

Allyl-imide sind unlöslich in Wasser oder Petroläther, wenig löslich in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, doch in der Wärme leicht löslich in diesen Lösungsmitteln und auch löslich in Äther. Das Benzyl- und Bromäthyl-Derivat unterscheidet sich von den Alkyl- und Allyl-Verbindungen durch seine Unlöslichkeit in Äther. Das *p*-Nitro-benzyl-Derivat ist ganz unlöslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, selbst beim Kochen. Das Derivat aus Monochlor-aceton ist unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr löslich in warmem Alkohol und leicht löslich in siedendem Wasser. Das Produkt aus Monochlor-essigsäure-äthylester ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; in kaltem Wasser ist es unlöslich, etwas löslicher ist es in siedendem Wasser. Der Stickstoff-Gehalt der reinen Krystalle wurde mittels der Kjeldahlschen Methode bestimmt.

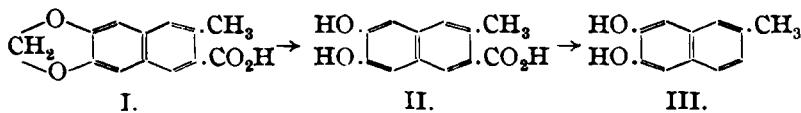
318. W. Borsche und J. Niemann: Über Podophyllin.

[Aus. d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 19. September 1932.)

In dem soeben erschienenen Heft 8 dieser „Berichte“ finden wir auf S. 1536 ff. eine Arbeit von Späth, Wessely und Lise Kornfeld über die Konstitution von Podophyllotoxin und Pikro-podophyllin. Wir haben dieses Gebiet durch mühevolle (zunächst überwiegend analytische) Arbeit, über die wir vor einem $\frac{1}{2}$ Jahr eine längere Mitteilung in den „Annalen“ veröffentlichten¹⁾, aufs Neue erschlossen. Hr. Späth gibt an, daß „seine Untersuchung über die Konstitution des Podophyllotoxins schon längst im Gange war, als unsere Arbeit über das gleiche Thema erschien“. Davon hat uns Hr. Späth in keiner Weise unterrichtet, obgleich wir uns den weiteren Ausbau unserer Versuche in unserer Abhandlung unmißverständlich vorbehalten hatten.

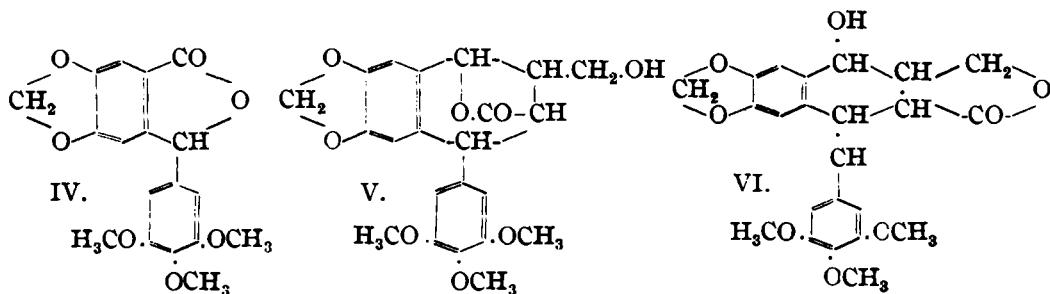
Die von Späth, Wessely und Lise Kornfeld vorgeschlagenen Formeln für Podophyllomeronsäure, Podophyllotoxin und Pikro-podophyllin sind nicht zutreffend. Die von uns erstmalig gewonnene Podophyllomeronsäure, $C_{13}H_{10}O_4$, ist 6,7-Methylendioxy-2-methyl-naphthalin-3-carbonsäure (I). Denn sie läßt sich über Phyllomeronsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, (II) und Phyllomerol, $C_{11}H_{10}O_2$ (III), zu 2-Methyl-naphthalin abbauen:



Daraus und aus dem Auftreten von ω -[3'.4'.5'-Trimethoxy-phenyl]-4.5-methylendioxy-phthalid, $C_{18}H_{16}O_4$ (IV), beim oxydativen Abbau

¹⁾ A. 494, 126 [1932].

der Podophyllsäure folgen im Verein mit unseren früheren Beobachtungen für Podophyllotoxin und Pikro-podophyllin die Formeln V und VI:



Die ausführliche Begründung für diese Formeln geben wir in einer II. Abhandlung über Podophyllin, die bereits Anfang August abgeschlossen wurde und sich zurzeit im Druck befindet.

319. K. v. Auwers: Über Triacetyl-methan.

(Eingegangen am 26. September 1932.)

In seinem Werk¹⁾ verficht W. Hückel die These, daß bei den Metall-derivaten enolisierbarer Ketone grundsätzlich ein Gleichgewicht zwischen O- und C-Salz — wenn der Kürze halber diese Ausdrucksweise gestattet ist — anzunehmen sei, bezweifelt aber selber die Möglichkeit eines Nachweises der jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorhandenen C-Derivate. Im Hinblick auf diese Anschauung verdienen eigenartige Beobachtungen von Birkenbach, Kellermann und Stein²⁾ am Triacetyl-methan Interesse. Sie fanden, daß das Kaliumsalz der Verbindung je nach dem Grad der Verdünnung und je nach An- oder Abwesenheit von Alkali das Absorptionspektrum der Enol- oder der Keto-Form zeigt. Beim Silbersalz verschwand dagegen das anfangs vorhandene Enol-Spektrum im Laufe einiger Stunden, und nach einigen Tagen war an seine Stelle das Spektrum der Keto-Form getreten.

Im Fall des Kaliumsalzes lassen sich die Erscheinungen zwangslös auf den wechselnden Grad der Hydrolyse eines O-Salzes zurückführen, während das eigentümliche Verhalten des Silbersalzes die Frage offen läßt, ob etwa an eine Umlagerung im Sinne Hückels gedacht werden könnte. Vor einem so weitgehenden, den allgemeinen Anschauungen widersprechenden Schluß wäre jedoch eine weitere gründliche Untersuchung des Triacetyl-methans erforderlich, zumal einige Angaben der Autoren m. E. Bedenken erwecken. So soll sich die Substanz unter Benutzung von Phenol-phthalein als Indicator scharf titrieren lassen, andererseits aber erst durch einen großen Überschuß von Alkali völlig enolisiert werden. Auch dürfte es fraglich sein, ob eine so leicht verseifbare Substanz tatsächlich in Gegenwart von $n/2$ -Kalilauge einige Zeit unverändert bleibt.

¹⁾ Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie I, 199ff. [1931].

²⁾ B. 65, 1071 [1932].