

riechende Flüssigkeit zurück, aus der sich allmählich ein gelbes Krystallpulver abscheidet: es schmilzt bei ca. 207°. Krystallisiert man das Rohprodukt mehrfach aus Chloroform oder auch aus Benzol um, so erhält man gelbstichige Krystalle, die bei 217° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol.

Mit Benzol gibt das Dinitro-tolanbromid ein lockeres Additionsprodukt. Man erhält es in Form gelbstichiger, durchsichtiger Täfelchen beim Umkrystallisieren des Bromids aus kaltem Benzol; an der Luft verwittern die Krystalle schnell. Läßt man das Bromid aus heißem Benzol auskrystallisieren, so entstehen nicht verwitternde, benzolfreie Täfelchen.

Das 2,2'-Dinitro-stilbenbromid vom Schmp. 224⁰¹) gibt keine Benzolverbindung.

0.1342 g Sbst.: 0.1176 g AgBr. — 0.1522 g Sbst.: 0.1332 g AgBr. — 0.1122 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2Br_2$. Ber. N 6.56, Br 37.38.

Gef. > 6.62, > 37.29, 37.24.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium im Mai 1912.

234. A. Piutti: Absorptionsspektren isomerer Komplexsalze. I.

(Eingegangen am 8. Mai 1912.)

Die vor kurzem erschienene Abhandlung von H. Ley und H. Winkler²⁾, in der die Absorptionskurven der stereoisomeren Flavo- und Croceo-Kobaltchloride und -nitrate mitgeteilt wurden, veranlaßt mich, vorläufig über die Ergebnisse der Fortführung meiner Untersuchungen³⁾ über die Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Struktur bei verschiedenen gefärbten Isomeren zu berichten.

Als ich mich mit dem besonders interessanten Fall der beiden isomeren Paare von Kaliumprussiaten beschäftigte, die bekanntlich verschiedene Färbungen zeigen — die beiden Ferrosalze sind in verschiedener Nuance gelb, von den Ferrisalzen ist das eine rot, das andere grün —, wurde ich dazu geführt, sowohl in dieser Beziehung, wie auch zum Zwecke des Vergleichs die beiden Arten von Isomeren, die zwischen Xantho-nitropentammin-kobaltchlorid und Isoxantho-pentammin-nitrito-kobaltchlorid (chemische Isomerie) und zwischen Flavo- und Croceo-tetrammin-dinitro-kobaltchlorid (Stellungsisomerie) vorliegen, zu untersuchen, welche letz-

¹⁾ Darstellung siehe Bischoff, B. 21, 2075 [1888]; dortige Schmelzpunktsangabe 226°.

²⁾ B. 45, 372 [1912].

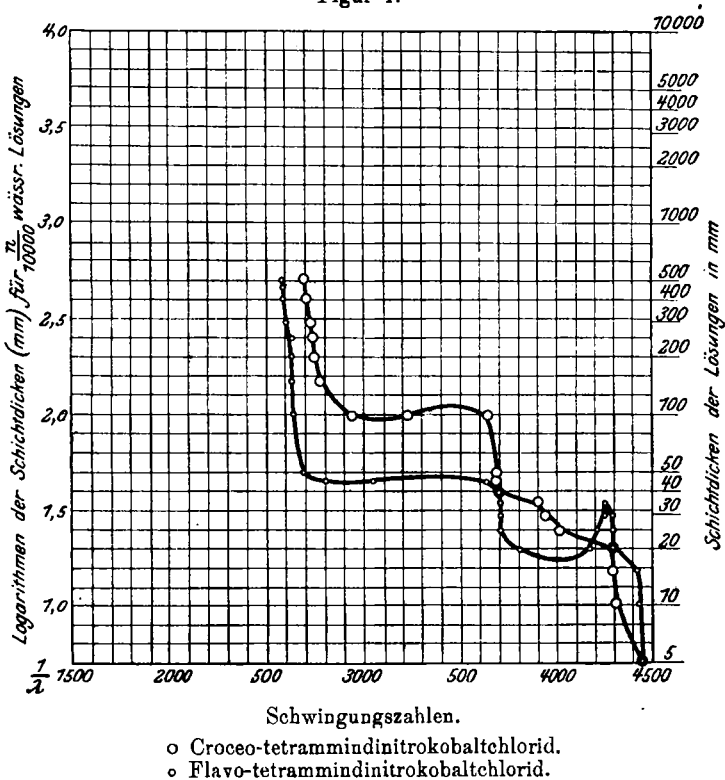
³⁾ R. A. L. [5] 8, 793.

tere Verbindungen nach der geistvollen Wernerschen Darstellung durch unter sich analoge oktaedrische Konfigurationen repräsentiert werden.

Die photographischen Negative wurden mit Eisenbogenlicht erhalten, das durch wäßrige $n/1000$ - bzw. $n/10000$ -Lösungen der obengenannten Salze filtriert wurde. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht war am Anfang 50 mm und wurde nach jeder photographischen Aufnahme um 5 mm vermindert. Auf diese Weise ergeben sich Kurven, die mit den von den zitierten Autoren erhaltenen nahezu übereinstimmen. Nur im ultravioletten Teil des Spektrums, in dem die Kurven der beiden Isomeren von einander abweichen, sind bei den von mir erhaltenen Kurven mehr Einzelheiten ersichtlich.

In dieser Hinsicht vergleiche man meine Fig. 1 mit der Kurve auf S. 374 der zitierten Abhandlung.

Figur 1.

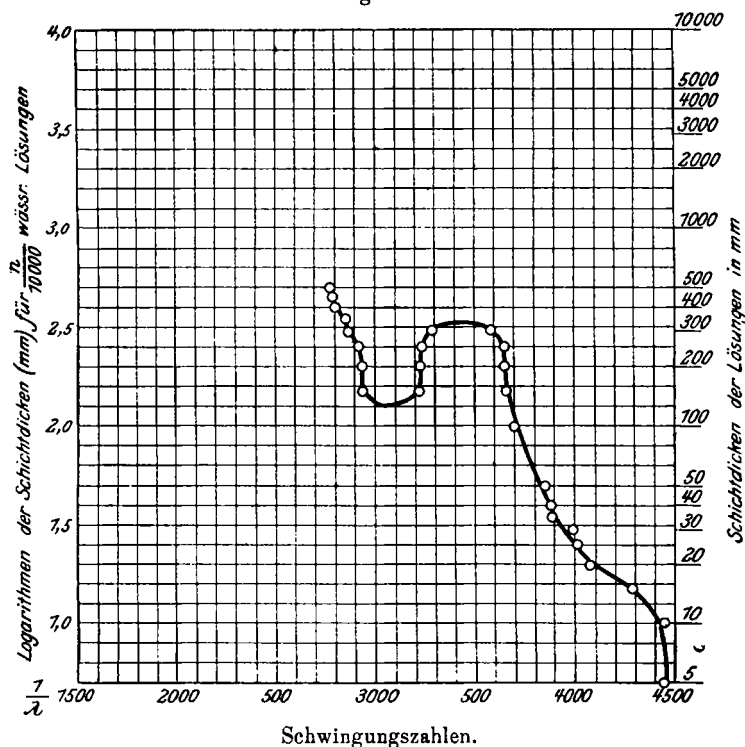


Es bestätigt sich also, daß die Stellungsisomerie solcher Komplexsalze (Croceo = 1.2; Flavo = 1.6) zu Kurven verschiedener Mole-

kularschwingung wenigstens im brechbareren Teile des Spektrums führt.

Dagegen liefern Xantho- und Isoxantho-kobaltchlorid die gleiche Absorptionskurve (Fig. 2). Die Strukturverschiedenheit der beiden Gruppen NO_2 und O.NO , die in diesen Salzen enthalten sind,

Figur 2.



Xantho-nitropentamminkobaltchlorid.
Isoxantho-pentamminnitrokobaltchlorid.

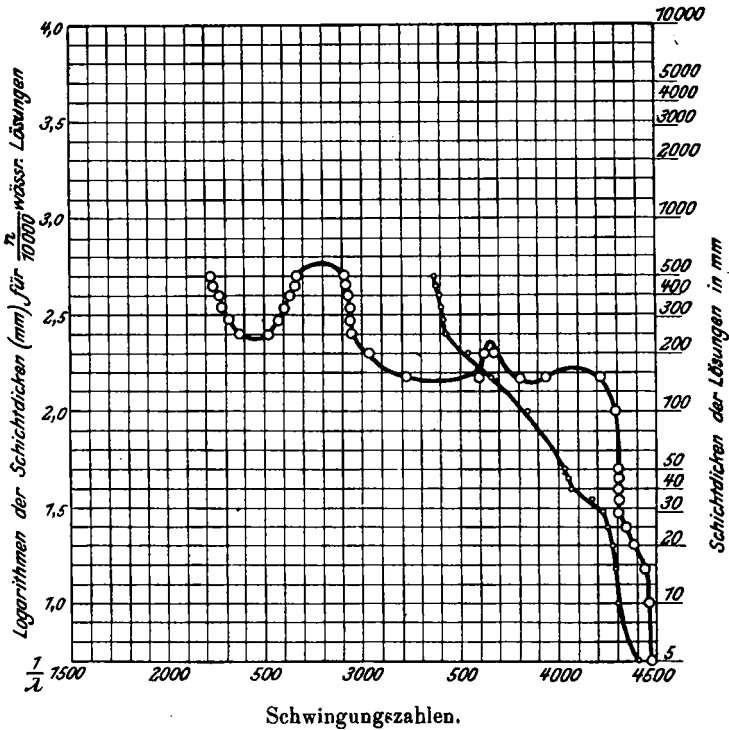
also keinen merklichen Einfluß auf die Lichtabsorption. Dies ist übrigens schon bei anderen Stickstoffverbindungen beobachtet worden; ich selbst habe es bei einigen mir von Hrn. Angeli¹⁾ freundlichst zur Verfügung gestellten Paaren von Azoxyverbindungen beobachten können, die sich durch die verschiedene Stellung des Sauerstoff-Atoms

im Sinne der Formeln $\text{R.N} = \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{N.R}'$ und $\text{R.N} = \overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{N.R}'$ unterscheiden.

¹⁾ R. A. L. 20, I, 896; 20, II, 170; 21, I, 155.

Im Falle der Prussiate weichen dagegen die Absorptionskurven des Ferro- und Ferri-Typus beträchtlich von einander ab, wie sich aus Fig. 3 ergibt, während die Isomeren α und β eines jeden Typus vollständig übereinstimmen. Dies letztere wäre nicht zu erwarten

Figur 3.



Schwingungszahlen.

○ α - und β -Kaliumferrocyanid.

□ Rotes und grünes Kaliumferricyanid.

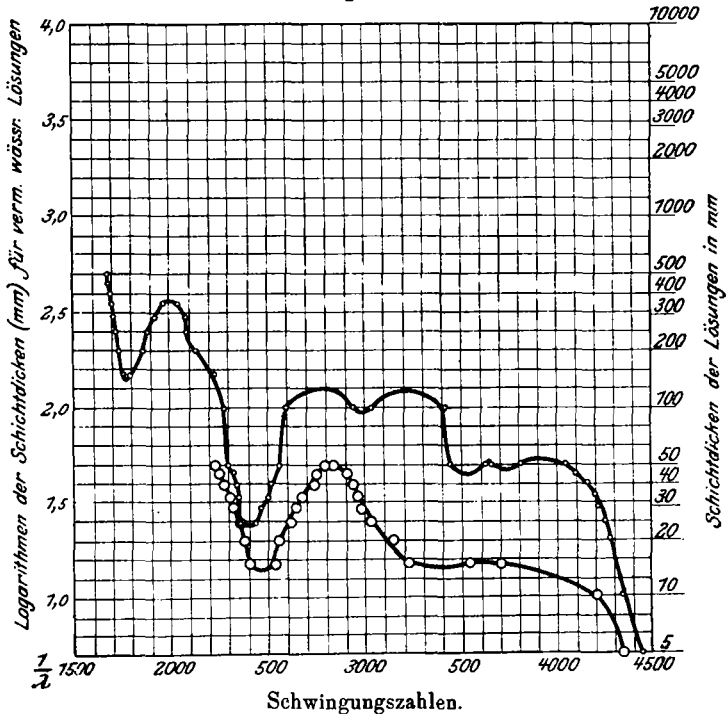
gewesen, wenn die Isomerie dieser Verbindungen gemäß der Ansicht von Briggs¹⁾ in der verschiedenen Stellung der Gruppen im Wernerschen Oktaeder begründet wäre, d. h. von derselben sterischen Art wäre wie diejenige der von Ley und Winkler und von mir untersuchten Flavo- und Croceo-Kobaltsalze. Prof. Bellucci, dem ich für die Überlassung der von mir untersuchten Komplexsalze zu danken habe, erklärt in seiner interessanten Abhandlung über die roten und grünen Prussiate²⁾ deren Isomerie durch die Nitril- bzw. Isonitril-

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 93, 1564 [1908]; 99, 1019 [1911].

²⁾ R. A. L. [5] 20, I, 176 [1911].

Struktur der Cyangruppe, und er stützt diese Ansicht durch den Hinweis auf das verschiedene Verhalten des roten und des grünen Ferricyanids bei der Reaktion mit Alkohol und Salzsäure.

Figur 4.



$\frac{1}{1000}$ -Oxyhämoglobin-Lösung \circ

vermischt mit $\frac{n}{1000}$ -Lösungen von rotem und grünem Ferricyanid \bullet .

Ich beschäftigte mich auch mit der Untersuchung, ob bei der sehr empfindlichen Reaktion mit Oxyhämoglobin (defibriertem Blute) Lösungen, in denen sich die Reaktion vollzieht, gleiche oder verschiedene Absorptionskurven ergeben, und fand, daß die beiden Prussiate unter gleichen Bedingungen auch in gleicher Weise mit Oxyhämoglobin reagieren (Fig. 4); um indessen die schwierige Frage der Struktur dieser Salze zu lösen, bedarf es weiterer Versuche, die ich mir vorbehalten.

Neapel, Universität, April 1912.