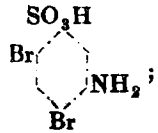
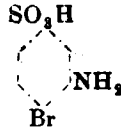


150° schnell in die Dibromamidosulfobenzolsäure



wird diese mit Wasser 4 Std. auf 250° erhitzt, so bildet sich zuerst

die Bromamidosulfobenzolsäure



und zuletzt Met-

amidossulfobenzolsäure.

Abweichend von den übrigen Säuren wird bei diesen nicht die Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$ , sondern das Br gegen H ausgetauscht, der dabei aus dem Wasser abgeschiedene Sauerstoff wird wahrscheinlich auf einen Theil der Substanz oxydirend wirken, wofür das Auftreten braun gefärbter, bei längerem Erhitzen theerigen Produkte spricht.

Greifswald, 7. Aug. 1877.

#### 394. Carl Reischauer: Das Juglon (Nucin).

(Aus dessen Nachlasse mitgetheilt von Griessmayer).

In früheren Jahrgängen von Buchner's Repertorium der Pharmacie (V. und VII.) war von Reischauer und Vogel gemeinschaftlich über einen neuen Körper berichtet worden, welchen beide HH. aus den grünen Schalen der Wallnüsse (*Juglans regia*) dargestellt hatten. Dieser anfangs Nucin, später aber Juglon genannte Körper krystallisirt in langen, gelben Nadeln, anblimirt schon bei 90° C. und löst sich in Ammon mit prachtvoll rother Farbe auf. Er enthält keinen Stickstoff. Die Elementaranalyse des Juglons und seiner Kupferverbindung ist meines Wissens noch nirgends publicirt, und so übergebe ich denn das, was sich hierüber im Nachlasse Reischauer's, meines verehrten und leider allzufrüh dahingegangenen Freundes findet, der Oeffentlichkeit. Das in der Zwischenzeit von Phipson (*Cts. rend. t. 69, pag. 1372*) mit demselben Rohmaterial dargestellte Regianin scheint mit dem Juglon identisch, aber nur weniger rein gewesen zu sein.

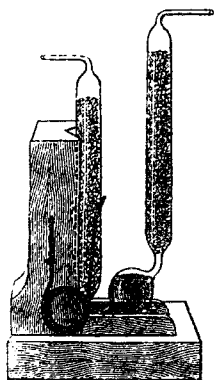
Ich lasse nunmehr wörtlich folgen, was sich in Reischauer's Manuscript hierüber findet:

Da wir durch die Operationen vom verwichenen Herbste mit hinlänglichem Materiale versehen waren, so konnten wir nun daran denken, die Specialuntersuchung des vorliegenden Körpers zu beginnen. Bei der Flüchtigkeit des Körpers schien es nicht rathsam, die Mischung mit Kupferoxyd auch nur bei wenig erhöhter Temperatur durch die

Luftpumpe auszutrocknen, und es wurde darum ein anderer Weg der Mischung mit dem Kupferoxyd angewendet. Das entsprechend vorgerichtete Verbrennungsrohr wurde zunächst mit dem von der Substanz freibleibenden ganz heiss beschickt, dann ein loser Asbestpfropf aufgesetzt und eine zweite Menge Kupferoxyd, bestimmt für die Mischung mit der Substanz, heiss eingefüllt.

Nach dem Erkalten in der durch Kork geschlossenen Röhre wurde die Substanz rasch eingebracht und im nächsten Falle durch Umschütteln mit dem Kupferoxyd gemengt. Dann wurde ein zweiter Asbestpfropf aufgesetzt, etwas stark, um die Wärmeleitung völlig herabzustimmen und die Röhre nun bis zur Mündung mit abermals ganz heissem Kupferoxyd gefüllt.

Auf diese Weise ist die Gefahr des Wasseranziehens vom Kupferoxyd auf's Möglichste entfernt und die flüchtige Substanz doch gegen den Einfluss der Wärme geschützt. Diese Art der Anordnung der Mischung zwischen zwei Asbestpfropfen ist auch namentlich noch da zu empfehlen, wo durch die Asche der zu verbrennenden Substanz das Kupferoxyd verunreinigt wird; die zur Mischung mit der Substanz gehörende Schicht ist alsdann leicht von dem nicht verunreinigten Kupferoxyd zu trennen. Diese Verbrennungen wurden wieder (wie die Analysen des Cyankupferammons) mit dem Sauerstoffstrome, der erst ein Uförmiges Rohr mit Kalilauge, dann zwei mit engl. Schwefelsäure und endlich noch eins mit Stückchen Kalihydrats gefüllt passirte, beendet. Wir wollen bei dieser Gelegenheit einschaltungsweise ein wenig näher auf die Construction der zwei für diesen und ähnliche Zwecke von uns gebrauchten sog. Uförmigen Röhren eingehen. Die



beiden verticalen mit Bimsteinstückchen gefüllten Schenkel sind unten statt wie gewöhnlich einfach umgebogen, durch eine in der Richtung des Gasstromes schräg nach oben ansteigende Kugel verbunden. In ihr sammelt sich der Ueberschuss der Flüssigkeit für die Benetzung des Bimsteins, und der Gasstrom ist genöthigt, diesen Antheil der Flüssigkeit als Gasblasen zu passiren, wodurch eine um so völligerer Ausnutzung der Wirkung der Flüssigkeit bezweckt wird. Durch Neigung der Schenkel ist es leicht, vor jeder Operation den Bimstein aus dieser Vorrathskammer der Beschickungsflüssigkeit neu zu imprägniren. Um die lästigen Korkverbindungen zu umgehen, sind Einströmungs- und Ausströmungsrohr direct an die Schenkel angelöthet, nachdem dieselben zuvor mit dem Bimstein angefüllt wurden. Als Halter für diese Röhren dient die hölzerne, mit dreieckiger Rinne zur Aufnahme des einen Schenkels versehene

beiden verticalen mit Bimsteinstückchen gefüllten Schenkel sind unten statt wie gewöhnlich einfach umgebogen, durch eine in der Richtung des Gasstromes schräg nach oben ansteigende Kugel verbunden. In ihr sammelt sich der Ueberschuss der Flüssigkeit für die Benetzung des Bimsteins, und der Gasstrom ist genöthigt, diesen Antheil der Flüssigkeit als Gasblasen zu passiren, wodurch eine um so völligerer Ausnutzung der Wirkung der Flüssigkeit bezweckt wird. Durch Neigung der Schenkel ist es leicht, vor jeder Operation den Bimstein aus dieser Vorrathskammer der Beschickungsflüssigkeit neu zu imprägniren. Um die lästigen Korkverbindungen zu umgehen, sind Einströmungs- und Ausströmungsrohr direct an die Schenkel angelöthet, nachdem dieselben zuvor mit dem Bimstein angefüllt wurden. Als Halter für diese Röhren dient die hölzerne, mit dreieckiger Rinne zur Aufnahme des einen Schenkels versehene

Vorrichtung. Durch eine Feder von Eisendraht mit doppelter Spiralförmigkeit, deren Ende rechtwinkelig umgebogen ist und auf den einen Schenkel drückt, wird der Apparat darin festgehalten, ist indess leicht behufs Reinigung oder neuer Beschickung etc. durch Abbiegen der Feder auszulösen. Als Anheftung der letzteren dient ihr anderes, gleichfalls aber weniger lang im rechten Winkel umgebogenes und zugespitztes Ende, das nagelartig in das Holz hineingeschlagen wird und ein weiter unten befindlicher, hufeisenförmiger kleiner Krampen, der den Draht der Feder umfassend, in das Holz eingeschlagen ist.

Das Trocknen des Juglons geschah im Exsiccator und zeigte dasselbe auch bei längerem Verweilen darin keine Gewichtsabnahme; es scheint also durchaus nicht hygroskopisch zu sein. Verwendet wurden für die Analyse schöne reingelbe Nadeln, durch Sublimation erhalten.

Den 1. Febr. Juglon lufttr. . . . .	0.266	} const.
Bis 7. - - - im Exsic. . . . .	0.266	
Zurück bei der Elem.-Anal. . . . .	0.012	
Dh. Substanz . . . . .	0.254	
Kaliapparat nachher . . . . .	40.579	
- vorher . . . . .	39.938	
Dh. Kohlensäure . . . . .	0.641	
Zugehörig CaCl-Rohr nachher . . . . .	22.036	
- - vorher . . . . .	22.031	
Dh. weitere CO <sub>2</sub> . . . . .	0.005	
Kohlensäure im Ganzen . . . . .	0.646	od. 69.36 pCt. C.
Chlorcalciumrohr nachher . . . . .	25.078	
- vorher . . . . .	24.989	
Dh. Wasser . . . . .	0.089	od. 3.89 pCt. H.

Berechnen wir nun aus diesen Daten das Atomverhältniss unserer Verbindung, so ergibt sich:

	Gefunden.	Atomverhältniss.	đ 8.344.	: đ 8.890.
C	69.36 pCt.	: 6 = 11.560	3.756	2.972
H	3.89 -	: 1 = 3.890	1.163	1.0
O	26.75 -	: 8 = 3.344	1.000	0.86.

Ein ähnliches Resultat lieferte eine zweite Elementaranalyse, in derselben Weise ausgeführt, bis auf die Mischung mit dem in der Röhre erkalteten Kupferoxyd, die dabei mittelst des korkzieherartig gewundenen Drahtes ausgeführt wurde, also in der offenen Röhre geschah. nach der Mischung folgt wieder, wie in der vorigen Operation, ein grosser Asbestpfropf und dann heisses Kupferoxyd bis zur Mündung.

Substanz im Exsic. . . . .	0.267
Zurück . . . . .	0.011
Dh. Substanz . . . . .	0.256
Kaliapparat nachher . . . . .	41.4045
vorher . . . . .	40.763

Dh. Kohlensäure . . . . .	0.6415
Zugehörig Ca Cl-Rohr nachher	22.114
- - - - - vorher .	21.107
Dh. Kohlensäure . . . . .	0.007
Kohlensäure im Ganzen . . .	0.6485 od. = 69.09 pCt. C.
Chlorcalciumrohr nachher . .	25.165
- - - - - vorher . . .	25.076
Dh. Wasser . . . . .	0.089 od. = 3.86 pCt. H.

Hieraus erhält man wieder für das Atomverhältniss:

	Gefunden.	Atomverhältniss.	: $\bar{d}$ 3.86.	: $\bar{d}$ 3.381.
C	69.09 pCt.	: 6 = 11.515	2.98	3.406
H	3.86 -	: 1 = 3.86	1.00	1.141
O	27.05 -	: 8 = 3.381	0.88	1.000
	<u>100.00.</u>			

Die Resultate dieser beiden Analysen lassen wohl keinen Zweifel, dass das Atomverhältniss zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff wie 1 : 3 in unserer Substanz ist; dagegen entspricht der Sauerstoffgehalt keinem so einfachen Verhältnisse.

Die Zusammensetzung nähert sich offenbar sehr der des Chinons,  $C_{12}H_4O_4$ , mit dem der Körper auch durch seine übrigen Eigenschaften eine entschiedene Verwandtschaft darthut, nach der Analyse aber offenbar weniger Sauerstoff enthalten würde. Die empirische Zusammensetzung nähert sich der Formel  $C_{36}H_{12}O_{10}$ , d. h. dem Dreifachen der Formel des Chinons weniger 2 Aeq. Sauerstoff, welche Aufstellung indess noch einer weiteren Bestätigung bedarf. Vergleichen wir die aus jener Formel abgeleitete Zusammensetzung mit der gefundenen, so erhalten wir:

	Gefunden		Berechnet	Mittel d. Anal.	
	I.	II.	$C_{36}H_{12}O_{10} = 308$		
C	69.36	69.09	70.13	216	69.23
H	3.89	3.86	3.90	12	3.87
O	26.75	27.05	25.97	80	26.90
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>308</u>	<u>100.00.</u>

Es musste zur weiteren Controlle der Zusammensetzung und des Aequivalents unserer Substanz nun zunächst wünschenswerth sein, eine constante Verbindung derselben mit einem bekannten Körper darzustellen. Die Indifferenz des Körpers setzt der Auffindung derartiger Verbindungen indess ein grosses Hinderniss entgegen. Die ausgezeichnete Reaction mit Kupfer, die für den Körper so besonders charakteristisch ist, musste uns bestimmen, uns zunächst fest an diese zu halten und eine Abscheidung der dabei sich bildenden rothen Verbindung anzustreben. Dieselbe gelang auch endlich in höchst zufriedenstellender Weise. Wenn man eine alkoholische Lösung des

sublimirten Juglons mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung oder auch wässerigen von essigsauerm Kupfer versetzt, so tritt zunächst wieder die früher schon erwähnte rothe Färbung ein, bei Anwendung des essigsauern Kupfers folgt dieser aber zugleich eine reichliche Ausscheidung broncefarbig metallisch glänzender, kleiner Krystalle, die bei durchfallendem Lichte schön violett erscheinen. Hier ist also unsere Substanz im Stande, die Affinität der Essigsäure zum Kupferoxyd zu überwinden und diese auszutreiben, wovon die nachfolgende Notiz den Grund angeben dürfte. Um die Ausscheidung grösserer Krystalle zu bewirken wurde versucht, für diesen Zweck die heissen alkoholischen Lösungen des Juglons und neutralen essigsauern Kupfers zu vermischen und dabei die Kupferlösung zuvor im Wasserbade erwärmt. Hierbei begann dieselbe indess alsbald sich milchig zu trüben und schied alsdann braunes Kupferoxydhydrat (?) aus, während die überstehende Flüssigkeit stark saure Reaction annahm. Es zerfällt also die alkoholische Lösung des essigsauern Kupferoxyds schon bei geringer Temperaturerhöhung in die sich ausscheidende Base und freie Säure. Die Flüssigkeit ging jedoch bei der Filtration trübe durch das Filter und gestattete daher nicht recht ein Urtheil über die Vollständigkeit dieser Zerlegung. Dieser Uebelstand zeigte sich nicht bei einer in einem Glasrohre eingeschmolzenen Probe, die einige Zeit bei  $108^{\circ}$  im Kochsalzbade erhalten war; als in ihr der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt wurde, enthielt das Filtrat nur noch eine Spur von Kupfer, die Zerlegung war also wohl eine vollständige. Beim Verdunsten der bis zum Zerfallen erhitzten alkoholischen Lösungen löste sich das ausgeschiedene Kupferoxyd indess wieder und es regenerirte sich neutrales essigsaueres Kupfer.

Ein ähnliches Zerfallen in der Wärme ist ja auch an den wässerigen Lösungen des essigsauern Eisens und der essigsauern Thonerde bereits bekannt. Aus diesem Verhalten erklärt sich indess wohl ungezwungen die Bildung der Juglonkupferverbindung durch Vermischen der beiden alkoholischen Lösungen. Die des essigsauern Kupfers ist schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Zerfallen äusserst nahe und die Verwandtschaft des Juglons zum Kupferoxyd zwang dasselbe daher, sie wirklich stattfinden zu lassen. Wie aus dem früheren bereits hervorgeht, wird diese Verbindung durch stärkere Säuren wieder zerlegt und kann alsdann das unveränderte Juglon durch Aether daraus wieder aufgenommen werden. — Es folgten jetzt einige einleitende Versuche, den Gehalt von Kupfer in dieser neuen Verbindung zu ermitteln, um auf deren Resultat eine exacte Methode der Darstellung derselben zu gründen. Die dafür zunächst verwandte Methode war, das Juglonkupfer in Wasser vertheilt durch Schwefelsäure zu zersetzen und zugleich das ausgeschiedene Juglon durch Aether aufzunehmen, dann

aber das Kupferoxyd durch Natronlauge auszufällen und als  $\text{CuO}$  zu wägen. Dieses ergab nun:

Juglonkupfer lufttr. . . . .	0.609
2 Asp. tr. Luft bei $100^{\circ}$ C. . . . .	0.562
1 - - - - -	0.560
1 - - - - -	const.
Kupferoxyd . . . . .	0.111

und für das durch Extraction mit Aether wiedergewonnene Juglon:

1. Extraction . . . . .	0.390
2. - . . . . .	0.130
3. - . . . . .	0.038
4. - . . . . .	0.004
Dh. Juglon im Ganzen wiedererhalten . . . . .	0.472
Dazu das gefundene $\text{CuO}$ . . . . .	0.111
Giebt gefunden . . . . .	0.583
Angewandtes Juglonkupfer . . . . .	0.560.

Hier wurde also durch die Addition der bei der Analyse gefundenen Componenten ein Mehr über das Gewicht der angewandten Substanz erhalten. Wenn anders hier kein analytischer Fehler obwaltet, das Juglon also wiederum vollständig trocken zur Wägung kam, kein Alkali im Kupferoxyd eingeschlossen blieb u. s. w., so würde dieses Resultat dafür sprechen, dass die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Kupferverbindung metallisches Kupfer in die Formel des Juglons an die Stelle von H substituirt enthalte, also unter Abscheidung von Wasser sich bilde. Nimmt man diese Voraussetzung an, so würde man also durch Wiederaufnahme dieses Wassers bei der Analyse eine dem dem Kupfergehalte äquivalente Wassermenge als Ueberschuss erhalten haben müssen. Dieses giebt aber:

Angewandte Substanz . . . . .	0.560
Die 0.111 $\text{CuO}$ äquivalente Wassermenge . . . . .	0.025
Dh. Summe . . . . .	0.585
Gefunden . . . . .	0.583.

Ungeachtet der Uebereinstimmung dieser beiden letzten Werthe bedarf indess die erwähnte Voraussetzung einer weiteren experimentellen Bestätigung. Leitet man aus dem gefundenen Kupferoxydgehalt und der angewandten, bei  $100^{\circ}$  trockenen Substanz die mit einem Aequivalent Cu oder  $\text{CuO}$  verbundenen Menge Juglons (resp. deshydratirten Juglons) ab, so hat man:

Auf 1 Aequivalent Cu kommen 160.6 Th.,

wollte man die Formel  $\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$  halbiren, wodurch also  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_5$  entstände; so würde dieses 154 als Aequivalent-Gewicht geben, und wenn gar noch ein Aequivalent HO bei der Bildung der Kupferverbindung, ausgeschieden wurde nur  $145 = \text{C}_{18}\text{H}_5\text{O}_4$  als mit Cu

verbunden; Werthe die von den gefundenen beträchtlich abweichen. Ebenso ergibt sich für den procentischen Cu- und CuO-gehalt: Gefunden auf 100 Thle. Juglonkupfer bei 100° C. 15.83 pCt. Cu. oder CuO - - - - - 19.66 % CuO.

Die Formel  $C_{18}H_5CuO_5$  verlangt aber 17.16 pCt. Cu.

und ebenso  $C_{18}H_6O_5CuO$  . . . . . 16.36 % Cu.

Es ist indess wohl unstatthaft, diese Speculation auf die rationelle Formel unserer Verbindung auf Grund dieser einzigen einleitenden Bestimmung weiter fortführen zu wollen. Die analytischen Daten reichen indess hin, uns die annähernde Menge von CuO anzugeben, welche wir bei der Darstellung unserer Kupferverbindung dem Juglon zuzufügen haben. Es verlangt nämlich demnach:

1 Thl. Juglon . . . 0.6227 Thle. CuO. Ac. HO,

welches Verhältniss also den weiteren Darstellungsoperationen zu Grunde zu legen ist.

### 395. F. Wöhler: Berichtigung.

Um den Schein leichtfertiger Angaben abzuwehren, sehe ich mich zu folgender Bemerkung genöthigt: Hr. Classen tadelt im vorigen Hefte die angeblich von mir vorgeschlagene Methode der quantitativen Trennung des Eisens vom Kobalt und Nickel. Ich habe hiervon kein Wort gesagt. In der No. 6, Seite 546 von mir mitgetheilten Notiz ist nur von der Trennung des Arsens von jenen Metallen durch Oxalsäure die Rede, nur zum Zweck der Reindarstellung und nicht zur quantitativen Bestimmung derselben.<sup>1)</sup>

### 396. Rud. Biedermann u. S. Gabriel: Die Rothfärbung gelber Ziegelsteine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni von Hrn. Rud. Biedermann.)  
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXVII.)

Bei den in neuerer Zeit ausgeführten Robbauten bedient sich der Architekt häufig der gelben Ziegelsteine zur äusseren Bekleidung der Bauwerke. Diese gelben Steine werden aus einem stark kalkhaltigen Ziegelthof angefertigt, der sich in seiner Zusammensetzung dem Thonmergel nähert. Beim Brennen dieses Materials, besonders wenn dasselbe im Hoffmann'schen Ringofen geschieht, macht der Fabrikant aber oft die unliebsame Erfahrung, dass die gelbe Fläche des Steines

<sup>1)</sup> In dieser Notiz ist am Schluss zu lesen: das aufgelöste Eisen, statt die aufgelösten Eisenmassen; denn viel Eisen kann sich nicht auflösen, da der Kupfergehalt in solchen Erzen in der Regel nur gering ist.