

325. J. v. Braun und W. Sobecki: Über primäre Dinitro-, Nitronitrit- und Dialdoxim-Verbindungen der Fettreihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die Übertragung der Viktor Meyerschen Darstellungsmethode der Nitrokörper aus Halogenalkylen auf solche Polyhalogenverbindungen der Fettreihe, welche die Halogenatome nicht allzu weit voneinander im Molekül enthalten, hat bekanntlich zu dem Resultat geführt, daß die Isolierung ihrer Umsetzungsprodukte mit Silbernitrit ihrer Zersetzlichkeit wegen entweder gar nicht durchführbar ist (wie beim Äthylenjodid) oder (wie beim Trimethylenjodid) außerordentliche Schwierigkeiten bietet¹⁾. Eine Reihe von Wahrnehmungen hat nun in den letzten Jahren den einen von uns zu der Überzeugung geführt, daß charakteristische Eigenschaften oder Umsetzungen gewisser, in einer Kohlenstoffkette befindlicher Gruppen leicht verloren gehen können durch die nahe Nachbarschaft einer zweiten — gleichen oder verschiedenen — substituierenden Gruppe, in voller Reinheit aber wieder zum Vorschein kommen, sobald die Entfernung im Molekül größer geworden ist. Das zeigt sich z. B. in der Spaltung der Bisimidchloride, $C_6H_5.C(Cl):N.(CH_2)_x.N:C(Cl).C_6H_5$, die erst dann einen glatten Verlauf nimmt, wenn x mindestens gleich 4 ist²⁾, das tritt in dem Verhalten der Jodäther, $C_6H_5O.(CH_2)_x.J$, gegen Natrium zutage, wo die Würtzsche Reaktion mit steigendem x einen immer glatteren Verlauf nimmt³⁾, und das prägt sich u. a. auch in dem Verhalten des 1.5-Pentamethylendirhodanids, $CNS.(CH_2)_5.SCN$, aus, das im Gegensatz zum Äthylen- und Trimethylendirhodanid und in Anschluß an die Monorhodanverbindungen selbst bei höherer Temperatur beständig und daher unzersetzt flüchtig ist⁴⁾.

Da nun die primären Mononitroderivate der Paraffine sich alle durch Beständigkeit auszeichnen und leicht zu erhalten sind, so war uns in hohem Grade wahrscheinlich, daß sich die Zersetzlichkeit des 1.3-Dinitropropane beim Übergang zu seinen Homologen allmählich verlieren müsse, und daß man, wenn nicht schon vom 1.4-Dijodbutan aus, so doch wahrscheinlich vom 1.5-Dijodpentan aus zu einem haltbaren Dinitrokörper gelangen würde. Diese Erwartung ging leichter in Erfüllung, als wir gedacht hatten, denn schon das 1.4-Dinitrobutan, $NO_2.(CH_2)_4.NO_2$, erwies sich als sehr leicht faßbar und durchaus beständig, und dasselbe zeigte sich natürlich auch bei den Homo-

¹⁾ Meyer und Keppler, B. 25, 1709 [1892]. ²⁾ B. 38, 2340 [1905].

³⁾ B. 42, 4541 [1909]. ⁴⁾ B. 43, 550 [1910].

logen, von denen wir fürs erste das 1.5-Dinitro-pentan, $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NO}_2$, und das 1.10-Dinitro-decan, $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{NO}_2$, in den Kreis der Untersuchung gezogen haben.

Diese Dinitroverbindungen, die sich in Bezug auf ihre Umsetzungen (z. B. mit salpetriger Säure, mit Brom, mit Diazosalzen) allen anderen primären Nitrokörpern ganz zur Seite stellen, sind natürlich nicht die einzigen Produkte der Reaktion zwischen Silbernitrit und den aliphatischen Dijodiden: sie werden begleitet erstens von den isomeren Salpetrigsäureestern, $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$, mit deren Bildung ja von vornherein gerechnet werden mußte, zweitens aber erfreulicherweise auch von den gemischten Verbindungen, $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$, über deren Bildung sich im voraus nichts Näheres vermuten ließ, die aber in Wirklichkeit in nicht schlechter Ausbeute (20—25 %) entstehen und durch fraktionierte Destillation recht bequem isoliert werden können. — Die Bildung der Nitro-nitrit-Verbindungen ist deshalb wichtig, weil sie durch Reduktion leicht in Oxybasen, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{OH}$, übergeführt werden können, wodurch für diese letzteren, die in den höheren Reihen kaum bis jetzt zugänglich waren ¹⁾, sich endlich eine Gewinnungsmethode ergibt.

Noch wichtiger scheint uns indessen die Tatsache zu sein, daß auch die Dinitroverbindungen, die in einer Ausbeute von 50—60 % leicht gefaßt werden können, den Ausgangspunkt für eine weitere wichtige Klasse von Verbindungen, für die Dialdehyde der Fettreihe, bilden. Im Jahre 1899 hat Konowaloff ²⁾ an einigen Beispielen gezeigt, daß die Nitrogruppe durch Reduktion in die Oximgruppe verwandelt werden kann, und er hat auf diesem Wege z. B. den Mesitylenaldehyd aus Mesitylen durch Nitrierung und Reduktion dargestellt. Nachdem dieser Weg in den seither verflossenen 12 Jahren auffallenderweise von niemand beschrritten worden ist, sind wir letztlich in Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Mitarbeitern dazu übergegangen, ihn auf seine allgemeine Gangbarkeit hin zu prüfen, und haben feststellen können, daß er in der Tat vielfach in unerwartet einfacher Weise von primären Halogenverbindungen über die zugehörigen Nitroderivate und Oxime zu Aldehyden führt, und daß dies insbesondere bei Dihalogenverbindungen der Fettreihe der Fall ist. Wir werden die gewonnenen Erfahrungen demnächst in Zusammenhang an anderer Stelle publizieren und beschränken uns im Folgenden bloß darauf, die Bildung des Succindialdoxims, Glutardialdoxims

¹⁾ Die Reduktion der cyclischen Isoxime (Wallach, A. 324, 281 [1902]) liefert sie, wie es scheint, nur in ganz schlechter Ausbeute.

²⁾ C. 1899, I, 597, 1074.

und Decandialdoxims aus Dinitro-butan-, -pentan und -decan zu schildern.

1.4-Dijod-butan und Silbernitrit.

Trägt man feingepulvertes Silbernitrit (3 Mol.) in mit wenig Äther vermischtes Dijodbutan (1 Mol.) ein, so findet schwache Erwärmung statt, die man bei Verarbeitung größerer Mengen zweckmäßig durch äußere Kühlung etwas mäßigt. Nach 24-stündigem Stehen unter mehrmaligem Umrühren ist die Umsetzung gewöhnlich beendet; sollte die ätherische Lösung noch schwach jodhaltig sein, so filtriert man, wäscht die Silbersalze gut mit Äther aus, konzentriert das Filtrat stark und läßt abermals 24 Stunden mit etwas Silbernitrit stehen. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die im Vakuum unter Hinterlassung eines nur ganz geringen zersetzten Rückstandes in den Grenzen von 60—190° siedet und durch fraktionierte Destillation sich in 3 Teile zerlegen läßt:

1. Einen bis 105° (15 mm) siedenden geringen Vorlauf, der im wesentlichen aus dem Dinitrit, $\text{NO.O}(\text{CH}_2)_4\text{.O.NO}$, besteht.
2. Eine von 105—120° siedende Fraktion, welche der Hauptsache nach die Nitro-nitrit-Verbindung, $\text{NO}_2\text{.(CH}_2)_4\text{.O.NO}$, enthält und 20—25 % (auf das Dijodbutan berechnet) beträgt.
3. Eine Hauptfraktion von 160—187°, deren Menge 50—55 % ausmacht und die aus fast reinem 1.4-Dinitro-butan besteht.

Analysenreines Dinitrobutan erhält man aus Fraktion 3 durch mehrmalige Destillation als fast farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit, die unter 13 mm bei 176—178° siedet und auch bei Abkühlung in Eis-Kochsalz nicht erstarrt.

0.1198 g Sbst.: 0.1396 g CO_2 , 0.0602 g H_2O . — 0.1906 g Sbst.: 31.3 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 32.22, H 5.41, N 18.92.
Gef. » 31.78, » 5.62, » 18.64.

Bei Zusatz von alkoholischem Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung des Nitrokörpers scheidet sich das in Alkohol unlösliche Natriumsalz in Form eines feinen Krystallbreies ab, der beim Erhitzen nur schwach verpufft. Beim Auswaschen mit Alkohol wird das Salz, wie es scheint, in geringem Maße hydrolysiert, denn selbst die aus dem völlig einheitlich siedenden Nitrokörper dargestellte Natriumverbindung ergab bei der Analyse einen etwas schwankenden, um 1—2% zu geringen Gehalt an Natrium. Es ist bemerkenswert, daß sich dieselbe Erscheinung, wenn auch weniger ausgeprägt, auch beim Penta- und Dekamethylenprodukt wiederfindet, und daß eine noch geringere Aufnahmefähigkeit für Natrium das 1.3-Dinitropropan besitzt, dessen Analyse V. Meyer und Keppler (l. c.) einen Gehalt

von 15.56% Natrium anstatt 25.8% lieferte. Mit Silbernitrat liefert eine wäßrige Lösung des Dinitrobutannatriums einen weißen, langsam dunkel werdenden, mit Kupfer einen grünen, mit Blei einen weißen, käsigen Niederschlag, mit Ferrisalzlösungen entsteht eine tiefrote Färbung.

Bei der Behandlung mit überschüssigem Brom nimmt Dinitrobutan in alkalischer Lösung vier Atome Brom auf; das sich fest abscheidende Bromid $\text{NO}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$ wird am besten aus Ameisensäure umkrystallisiert. Es stellt in reinem Zustande glänzende Kryställchen dar vom Schmp. 100° .

0.2127 g Sbst.: 0.3446 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_4$. Ber. Br 68.97. Gef. Br 68.95.

Die in der üblichen Weise dargestellte Dinitrolsäure ist ölig und auch die mit Hilfe von Diazosalzen erhältlichen, orange bis rot gefärbten *Bis*-Azoverbindungen zeigen wenig Tendenz zum Krystallisieren.

Im Gegensatz zum unbegrenzt haltbaren Dinitrobutan ist das in Fraktion 2 enthaltene Nitro-nitrit-produkt, das bei nochmaliger Destillation im wesentlichen um 110° herum (14 mm) siedet, leicht zersetzlich und zeigt schon nach kurzem Stehen den Geruch nach nitrosen Gasen, während es in ganz frischem Zustande angenehm ätherartig riecht. Seine Analyse ist mit außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft und liefert, wie bei der Zersetzlichkeit zu erwarten war, stets unter Abspaltung von Stickoxyden einen Mehrgehalt an Stickstoff. Sehr glatt läßt sich dagegen in reinem Zustande das durch Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitige Verseifung des Nitritkomplexes sich bildende δ -Oxy-butylamin $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$ isolieren: trägt man die Nitronitritverbindung tropfenweise in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure ein, so findet sofort eine massenhafte Entwicklung von nitrosen Gasen statt. Man erwärmt unter Zusatz von etwas metallischem Zinn noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, macht alkalisch, schüttelt die Flüssigkeit mehre Male mit Chloroform aus und trocknet den Auszug über Kaliumcarbonat. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt das Amin als farblose Flüssigkeit von charakteristischem Fischgeruch, die begierig aus der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht. Sie siedet, übereinstimmend mit der Angabe Henrys, der die Base durch Reduktion des Cyan-propylalkohols $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$ gewonnen hat¹⁾, unter 15 mm bei 100° .

0.1382 g Sbst.: 19.2 ccm N (20° , 758 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.77.

¹⁾ Bull. Acad. Belg. [3] 38, 584 [1900].

Für die nach Schotten-Baumann leicht zu erhaltende Dibenzoylverbindung $C_6H_5.CO.O.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$ fand Henry den Schmp. 58° . Wir konnten hingegen feststellen, daß das ganz reine Produkt erheblich höher, nämlich bei 75° schmilzt, daß aber der Schmelzpunkt durch eine geringe Beimengung der durch unvollständige Benzoylierung erzeugten Produkte außerordentlich stark herabgedrückt wird.

0.1167 g Sbst.: 0.3121 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .

$C_{18}H_{19}NO_3$. Ber. C 72.72, H 6.41.

Gef. » 72.79, » 6.82.

1.5-Dijod-pentan und Silbernitrit.

Wird Dijodpentan unter denselben Bedingungen wie sein niederes Homologes mit Silbernitrit umgesetzt, so erhält man ein unter 14 mm zwischen 75° und 190° siedendes Reaktionsprodukt, aus dem sich durch mehrmalige Destillation außer einem geringen, aus dem Dinitrit $NO.O.(CH_2)_5.O.NO$ bestehenden Vorlauf zwei Fraktionen isolieren lassen; eine von ca. $120-140^\circ$ (15 mm) siedende, deren Menge 20—25% des Dijodpentans beträgt und die im wesentlichen aus der gemischten Verbindung $NO.O.(CH_2)_5.NO_2$ besteht, und eine von $170-190^\circ$ siedende, welche ca. 55% des Dijodpentans entspricht und fast reines Dinitro-pentan enthält.

Das letztere siedet in ganz reinem Zustande bei $194-196^\circ$ (16 mm) und zersetzt sich beim Destillieren nur in ganz geringem Maße. Es ist wie das Dinitrobutan nur schwach gefärbt und fast ganz geruchlos.

0.1488 g Sbst.: 0.2030 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . — 0.1826 g Sbst.: 28 ccm N (23° , 750 mm).

$C_5H_{10}N_2O_4$. Ber. C 37.04, H 6.17, N 17.21.

Gef. » 37.20, » 6.45, » 16.96.

Das Dinatriumsalz ist in Alkohol fast ganz unlöslich und wird, wie es scheint, beim Auswaschen mit Alkohol auch eines Teils seines Natriums beraubt. Wie bei den Mononitroparaffinen, kann man auch hier aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch genaue Neutralisation mit Essigsäure (nicht aber mit Mineralsäuren) in der Kälte fast das gesamte Dinitropentan in unverändertem Zustande regenerieren. Mit Schwermetallsalzen liefert Dinitropentannatrium dieselben Niederschläge wie die Butanverbindung, beim Erhitzen verpufft es ganz schwach.

Das Tetrabromderivat des Dinitropentans, $NO_2.CBr_2.(CH_2)_5.CBr_2.NO_2$, bildet sich auf Zusatz von Brom zur alkalischen Lösung als ein nur langsam erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure schmilzt es bei 39° .

0.2197 g Sbst.: 0.3469 g AgBr.

$C_5H_8N_2Br_4O_4$. Ber. Br 66.95. Gef. Br 67.19.

Mit Diazobenzolsulfat liefert Dinitropentaannatrium, nachdem von dem in alkalischer Lösung ausfallenden Harz filtriert worden ist, beim Ansäuern eine flockige rote Abscheidung, die beim Waschen mit Alkohol das gelbe Kuppelungsprodukt $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH(NO_2) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ zurückläßt. Dieses ist in kaltem Alkohol schwer löslich und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 169° .

0.1163 g Subst.: 23.2 ccm N (20° , 760 mm).

$C_{17}H_{18}N_6O_4$. Ber. N 22.68. Gef. N 22.71.

Die Bisnitrolsäure der Pentaureihe ist ebenso ölig wie die der Butanreihe.

Die in der Fraktion $120-140^\circ$ (15 mm) als Hauptprodukt enthaltene Nitro-nitrit-Verbindung, die der Hauptsache nach bei $130-133^\circ$ (15 mm) siedet, bietet bei ihrer Zersetzlichkeit bei der Analyse ähnliche Schwierigkeiten, wie der analoge Tetramethylenkörper. Die in ganz derselben Weise wie dort ausgeführte Reduktion liefert das ϵ -Oxy-amylamin $OH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH_2$ als farblose, unter 16 mm bei 122° siedende Flüssigkeit von dem für Oxybasen charakteristischen Fischgeruch.

0.1933 g Subst.: 24.2 ccm N (21° , 757 mm).

$C_5H_{13}NO$. Ber. N 13.60. Gef. N 14.12.

Das Goldsalz bleibt beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung in Form schöner, gelber Nadeln zurück, die sich beim Stehen im Licht allmählich dunkel färben.

0.1931 g Subst.: 0.0862 g Au.

$C_5H_{13}NO, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 44.52. Gef. Au 44.62.

Mit Benzoylchlorid ließ sich aus der Base nur eine ölige Benzoylverbindung erhalten, die auch bei wochenlangem Stehen in Eis nicht erstarrte.

Daß dem Amidopentanol tatsächlich die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt, konnte leicht durch Überführung in Piperidin gezeigt werden. Beim mehrstündigen Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° erhält man eine klare Lösung, die mit Alkali in der Kälte eine zu Boden sinkende jodbaltige Base $[J \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2]$ absetzt. Beim Erwärmen tritt nach wenigen Augenblicken Piperidin-Geruch auf, und das mit Wasserdampf übergehende Amin konnte durch sein Pikrat vom Schmp. 145° leicht als reines Piperidin identifiziert werden.

1.10-Dijod-decan und Silbernitrit.

Die Umsetzung des Dijoddecans mit Silbernitrit dauert in der Kälte etwas länger als bei den niederen Homologen, kann aber ohne Gefahr für

das Dinitroprodukt durch Erwärmen gefördert werden. Man verfährt an besten so, daß man das Dijodid durch gelindes Erwärmen schmilzt, dann, ohne zunächst mit Äther zu verdünnen, überschüssiges Silbernitrit zusetzt und nun in dem Maße, wie durch das Eintreten der Reaktion eine Erwärmung der Masse stattfindet, Äther zusetzt. Man läßt dann unter Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt noch 2 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade, filtriert, wäscht mit Äther gut aus und verdunstet den Äther. Es hinterbleibt eine nur schwach jodhaltige, alsbald zum großen Teil erstarrende Masse, die auf Ton abgepreßt wird. Während die Dinitrit- und Nitronitritverbindung in den Ton gehen und durch Extraktion mit Äther in Form eines Öls (A), dem auch noch Dinitroprodukt beigelegt ist, isoliert werden können, erweist sich das auf dem Ton Zurückbleibende (B) als fast reine, nur durch wenig Jod noch verunreinigte Dinitroverbindung. Ihre Menge beträgt 55 % des Dijoddecans. Eine Zerlegung von A in die einzelnen Bestandteile durch Destillation wird sich, da selbst das Dijoddecan im Vakuum unzersetzt flüchtig ist, zweifellos durchführen lassen: wir haben indessen fürs erste, da die Menge A, die uns zur Verfügung stand, nicht ganz 3 g betrug, auf die Isolierung der Salpetrigsäureester verzichtet und das in A enthaltene Dinitroprodukt durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat zu fassen versucht in der sicheren Erwartung, daß auch das Dinitrodecannatrium in Alkohol unlöslich sein würde; diese Erwartung hat sich in der Tat als zutreffend erwiesen. Man fällt dann auch B (welches sich in reinem Zustande in Alkohol schwer löst) als Natriumsalz, vereinigt die beiden Fällungen — die aus A erhaltene beträgt ca. 10 % (auf Dijoddecan bezogen), so daß die Gesamtausbeute an Dinitrodecan rund 65 % beträgt — und setzt dann die Dinitroverbindung mit der berechneten Menge Essigsäure in Freiheit. Die feste Fällung wird zur Reinigung am besten in wenig Äther gelöst und unter Kühlung mit Alkohol versetzt, worauf sich das 1.10-Dinitro-decan sofort in fester Form absetzt und nach dem Trocknen auf Ton analysenrein erweist.

0.1024 g Sbst.: 0.1957 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 19.1 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₀H₂₀N₂O₄. Ber. C 51.73, H 8.63, N 12.06.

Gef. » 52.12, » 9.00, » 11.70.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 49°; er ändert sich nicht, wenn man sie nochmals in das Natriumsalz überführt und aus diesem, nach gutem Auswaschen mit Alkohol, in Freiheit setzt; da auch hier die Natriumverbindung, gut ausgewaschen, einen Mindergehalt an Natrium von ca. 1 % aufweist, so dürfte in der Tat bei Dinitronatriumverbindungen ein geringer Verlust an Natrium beim Prozeß des Auswaschens und nicht eine Verunreinigung der Dinitrokörper durch Nitronitritverbindungen die Schuld an den Analysenzahlen tragen.

Die Derivate des Dinitrodecans krystallisieren noch schlechter, als die der niederen Homologen; selbst das Tetrabromid konnte nur als Öl erhalten werden.

Das Nitronitritprodukt $\text{NO}_2, (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$, welches in A zweifellos enthalten ist, haben wir, wie oben erwähnt, noch nicht isoliert, hoffen aber, seiner demnächst bei einer Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe habhaft zu werden. Es bietet Interesse, weil es den Zugang zum 10-Oxy-decylamin, $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{NH}_2$, und zum 10-Chlor-decylamin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{NH}_2$, erschließt und das letztere sich wohl besser als das 1.10-Dekamethyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾, zur Beantwortung der Frage eignen dürfte, ob 10 Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom ohne Atomverschiebungen zu einem Ring zusammenzutreten können.

Reduktion der Dinitroverbindungen.

Durch energische Reduktion werden die primären Dinitroverbindungen selbstverständlich in die primären Diamine übergeführt. Ein praktisches Interesse besitzt dieser Übergang nicht, da die von dem einen von uns in den letzten Jahren angewandten Methoden in einfacherer Weise Diamine der Fettreihe zugänglich machen.

Will man eine beschränkte Reduktion erreichen, so kommt man, wie wir mit Hilfe des am leichtesten in größerer Menge zugänglichen Dinitropentans fanden, am besten zum Ziele, wenn man das schon von Konowaloff angewandte Zinnchlorür benutzt, dabei aber in folgender vorsichtiger Weise verfährt: Man läßt unter Eiskühlung die wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Dinitroverbindung in eine Lösung der dreifachen Menge Zinnchlorür in überschüssiger Salzsäure eintropfen, setzt dann Natriumcarbonat bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion zu und extrahiert sofort erschöpfend mit Äther. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt — meist sofort in analysenreinem Zustande — das Dioxim, das nur auf Ton abgepreßt zu werden braucht. Nötigenfalls krystallisiert man aus Methylalkohol, worin sich die Dioxime in der Kälte schwer lösen, um.

Das Glutaraldehyd-dioxim, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, wurde so in einer Ausbeute von 55—60 % in Form langer, farbloser Nadeln gewonnen, die einen etwas höheren Schmelzpunkt (178°) zeigten, als das von Harries ²⁾ kürzlich aus Hydroxylamin und dem Glutardialdehyd gewonnene Produkt (171°).

0.1239 g Sbst.: 0.2085 g CO_2 , 0.0876 g H_2O . — 0.1610 g Sbst.: 31.2 ccm N (22°, 760 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 46.15, H 7.70, N 21.54.
Gef. » 45.89, » 7.90, » 21.84.

¹⁾ Vergl. Phookan und Krafft, B. 25, 2252 [1892].

²⁾ B. 43, 1194 [1910].

Das Succin-dialdoxim, $\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH:N.OH}$, schmolz übereinstimmend mit den Angaben früherer Autoren bei 173° .

0.1130 g Subst.: 23.5 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 24.14. Gef. N 23.74.

Das Decan-dioxim, $\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH:N.OH}$, endlich fing bei 137° an zu erweichen und war bei 141° geschmolzen.

0.1350 g Subst.: 16.2 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.7.

Die Ausbeute an diesem letzteren Dioxim fällt etwas geringer aus und zwar deshalb, weil ein Teil des Dinitrodecans bei der Behandlung mit Zinnchlorür sich in eine feste, amorphe, zinnhaltige Masse verwandelt, von der natürlich die saure Flüssigkeit vor der Isolierung des Oxims filtriert werden muß. Wir haben leider nicht über eine genügende Menge des wertvollen 1.10-Dijoddecans verfügt, um die günstigsten Bedingungen der Reduktion hier ausfindig machen zu können, halten es aber für wahrscheinlich, daß in den niederen Reihen diese Schwierigkeit nicht auftreten wird, und daß insbesondere die Dioxime des Hexan- und Heptan-dialdehyds, $[\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH:N.OH}$ und $\text{HO.N:CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH:N.OH}]$, aus den Jodiden der Hexa- und Heptamethylenreihe mit kaum schlechterer Ausbeute als das Dioxim des Glutaraldehyds zu gewinnen sein werden.

326. Otto Ruff und Herbert Lickfett: »Über Bromide des Vanadins«.

[Aus d. Anorgan. u. Elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule z. Danzig.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die interessanten Beobachtungen, welche wir beim Studium der Chloride des Vanadins gemacht hatten¹⁾, veranlaßten uns, auch die Verfahren zur Darstellung der Bromide neu zu bearbeiten.

Man kannte bisher folgende Bromverbindungen²⁾ des Vanadins: Vanadinoxytribromid (VOBr_3), Vanadinoxydibromid (VOBr_2) und Vanadintribromid (VBr_3).

Nach Roscoe³⁾ erhält man das Vanadinoxytribromid analog der entsprechenden Chlorverbindung durch Überleiten von Brom über Vanadintrioxyd bei Rotglut. Das flüssige Vanadinoxytribromid geht beim Erhitzen auf 180° unter Bromabgabe in das feste Vanadinoxy-

¹⁾ B. 44, 506 [1911]. ²⁾ Gmelin-Kraut, Hdb. 1910.

³⁾ Roscoe, Ann. Ch. Ph. Suppl. 8, 98—112 [1872].