

sich beim Erkalten in Büscheln sehr feiner bei 246° constant schmelzender Nadeln aus. Die Analyse zeigte, dass diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehende besitzt.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
C	72.00	71.78 pCt.
H	5.00	5.09 »
O	7.00	7.45 »

Wir haben bis jetzt keine Versuche angestellt, um die Natur dieser Isomerie aufzuklären.

Das Studium dieser Reaktionen wird fortgesetzt. Das Verhalten des Dioxystilbendiamins in den angedeuteten Richtungen soll ebenfalls studirt werden.

London, Oktober 1884. Normal School of Science.

527. F. Mylius: Ueber das α - und β -Hydrojuglon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. October*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vogel und Reischauer¹⁾, welche zuerst aus den grünen Fruchtschalen des Wallnussbaumes das Juglon (Nucin) darstellten, sowie Phipson²⁾, der es unter dem Namen Regianin beschreibt, sprechen sich dahin aus, dass die isolirte Substanz als solche in den Nusschalen vorhanden sei. Nach Versuchen, mit denen ich mich während der letzten Monate beschäftigt habe, ist diese Annahme nicht gerechtfertigt.

Das Juglon ist ein Produkt, welches erst bei der Verarbeitung der Nüsse durch Oxydation entsteht.

Es ist mir gelungen, aus den grünen Nusschalen zwei krystallisirte isomere Stoffe zu gewinnen, die zu dem Juglon in der Beziehung stehen wie die Dioxybenzole zu dem Chinon. Die Bezeichnung der Verbindungen als α - und β -Hydrojuglon ergibt sich daher von selbst.

Ihre Hauptkennzeichen sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

*) Siehe Seite 2380.

¹⁾ Vogel und Reischauer, Jahresbericht 1856, 693.

²⁾ Phipson, Comptes rend. t. 69, 1372.

α -Hydrojuglon	β -Hydrojuglon
farblose Blättchen	farblose Blättchen
Schmelzpunkt 168—170°	Schmelzpunkt 97°
löslich in 200 Theilen Wasser von 25° (annähernd)	löslich in 900 Theilen Wasser von 25° (annähernd)
leicht löslich in Alkohol und in Aether	schwer löslich in Alkohol und in Aether
unlöslich in Chloroform	leicht löslich in Chloroform
leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, welche an der Luft schnell in Roth übergeht	leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, welche an der Luft schnell in Roth übergeht
wird durch Eisenchlorid in Juglon übergeführt	wird durch Eisenchlorid blut- roth gefärbt
ebenso durch Bromwasser	Bromwasser erzeugt ein brom- haltiges Produkt.

Während das α -Hydrojuglon durch die verschiedensten Oxydationsmittel, auch durch den Sauerstoff der Luft, in Juglon übergeführt wird, zeigt sich das in viel kleinerer Menge auftretende β -Hydrojuglon beständiger gegen oxydierende Einflüsse.

Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, dass sich die Verbindungen künstlich auf einfache Weise in einander überführen lassen.

Die Hydrojuglone sind zur Zeit des Wachstums in allen grünen Theilen des Wallnussbaumes als solche enthalten; die Schalen der reifen Nüsse dagegen liefern keine Spur von Hydrojuglon; durch den Process der Reife werden die Hydrojuglone in complicirtere Verbindungen übergeführt. Wenn es mir auch bis jetzt nicht möglich gewesen ist, diese complicirten Verbindungen zu isoliren, so habe ich doch für ihr Vorhandensein in den reifen Nusschalen die deutlichsten Beweise. Man kann diese Verbindungen als Quelle zur Gewinnung des Juglons sowie der Hydrojuglone benützen, je nach den Reagentien, mit welchen man den wässrigen Auszug der Nusschalen behandelt; an welche Stoffe die Hydrojuglone in den reifen Nüssen gebunden sind, ist mir noch völlig unbekannt.

Das Material, welches ich anfangs Juli aus unreifen Nüssen gewonnen hatte, erlaubte mir, dem Studium der Hydrojuglone näher zu treten; meine Versuche haben sich bis jetzt vorwiegend auf die α -Verbindung bezogen.

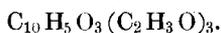
Zunächst galt es, die Zusammensetzung der gefundenen Substanzen festzustellen.

Für das Juglon stellt Reischauer die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ auf. Unter der Voraussetzung, dass das Juglon mit dem Chinon in Parallele

gestellt werden kann, würde alsdann dem Hydrojuglon die Formel $C_{18}H_{14}O_5$ zukommen. Die Analysen, welche die Isomerie meiner Verbindungen nachwiesen, entsprachen einer derartigen Zusammensetzung nicht; es ergab sich vielmehr, dass der richtige Ausdruck für die beiden neuen Phenole die Formel $C_{10}H_8O_3$, und für das Juglon $C_{10}H_6O_3$ ist.

Das Juglon liefert bei der Reduktion ausschliesslich das α -Hydrojuglon; die β -Verbindung steht demnach zu dem Juglon in keiner directen Beziehung.

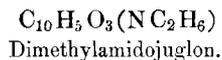
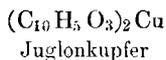
Obwohl die Neigung des α -Hydrojuglons, sich an der Luft zu oxydiren, das Arbeiten mit dieser Substanz ausserordentlich erschwert, liessen sich doch einige Derivate und Spaltungsprodukte gewinnen, welche über die Natur der Verbindung Aufschluss geben. So erhält man beispielsweise durch Digestion mit Essigsäureanhydrid eine wohl definirte Acetylverbindung vom Schmeltpunkt 124^0 ; in derselben sind drei Acetylgruppen vorhanden, entsprechend dem Ausdruck



Aus der Lösung des α -Hydrojuglons oder des Juglons in organischen Basen gewinnt man durch Oxydation an der Luft stickstoffhaltige Verbindungen des Juglons. Besonders leicht ist die Verbindung mit Dimethylamin darzustellen, welche in rothen glänzenden Tafeln krystallisirt. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung:



Ob dieser Körper genau den Substitutionsprodukten entspricht, welche man durch Digestion der Chinone mit organischen Basen gewinnt, z. B. der Verbindung $C_{10}H_5O_2(NC_2H_6)$ aus Naphtochinon und Dimethylamin, möchte ich noch unentschieden lassen; einstweilen stelle ich die in Alkali unlösliche Substanz der rothen Kupferverbindung an die Seite, welche schon Reischauer beobachtet hat, und deren Analyse von mir wiederholt worden ist:



Bei der Behandlung der Verbindung mit Salzsäure wird das Dimethylaminradical durch Hydroxyl ersetzt und man erhält ein Oxyjuglon von der Zusammensetzung



welches den Charakter einer starken Säure besitzt.

Schmilzt man die Hydrojuglone mit Aetzkali, so entstehen Phenol, Salicylsäure und Metoxybenzoëssäure.

Der Aufsatz von August Bernthsen¹⁾ über das Juglon in dem Ferienheft, welcher mir zu dieser kurzen Mittheilung Veranlassung giebt, enthält die auf Grund einiger wichtiger Beobachtungen vom Verfasser aufgestellte Vermuthung, dass die bisher für das Juglon angenommene Formel $C_{13}H_{12}O_5$ durch den Ausdruck $C_{10}H_6O_3$ ersetzt werden müsse. Die von mir gewonnenen analytischen Resultate, über welche oben berichtet worden ist, befinden sich mit der Schlussfolgerung Bernthsen's in der vollkommensten Uebereinstimmung.

Die Destillation mit Zinkstaub, welche Bernthsen mit dem Juglon ausführte, habe ich mit dem α -Hydrojuglon wiederholt und habe als Hauptprodukt ebenfalls Naphtalin (Schmp. 80°) erhalten.

Wenn das Juglon, wie Bernthsen für wahrscheinlich hält, ein Oxy-naphtochinon ist, so müssen die Hydrojuglone als Naphtalin betrachtet werden, welches in zweifach verschiedener Weise durch drei Hydroxyle substituirt ist.

Für die Frage nach der Constitution der Hydrojuglone scheint mir die oben erwähnte Entstehung von Oxybenzoësäuren beim Schmelzen mit Kali wesentliche Bedeutung zu haben. Vielleicht geht diesen Produkten die Bildung von Oxyphthalsäuren voraus. Da das freie Juglon wie das α -Hydrojuglon durch Kaliumpermanganat unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure zerstört wird, so gedenke ich Oxydationsversuche mit der Acetylverbindung des Juglons, welche sich leicht darstellen lässt, vorzunehmen. Das Studium der erhaltenen Produkte wird dann voraussichtlich synthetischen Versuchen zur Grundlage dienen können.

Mit der in meinem Besitze befindlichen Menge von α - und β -Hydrojuglon hoffe ich die Untersuchung, von welcher hier nur eine flüchtige Skizze entworfen worden ist, zum Abschluss bringen zu können; die gewonnenen Resultate, welche auch einiges pflanzenphysiologische Interesse beanspruchen werden, möchte ich dann in einer ausführlichen Abhandlung niederlegen.

Freiburg i/B., den 12. October 1884.

Laboratorium des Prof. Baumann.

¹⁾ Diese Berichte XVII. 1945.