

durch vergleichende Versuche festgestellt, daß das Jodmethylat des 1-Phenyl-5-methyl-pyrazols in Alkohol erheblich viel schwerer löslich ist, als das des isomeren 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols, das sich schon in der Kälte leicht löst, sowie, daß das Chloroplatinat der ersteren Base leichter in Alkohol-Salzsäure löslich ist, als das der letzteren. So erklärt es sich, daß das Claisen-Roosensche Platinsalz vom Schmp. 149° der Hauptmenge nach aus dem Platinat des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols besteht, während das Basengemenge, von dem dabei ausgegangen wurde, sicher der Hauptmenge nach 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol enthielt. Was das Jodäthylat betrifft, so schmilzt das aus meinem reinen 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol dargestellte bei 208° unter Aufschäumen, genau entsprechend den Angaben von Claisen und Roosen, und gerade so, wie das zum Vergleich mit übersandte Präparat.

Rostock, im Januar 1907.

76. R. Stoermer: Berichtigung zu meiner Abhandlung über die Synthese von Aldehyden und Ketonen aus asymm. disubstituierten Äthylenglykolen und deren Äthern¹⁾.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 24. Januar 1907.)

Ich hatte angegeben, daß beim Erhitzen von Phenoxy-ditolyläthylen mit alkoholischem Kali auf 240° neben der entsprechenden Äthoxyverbindung auch Di-*p*-tolyläthylen, $(C_7H_7)_2C:CH_2$, entstehe, das mein Mitarbeiter Hr. Sibbern-Sibbers als Öl vom Sdp. 186° bei 20 mm Druck isoliert und außer durch die Analyse durch die Überführung in Ditolylketon und dessen Oxim identifiziert hatte. Hr. Prof. Bistrzycki war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß dies früher als Öl beschriebene Äthylen von ihm²⁾ fest erhalten worden sei und bei 61° schmelze. Eine von mir sofort angestellte Nachprüfung des Sibbersschen Präparats ergab, daß es beim Impfen mit einer mir freundlichst von Hrn. Bistrzycki überlassenen Probe seines festen Ditolyläthylens zwar nicht erstarrte, wohl aber beim Abkühlen in einer Kältemischung. Die dabei gewonnenen Krystalle schmolzen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 26—27°, die Menge war aber zu gering, um eine größere Anzahl von Krystallisationen damit vorzunehmen. Während das obige Produkt auf Per-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2288 [1906].

²⁾ Diese Berichte **38**, 840 [1905].

manganat sehr stark einwirkte, zeigten die erhaltenen Krystalle kaum noch entfärbende Wirkung. Es liegt daher der Schluß nahe, daß hier Mischkrystalle von Ditolyl-äthylen mit Ditolyl-methan (Schmp. 22—23°) vorlagen. Die Zahlen für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Methanderivats, $C = 91.8$ und $H = 8.2$, liegen so dicht bei denen des Äthylenabkömmlings $C = 92.3$ und $H = 7.7$, daß ein Irrtum Sibbers, der $C = 92.19$ und $H = 7.98$ fand, wohl begreiflich erscheint. Das Ditolyläthan ist flüssig, kommt also nicht in Frage.

Die Angaben Bistrzyckis über das Ditolyläthylen sind also als die richtigen anzusehen.

Rostock, im Dezember 1906.

77. Emil Fischer:

Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor ungefähr 10 Jahren hat Hr. P. Walden unter dem Titel »Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden« fünf Abhandlungen¹⁾ veröffentlicht, in denen gezeigt wird, daß optisch-aktive Substanzen ohne den Umweg über die Racemkörper direkt in ihre Antipoden verwandelt werden können.

Diese Entdeckung war seit den grundlegenden Untersuchungen Pasteurs die überraschendste Beobachtung auf dem Gebiete der optisch-aktiven Substanzen. Wenn sie trotzdem seither kaum mehr Gegenstand der Diskussion oder experimentellen Forschung gewesen ist, so dürfte das wohl dem Eindruck zuzuschreiben sein, daß das Phänomen durch Walden eine erschöpfende Behandlung erfahren hat.

Seine Versuche erstrecken sich vorzugsweise auf die beiden aktiven Äpfelsäuren, die entsprechenden Halogenbernsteinsäuren und die eine aktive Asparaginsäure. Die wichtigsten Resultate hat Walden in folgendem Schema²⁾ zusammengefaßt, in dem die Übergänge unter

¹⁾ Diese Berichte **29**, 133 [1896]; **30**, 2795 und 3146 [1897]; **32**, 1833 und 1855 [1899].

²⁾ Diese Berichte **30**, 3151 [1897].