

Ein charakteristisches Silbersalz fällt aus der Lösung des Natrium-Guanidin-Salzes nach Zusatz von verdünnter Silbernitratlösung in rotbraunen, glänzenden Blättchen aus. Diese zeigen quadratischen Umriß, parallele Auslöschung und lassen im konvergenten Licht dunkle Hyperbeln erkennen. Krystallsystem rhombisch.

0.1008 g Sbst.: 0.0322 g  $\text{CoSO}_4$ , 0.0298 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0512 g Sbst.: 0.0135 g N (Dumas). — 0.0822 g Sbst.: 0.0159 g  $\text{CO}_2$ , 0.0245 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CoN}_9\text{O}_9\text{C}_2\text{H}_{15}\text{Ag}$ . Ber. Co 12.39, C 5.04, N 26.47, H 3.15, Ag 22.66.  
Gef. » 12.16, » 5.27, » 26.36, » 3.31, » 22.25.

Wasser löst mit rotgelber Farbe ziemlich beträchtlich auf, beim Kochen wird Kobaltihydroxyd abgeschieden. Chlorkalium und Kaliumbichromat geben sofort die normalen Silberfällungen. Verdünnte Schwefelsäure bildet unter Gasentwicklung Kobaltosulfat. Unter 20-prozentiger Natron- oder Kalilauge entstehen alsbald rötlichgelbe, glänzende Blättchen, die sich in Wasser nicht lösen, beim Kochen Silberoxyd und Kobaltioxyd abspalten und von rauchender Salzsäure mit grüner Farbe gelöst werden.

Läßt man überschüssige Silbernitratlösung längere Zeit auf das Natrium-Guanidin-Salz einwirken, so werden nahezu drei Atome Silber für 1 Co gebunden, wodurch unsere Annahme einer dreibasischen Trihydroxo-trinitrito-kobaltisäure bestätigt wird.

Unter Berücksichtigung unserer eingangs erwähnten, früheren Resultate läßt sich zusammenfassend schließen, daß in den Hexanitrito-kobaltiaten der Komplex hinsichtlich der Qualität der Komponenten vielfachen Änderungen unterworfen werden kann, während die Koordinationszahl 6 erhalten bleibt. Die Trihydroxo-trinitrito-kobaltiate bilden ein neues Glied in der zwischen Acido- und Hydroxosalzen nach Werners System erforderlichen Übergangsreihe und lassen die Strukturverwandschaft der beiden Körperklassen erkennen.

#### 497. K. A. Hofmann und Karl Buchner: Zur Kenntnis der Nitrito-platosäure.

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Unsere Untersuchung<sup>1)</sup> über die Kobaltinitrite hat unter anderem ergeben, daß *p*-Toluidin dem Natriumkobaltinitrit salpetrige Säure unter Bildung von Diazoaminotoluol entzieht und bei schwach essigsaurer Reaktion das tetranitrito-*bis*-toluidino-kobaltisäure Toluidin,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3084 [1907].

$[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]\text{H}\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ , liefert, in dem bei gewöhnlicher Temperatur keine Diazotierung mehr erfolgt, wiewohl das *p*-Toluidin sowohl koordinativ als auch valenzchemisch in nächster Beziehung zu den Nitritgruppen steht.

Ähnliche Verhältnisse fanden wir bei der Nitrito-platosäure<sup>1)</sup>, deren Toluidinosalz,  $[\text{N}_3\text{O}_6\text{PtC}_7\text{H}_9\text{N}]\text{H}\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ , neben Diazoaminotoluol entsteht, sich durch große Beständigkeit auszeichnet und noch insofern Interesse bietet, als von ihm aus andere Derivate der Nitritoplatosäure leicht zugänglich sind.

Zur Darstellung wird das aus 13 g Silbernitrat und 7 g Natriumnitrit in Gegenwart von 30 ccm Wasser bereitete, noch feuchte Silbernitrit mit 8 g Platinchlorür-Chlorkalium,  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$ , in 50 ccm Wasser vereint. Nach mehrstündigem Schütteln befreit man das Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure vollkommen von gelöstem Silber und fügt dann unter Eiskühlung 7 g *p*-Toluidin in 50 ccm Sprit hinzu. Binnen 12 Stunden ist in der Kälte der Umsatz beendet, die wäßrig-alkoholische Lösung enthält viel Diazoaminotoluol, während das Toluidino-platonitrit in Form von blaßgelblichen, fast farblosen, spießigen Krystallen zurückbleibt. Die noch vorhandenen Beimengungen an Diazoaminotoluol, Toluidin und Alkalisalz werden durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther entfernt.

0.0729 g Sbst.: 0.0260 g Pt. — 0.0997 g Sbst.: 0.0352 g Pt. — 0.1200 g Sbst.: 0.1356 g  $\text{CO}_2$ , 0.0368 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0630 g Sbst.: 0.0079 g N (nach Dumas). — 0.1500 g Sbst.: 0.01872 g N (nach Dumas).

Toluidin-trinitrito-toluidinoplatosalt.

$[\text{N}_3\text{O}_6\text{PtC}_7\text{H}_9\text{N}]\text{H}\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ .

Ber. Pt 35.62, C 30.65, H 3.46, N 12.78.

Gef. » 35.66, 35.31, » 30.82, » 3.43, » 12.54, 12.48.

Trocken erhitzt, zerfällt das Salz unter Funkensprühen und Entwicklung von nitroresolartigen Produkten. Wasser, Alkohol, Äther lösen nicht merklich. Kalilauge (von 10%) wirkt erst beim Kochen langsam ein, in Gegenwart von Hydrazin fällt allmählich Platin aus. Eine Mischung von konzentriertem Ammoniakwasser mit dem gleichen Volumen Sprit läßt im Verlauf einiger Tage alles *p*-Toluidin als solches, sowie einen Teil der salpetrigen Säure austreten, ohne daß Diazoaminotoluol nachgewiesen werden kann. Der Rückstand besteht aus farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen von Diammino-platonitrit,  $[\text{N}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]$ , mit 60.37% Platin und 17.02% Stickstoff, statt

<sup>1)</sup> Die Frage nach dem Bau der  $\text{NO}_2$ -Gruppen in den Platonitriten wollen wir durch diese Benennung noch nicht berühren.

60.74% Platin und 17.44% Stickstoff. Rauchende Salzsäure greift nur langsam an, ersetzt allmählich die Nitritgruppen gegen Chlor und entzieht das salzartig gebundene Toluidin. Die zurückbleibenden blaßgrünlich-gelben Nadeln sind ein Toluidin-platochlorid, das in anderem Zusammenhang näher beschrieben werden soll.

**498. Emil Abderhalden, Paul Hirsch und Josef Schuler:  
Synthese von Polypeptiden: Derivate des Isoleucins.**

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Bei der partiellen Hydrolyse mehrerer Proteine sind Produkte erhalten worden, welche bei der totalen Hydrolyse neben verschiedenen Aminosäuren Leucin lieferten. So wurde beispielsweise aus Edestin eine Verbindung isoliert, an deren Aufbau nur Glykokoll und Leucin beteiligt sind. Die Analysenresultate und die Bestimmung des Molekulargewichts deuten auf ein Dipeptid. Dieses Produkt wurde in Form seines Anhydrids isoliert. Seine Eigenschaften — Löslichkeit, Drehungsvermögen, Krystallisation — stimmen jedoch mit denjenigen des *l*-Leucyl-glycinanhydrids nicht überein. Es liegt die Vermutung nahe, daß am Aufbau des isolierten Anhydrids neben dem gewöhnlichen Leucin auch das von Felix Ehrlich<sup>1)</sup> entdeckte *d*-Isoleucin beteiligt ist, d. h. mit anderen Worten, das isolierte Anhydrid ist nicht einheitlich, sondern enthält höchstwahrscheinlich neben *l*-Leucyl-glycinanhydrid *d*-Isoleucyl-glycinanhydrid. Diese Vermutung erhielt in der Tat eine Bestätigung, indem es gelang, bei der totalen Hydrolyse des isolierten Anhydrids neben *l*-Leucin und Glykokoll mit Sicherheit *d*-Isoleucin nachzuweisen. Wir begegneten dem *d*-Isoleucin bei der totalen Hydrolyse von beim partiellen Abbau von Proteinen erhaltenen Spaltprodukten noch oft und haben alle Ursache anzunehmen, daß Beimengungen von *d*-Isoleucin enthaltenden Polypeptiden die Krystallisation von vermeintlich gut gereinigten, *l*-Leucin aufweisenden Polypeptiden störten.

<sup>1)</sup> Felix Ehrlich, Über den neuen optisch-aktiven Nichtzucker, das Isoleucin. Ztschr. d. Vereins d. Zuckerind. **1904**, 975. — Über die Entstehung des Fuselöls. Ztschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **55**, 892 [1905]. — Über das natürliche Isomere des Leucins. Diese Berichte **37**, 1809 [1904]. — Über eine Synthese des Isoleucins. Diese Berichte **41**, 1453 [1908].