

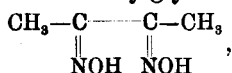
Über die Darstellung von Dimethylglyoxim;

von

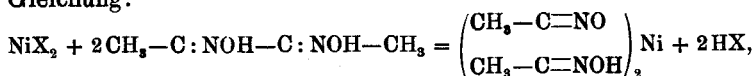
A. Gandarin.

(Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.)

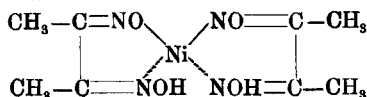
Bekanntlich ist das Dimethylglyoxim:



das empfindlichste der zur Zeit bekannten Reagenzien¹⁾ auf Nickel. Mit Nickelsalzen (namentlich in ammoniakalischer Lösung) zusammengebracht, reagiert es nach der folgenden Gleichung:



unter Bildung des hochroten und fast vollständig unlöslichen Nickeldimethylglyoxims, welchem nach den Untersuchungen von L. Tschugaeff²⁾ höchstwahrscheinlich die folgende Konstitution zukommt:



Die Empfindlichkeit der Dimethylglyoximreaktion ist sehr groß; es lassen sich damit noch 0,0025 mg Nickel (in 5 ccm einer $1/2000000$ Ni-haltenden Lösung) bequem nachweisen. Auch gibt noch 0,1 mg Nickel in Gegenwart der 5000fachen Menge Kobalt deutliche Farbenreaktion.³⁾ Das Dimethylglyoxim hat für die analytische Praxis noch ganz besonders an Interesse gewonnen, nachdem Kraut⁴⁾ gezeigt hat, daß man mit Hilfe dieses Reagens (unter Verwendung von Schwefelammonium)

¹⁾ L. Tschugaeff, Ber. 38, 2520. Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 63; Compt. rend. 145, 679 (1907).

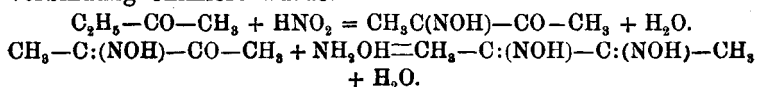
²⁾ A. a. O. Vgl. auch Z. f. anorg. Ch. 46, 144 (1905).

³⁾ Die Gegenwart von vielen anderen Metallen, z. B. von Mg, Zn, Cd usw., übt auf die Reaktion ebenfalls keinen störenden Einfluß aus. Compt. rend. 145, 681.

⁴⁾ Z. f. angew. Chem. 19, 793 (1906).

auch Co in Gegenwart von Ni nachweisen kann, und vor allem, nachdem Brunk¹⁾ auf das Verhalten dieser Substanz gegenüber Nickelsalzen eine recht genaue Methode zur quantitativen Nickelbestimmung gründete. Leider stand aber noch vor kurzem der allgemeineren Verwendung des Dimethylglyoxims zu analytischen Zwecken sein unverhältnismäßig hoher Preis entgegen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. L. Tschugaeff habe ich nun einige Versuche angestellt, um ein bequemerer und billigeres Verfahren zur Herstellung der in Frage stehenden Substanz aufzufinden.

Als Ausgangsmaterial wurde das zur Zeit sehr leicht zugängliche Methyläthylketon²⁾ benutzt, welches zunächst mit Amylnitrit und HCl nitrosiert, worauf dann die Isonitrosoverbindung oximiert wurde:



Das Nitrosieren wurde nach dem von O. Diels³⁾ ausgearbeiteten Verfahren ausgeführt.

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 850 ccm Methyläthylketon und 30 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,19) wurden allmählich 1000 ccm Amylnitrit unter lebhaftem Turbinieren hinzugefügt.

Zweckmäßig läßt man das Amylnitrit zu dem in einer weithalsigen Flasche enthaltenen Reaktionsgemisch in dünnem Strahle mittels eines Tropftrichters während 1½ Stunden fließen⁴⁾, und sorgt durch gehörige Kühlung mit Eiswasser dafür, daß sich die Temperatur bei 40°—50° hält. Sobald die Operation zu Ende ist, fügt man zum Reaktionsgemisch 800 g Eis und versetzt dasselbe mit einer Auflösung von 378 g NaOH in 800 ccm Wasser. Durch ca. ½-stündiges Umschütteln (event. auf einer Schüttelmaschine) wird die gesamte Menge der Isonitrosoverbindung in die alkalische Lösung

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 20, 834, 1844 (1907)

²⁾ Es wurde die „technische“, bei Kahlbaum käufliche Sorte benutzt.

³⁾ Ber. 35, 3292.

⁴⁾ Das Umrühren der Reaktionsflüssigkeit wurde mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung besorgt, welche in den Arbeiten des chem. Labor. d. k. techn. Hochschule zu Moskau (III, 32) beschrieben ist und von F. Huguershoff in Leipzig geliefert wird.

gebracht, letztere von der (oberen) Amylalkoholschicht getrennt, ein paarmal mit je $\frac{1}{2}$ Liter Äther extrahiert und ohne weiteres¹⁾ auf Dioxim verarbeitet. Selbstverständlich ist es hierbei von Wichtigkeit, das verhältnismäßig teure Hydroxylamin möglichst vollständig auszunutzen. Es ist deshalb empfehlenswert, zunächst durch einen Vorversuch die eben genügende Menge von salzsaurem Hydroxylamin festzustellen. Zu diesem Zwecke versetzt man 100 ccm der alkalischen Isonitrosolösung mit der theoretisch erforderlichen Menge²⁾ Hydroxylaminchlorhydrat. Das Gewicht der wie weiter angegeben in Freiheit gesetzten und abgepreßten Dioxim-menge sei hierbei a Gramm; dann läßt sich die Menge des Hydroxylaminchlorhydrats x , welche zur Verarbeitung der gesamten alkalischen Flüssigkeit erforderlich ist, folgendermaßen berechnen:

$$x = \frac{656(v - 100)a}{109500} \text{ Gramm.}$$

Die auf solche Weise festgestellte Menge Hydroxylaminchlorhydrat wird in wenig Wasser aufgelöst, zur alkalischen Lösung hinzugefügt und in einem geräumigen Kolben ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, das abgeschiedene Dioxim abgesaugt, gründlich mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Man erhält so in der Regel ein fast farbloses, zu analytischen Zwecken vollkommen geeignetes Präparat. Will man dasselbe noch weiter vereinigen, so kocht man es mit etwa dem doppelten Gewicht Alkohol aus und filtriert an der Saugpumpe. Die etwaigen Verunreinigungen verbleiben hierbei im Filtrat. Man kann die Verbindung auch aus viel heißem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkristallisieren.

Man erhält bei obigen Mengen der Ingredienzien leicht 650—700 g Dioxim. Von dem angewandten salzsaurem Hydroxylamin ließen sich hierbei über 70% ausnutzen.³⁾

¹⁾ Bei den obigen Operationen kommt es vor allem auf die Qualität des Amylnitrits, ferner auf genügend lebhaftes Umrühren, allmähliches Vermischen der Reagenzien und sorgfältiges Einhalten der Reaktionstemperatur an.

²⁾ Ist v das gesamte Volumen der alkalischen Lösung, so erhält man die für 100 ccm derselben erforderliche Menge Hydroxylaminchlorhydrat nach der Formel

$$\frac{680 \times 100}{v} \times 0,965 \text{ Gramm.}$$

³⁾ Die Kosten der Ausgangsmaterialien (Methyläthylketon, Amylnitrit, Äther, Natriumhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat) betragen nicht mehr als 4 Mark pro 100 g Dioxim (gegenüber dem Verkaufspreis (ca. 40 Mk.). Im Verlaufe eines Arbeitstages lassen sich bequem 1—1 $\frac{1}{2}$ Kilogr. Dioxim darstellen.