die ausgeschiedene Kristallmasse abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Sie lässt sich leicht durch Umkristallisieren aus Wasser (65—70 g für 1 g Diazetyldioxim), eventuell unter Mithilfe von Tierkohle, vollkommen reinigen; doch ist zu beachten, dass Tierkohle stets mit durch's Filter geht, also zu ihrer völligen Entfernung ein mehrfaches Filtrieren oder ein nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser erforderlich ist. Für quantitative Nickelbestimmungen ist natürlich ein Präparat erforderlich, das sich ohne jeden Rückstand in Wasser löst. Getrocknet wird im Wasserdampftrockenschranke. Die Ausbeute beträgt etwa 45—50 g.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

Zum Nachweis von Methylpentosen und Pentosen.

Von

L. Rosenthaler.

I. Nachweis von Methylpentosen neben Pentosen.

Wenn wir auch eine Anzahl von Reaktionen kennen, die uns gestatten, Pentosen und Methylpentosen nachzuweisen, so fehlt es doch noch an solchen Methoden, die den leichten und sicheren Nachweis von Methylpentosen bei gleichzeitiger Gegenwart von Pentosen ermöglichen.

Zum allgemeinen Nachweis von Methylpentosen neben Pentosen war man bisher darauf angewiesen, die Methylpentosen durch Erhitzen mit Salzsäure in Methylfurfurol überzuführen und dieses neben dem aus den Pentosen entstandenen Furfurol im Destillat zu identifizieren. Dazu standen mehrere Wege offen:

1. Die Reaktion von Maquenne-Tollens¹⁾: Grünfärbung, wenn Methylfurfurol mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt wird. Die Flüssigkeit zeigt, spektroskopisch untersucht, einen dunklen Streifen zwischen Grün und Blau.

2. Die Salzsäure-Spektral-Reaktion von Widtsoe und Tollens²⁾. Das mit konzentrierter Salzsäure erwärmte Destillat zeigt denselben

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 145 (1900).

²⁾ Ebenda S. 146.