

stärkere Säuren, vielleicht durch Bildung complexer Molekularverbindungen.

In der gegenwärtigen orientirenden Mittheilung war ausschliesslich von den freien Säuren die Rede, weil offenbar die Kenntniss ihrer Molekularbeschaffenheit dem Verständniss ihrer Salze als Grundlage dienen muss.

Zu dem eingehenden Studium, welches das hier umgrenzte Gebiet erfordert, gehören auch Ermittlungen über die Natur der durch die verschiedenen Säuren gefällten Eiweissniederschläge. Die Literatur enthält darüber nur spärliche Angaben. Es erscheint aber nicht zweifelhaft, dass man es mit salzartigen Verbindungen zu thun hat, deren Zusammensetzung wegen des zerstörenden Einflusses des Wassers schwer feststellbar, vielleicht auch schwankend ist.

Geschieht die Fällung des Eiweisses wirklich durch gepaarte Moleküle der Säuren, so ist dasselbe als Reagens dem Ammoniak an die Seite zu stellen, welches in Lösungen der Säuren so häufig die Abscheidung saurer oder übersaurer Salze veranlasst.

Das Eiweiss wird unter dem wasserentziehenden Einfluss der Säuren bei der Salzbildung in eine unlösliche Modification übergeführt, welche auch häufig bestehen bleibt, nachdem die Säure durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist. Vielleicht hat man darin die Ursache für die geringe Geschwindigkeit der geschilderten Reaction zu suchen.

Die bekannte Hygroskopicität der stärkeren Säuren steht offenbar im Zusammenhange mit der Fähigkeit, Molekularverbindungen einzugehen; die gebräuchlichen Formeln für die Säuren bezeichnen nach dieser Anschauung ungesättigte Atomgruppen, welche entweder gepaarte Moleküle oder unter Wasseraufnahme einfache Hydrate zu bilden vermögen.

Charlottenburg, den 25. Februar 1903.

## 152. P. Walden: Ueber sogen. »Dinitroweinsäureester«.

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> über die Nitrirungsproducte der Weinsäureester habe ich die resultirenden Körper als Dinitroester bezeichnet. Aus diesem Anlass beile ich mich, einen complicirten Irrthum zurechtzustellen, der über 30 Jahre in der Chemie geherrscht hat und dessen Opfer auch ich geworden bin. Durch eine

<sup>1)</sup> Walden, diese Berichte 35, 4362—4366 [1902].

liebenswürdige Privatmittheilung des Hrn. Prof. Dr. L. Henry ist mir zuerst bekannt geworden, dass seine Studien über die Nitroproducte der Alkoholsäuren ausführlich an einem bisher in den Quellenwerken garnicht genannten Ort veröffentlicht worden sind; durch die Unkenntniss dieser Quelle ist eine unzutreffende Auffassung der Nitroweinsäureester herrschend geworden, welche erst jetzt, durch die oben publicirte Untersuchung von Frankland, Heathcote und Hartle<sup>1)</sup> klaggestellt worden ist.

Entsprechend den im Jahre 1870 veröffentlichten Angaben von Henry<sup>2)</sup> ist das bei 45—46° schmelzende Nitrirungsproduct des Weinsäurediäthylesters »Dinitroweinsäurediäthylester«. Da nun 1. laut Literatúrausweis in den klassischen Werken von Beilstein<sup>3)</sup> und Ladenburg<sup>4)</sup> diese Angabe Henry's unbeanstandet wiedergegeben, überhaupt keine weitere Arbeit mitgetheilt und jene Verbindung als Dinitroester in den Bestand der Chemie aufgenommen worden war, 2. der von mir auf's Neue dargestellte und genauer gemessene Ester denselben Schmp. 45—46° aufwies wie der Henry'sche Ester, so habe ich keine Veranlassung gefunden, diese Verbindung für etwas anderes zu halten, bezw. an ihrer Zusammensetzung Zweifel zu hegen. Wenn nun dieses Nitrirungsproduct des Diäthylesters der Weinsäure »Dinitroweinsäurediäthylester« war, so war es naturgemäss, die auf dem gleichen Wege gewonnenen Nitroproducte der anderen Weinsäureester ebenfalls als »Dinitroweinsäure«-Dimethylester, -Dipropylester u. s. w. zu betrachten. Leider sind nun diese Auffassungen irrthümlich und hervorgerufen durch eine unbegreifliche Lücke in den citirten Quellenwerken. In einer ausführlichen Arbeit Henry's<sup>5)</sup> vom Jahre 1873 wird von dem Forscher die (1870) mitgetheilte und in den Nachschlagewerken niedergelegte Ansicht als falsch bezeichnet und jene — bisher als »Dinitroweinsäurediäthylester« (Schmp. 45—46°) geführte — Verbindung als Nitrotartronsäureäthylester,  $\text{NO}_2\text{O} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , formulirt. — Hierzu muss ich nun bemerken, dass auch diese von Henry aus den Analysen abgeleitete Constitution des fraglichen Esters offenbar falsch sein muss: in dem Nitrotartronsäureester liegt ja ein Körper vor, welcher kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, daher optisch inactiv sein muss; dagegen kommt factisch dem bei 45—46° schmelzenden Körper eine sehr er-

<sup>1)</sup> Frankland, Heathcote und Hartle, Journ. Chem. Soc. 83, 154 [1903, Februar].

<sup>2)</sup> Henry, diese Berichte 3, 532 [1870].

<sup>3)</sup> Beilstein, Organische Chemie, I, 796 [1893], Ergänzungsbd. I, 396 ff. [1901], sowie Berichtigungen zu Bd. I in II., III. und IV. Bde.

<sup>4)</sup> Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, XIII, 171 [1895].

<sup>5)</sup> Henry, Annal. chim. phys. [4] 28, 428 [1873].

hebliche Rechtsdrehung zu, und zwar ist, wie ich (l. c.) zuerst nachwies,  $[\alpha]_D = +27.10^0$ !

Die Lösung des Räthselns über die wahre Constitution dieses scheinbar so einfachen Körpers und die Beseitigung der Kette von Irrthümern ist nun durch die soeben erschienene Publication Frankland's<sup>1)</sup> ermöglicht worden: hiernach ist der sog. Dinitroweinsäurediäthylester, bezw. Nitrotartronsäureester nichts anderes als Mononitroweinsäurediäthylester. In Folge dessen sind auch die anderen, von mir auf Grund von Analogieschlüssen als Dinitroester aufgeführten Nitrirungsproducte der Weinsäure — Mononitroweinsäureester (und zwar Dimethyl-, Dipropyl-, Diisobutyl-Ester).

Dieser Schluss wird durch folgende Daten bekräftigt, welche ich der citirten Arbeit Frankland's und seiner Schüler entnehme und mit den von mir mitgetheilten Angaben vergleiche:

Mononitroweinsäuredimethylester Frankland's <sup>2)</sup> :	Sogen. Dinitroweinsäuredimethylester Walden's <sup>3)</sup> :
Schmelzpunkt: 94.5—95.5°;	Schmelzpunkt: 92—94°;
Specifische Drehung in Aethylalkohol:	Specifische Drehung in Aethylalkohol:
$[\alpha]_D = +26.8-27.4^0$ .	$[\alpha]_D = +27.54^0$ .

(Der Dinitroester schmilzt bei 75°).

Mononitroweinsäurediäthylester Frankland's <sup>2)</sup> :	Sogen. Dinitroweinsäurediäthylester (bezw. Nitrotartronsäureester Henry's) von Walden <sup>3)</sup> :
Schmelzpunkt: 46—47°;	Schmelzpunkt: 45—46°;
Specifische Drehung in Methylalkohol:	Specifische Drehung in Methylalkohol:
$[\alpha]_D = +35.4-36.4^0$ .	$[\alpha]_D = +ca. 30^0$ .

(Der Dinitroester schmilzt bei 27°).

Hiernach ist nun 1. die in unseren Standardwerken vorkommende Bezeichnung und Literatur über den fraglichen Körper zurechtzustellen, und 2. die in meiner citirten Arbeit stillschweigend beibehaltene Auffassung über die Constitution der Nitrirungsproducte der Weinsäureester dahin abzuändern, dass sämtliche als Dinitroproducte angesprochene Körper Mononitroderivate sind, und zwar Mononitroweinsäure-Dimethylester, -Diäthylester, -Dipropylester und -Diisobutylester; demzufolge sind dann auch die Daten für die molekulare Refraction und Rotation ( $R, R_1$  und  $[M]_D$ ) auf das Molekulargewicht der Mononitroester umzurechnen.

Riga, Polytechnicum, physik.-chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> s. o.

<sup>2)</sup> Frankland, Heathcote, Hartle, Journ. Chem. Soc. 83, 163, 166, 167, 161 f. [1903].

<sup>3)</sup> Walden, diese Berichte 35, 4366, 4367 [1902].