

### 33. August Bernthsen und August Semper: Ueber das Juglon.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Der eine von uns hat im Sommer vorigen Jahres <sup>1)</sup> die Gründe mitgetheilt, welche ihn zu der Ansicht geführt haben, dass das Juglon ein Naphtalinderivat, und zwar ein Oxynaphtochinon sei. Die erneute analytische Untersuchung ergab Zahlen, welche wie die früheren Analysen <sup>2)</sup> zur Formel  $C_{10}H_6O_3$  sehr gut stimmen, und letztere hat durch die bereits mitgetheilte Bildung von Naphtalin bei der Destillation des Juglons mit Zinkstaub eine vortreffliche Stütze erhalten. In der genannten Mittheilung sind auch bereits kurz einige Gründe angedeutet worden, die für den Phenol- und den Chinoncharakter des Juglons sprechen, so z. B. seine Reducirbarkeit zu einer Hydroverbindung, welche demnach ein Trioxynaphtalin,  $C_{10}H_5(OH)_3$  sein musste.

Ueber diese Hydroverbindung des Juglons, das  $\alpha$ -Hydrojuglon, hat etwas später F. Mylius <sup>3)</sup> einige Mittheilungen gemacht. Er hat dasselbe neben einer isomeren Verbindung aus unreifen Nüssen gewonnen, und es unter Wiederholung meines bezüglichen Versuches durch Destillation mit Zinkstaub in Naphtalin übergeführt. Demgemäss stellt er für dasselbe die Formel  $C_{10}H_8O_3$ , ( $= C_{10}H_6O_3 + H_2$ ), für die von ihm dargestellte Acetylverbindung die Formel  $C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3$  auf. Er kündigt gleichzeitig eine ausführliche Abhandlung und die Absicht an, auch das Verhalten des Juglons, zumal gegen Oxydationsmittel, mit Rücksicht auf seine Constitution und Synthese zu untersuchen.

Da wir bereits mehrere Monate vor Hrn. Mylius die Fortsetzung unserer Untersuchungen in Aussicht gestellt hatten, so hat für uns keine Veranlassung vorgelegen, uns in den mittlerweile schon fortgesetzten Versuchen stören zu lassen, zumal der Andere von uns (Semper) seitdem eine beträchtlichere Menge Juglon in nicht ganz müheloser Arbeit gewonnen hätte. Unter den obwaltenden Umständen müssen wir uns erlauben, der Gesellschaft schon heute weitere, wenn auch noch ergänzungsbedürftige Mittheilungen über einige der von uns weiter erhaltenen Resultate zu machen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1945; eingegangen den 13. August; ausgegeben den 20. September 1884.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1542; vergl. l. c.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2411; eingegangen den 25. Oktober; ausgegeben den 10. November 1884.

Einige beiläufige Bemerkungen über die Darstellung des Juglons mögen hier Platz finden. Es sind etwas über 100 kg trockene reife Nusschalen in Portionen von je 4 kg in einem eigens construirten Blechcylinder von 10 L Inhalt mit je 3 kg Aether durch 24 stündiges Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt worden. Die erhaltene (braungrüne) Lösung soll man nach Reischauer's Vorschrift mit neutralem Silbernitrat durchschütteln.

Wir haben es besser gefunden, statt dessen (oder des Kupferacetats) eine verdünnte Chromsäurelösung (je 10 g  $K_2Cr_2O_7$  und 13 g  $H_2SO_4$  auf 500 g Wasser) anzuwenden. Beim Schütteln hiermit wird die ätherische Lösung schön goldgelb und etwa vorhandenes Hydrojuglon zu Juglon oxydirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden die vereinigten Rückstände von Rohjuglon (ca. 250 g) wiederholt mit geringen Mengen Aether ausgekocht und warm filtrirt, um so Fett und Harz möglichst zu entfernen.

Der Rückstand (170 g) wurde in nicht zu wenig Chloroform gelöst und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt, um eine schleimige Materie, die anscheinend das direkte Krystallisiren beeinträchtigte, zu entfernen. Aus dem Filtrat erhielt man alsdann das Juglon (ca. 150 g) in hübsch krystallisirter Form. Man kann auch das Rohjuglon aus trockenem Aether oder Ligroïn umkrystallisiren, bedarf indess von diesen zudem feuergefährlichen Lösungsmitteln beträchtliche Quantitäten. Verwendung gewöhnlichen (feuchten) Aethers führt ausserdem leicht tiefgreifende Zersetzung des Juglons herbei.

Ueber die Eigenschaften des Juglons sei hier Folgendes bemerkt: Es krystallisirt aus Chloroform in prächtigen, glänzenden, dünnen, gelbrothen bis braunrothen Prismen oder Nadeln, kaum minder schön aus Eisessig. Es ist in Chloroform sehr leicht, weniger, aber auch leicht, in heissem Eisessig, ziemlich wenig in kaltem Alkohol und, wie erwähnt, auch in Aether und besonders in Ligroïn ziemlich wenig löslich. Die Farbe der Lösungen ist schön gelb bis rothbraun ( $CHCl_3$ ). Die Lösung in heissem Alkohol wird durch Wasserzusatz schnell schmutzig rothbraun, indem das Juglon zersetzt wird. Auch durch heisses Wasser wird Juglon unter Bräunung schnell zersetzt; es sublimirt theilweise mit den Wasserdämpfen und ertheilt denselben den eigenthümlichen, an Chinon erinnernden Geruch nach Nusschalen und die zum Niesen und Husten reizende Wirkungsweise des Juglondampfes (oder -staubes). Sublimation ist zur Reinigung nur bei geringen Mengen vortheilhaft verwendbar; schon bei 0.5 g Substanz tritt beträchtlichere Verkohlung ein. Es sublimirt in schönen, rothgelben, dünnen Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbte sich das aus Chloroform krystallisirte oder sublimirte Juglon über  $125^{\circ}$  allmählich dunkel und war bei  $160^{\circ}$  tiefbraunschwarz gefärbt, so dass der Schmelzpunkt nicht scharf zu erkennen war. Eine aus mit wenigen

Tropfen Salpetersäure versetztem Eisessig in schönen, rothen Prismen krystallisirte Probe begann (unter geringerer Bräunung) bei 144—150° zu erweichen und schmolz bei 153—154°; eine aus verdünnter Salpetersäure (siehe die vorige Mittheilung) und dann nochmals aus Chloroform krystallisirte Probe schmolz bei etwa 151°.

Salze des Juglons haben wir noch nicht in reiner Form zu erhalten gesucht; die prächtig purpurne Lösung desselben in sehr verdünnter Natronlauge ist sehr unbeständig und wird schon beim Stehen, schnell beim Erwärmen missfarbig (braun), noch schneller die ammoniakalische Lösung. Setzt man zu einer kalten Lösung von Juglon in absolutem Alkohol etwas Natriumäthylatlösung und dann Aether, so entsteht ein rothbrauner, pulveriger Niederschlag, welcher das Natriumsalz des Juglons sein dürfte, da er sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe löst.

Wie der Nusschalensaft färben Juglonlösungen die Haut langsam tief gelbbraun.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Juglon mit intensiv blutrother Farbe und wird beim Verdünnen wieder (beim Erkalten der etwas verdünnten Lösung eventuell in schönen Nadeln) abgeschieden; hat man indess mit der concentrirten Säure bis nahe zum Sieden erhitzt, so ist die Lösung grünlichbraun geworden, und durch Wasser entsteht alsdann ein dunkelgrüner Niederschlag.

Heisse concentrirte Salzsäure zersetzt das Juglon unter Bildung grüngelblicher Produkte. Phosphorpentachlorid plus Oxychlorid, auch letzteres allein, reagiren auf Juglon unter Salzsäureentwicklung, aber auch, wie es scheint, unter Bildung tiefgreifender Zersetzungsprodukte. Schweflige Säure scheint nicht glatt reducirend auf Juglon einzuwirken.

Wie oben erwähnt, haben wir zur Darstellung des Juglons reife Nusschalen verwendet, welche während der letzten Ernte (Mitte September bis Oktober) gesammelt worden waren. Hr. Mylius hingegen hat unreife Nüsse anfangs Juli verarbeitet. Hieraus mögen sich die von ihm besprochenen, abweichenden Angaben darüber, in welcher Form das Juglon in den Schalen vorhanden sei, erklären. Nach Hrn. Mylius ist in den unreifen Schalen nicht Juglon, sondern Hydrojuglon (zwei isomere Formen) enthalten; dieselben sollen durch den Process der Reife in unbekannte, complicirtere Verbindungen übergeführt werden, für deren Vorhandensein er die deutlichsten Beweise habe. Sollte diese Angabe sich bestätigen, also in den reifen Schalen das Juglon nicht als solches, sondern in Form complicirterer Verbindungen vorhanden sein, so müssten diese sehr leicht zersetzlich sein, so dass schon beim Ausziehen der Schalen mit Aether oder (in einem anderen von uns eigens angestellten Versuche) mit Chloroform Juglon entstünde. Wir haben auf diese Frage — da sie zur Darstellung des Juglons irrelevant war — keine weitere Rücksicht genommen. Indess halten

wir es für recht wahrscheinlich, dass diese complicirteren Verbindungen, falls sie existiren, nichts Anderes sein werden als Glycoside des Hydrojuglons. Wir erinnern daran, dass Tauret und Villiers<sup>1)</sup> schon früher aus den Blättern von *Juglans regia* eine Zuckerart dargestellt haben, die sie später<sup>2)</sup> als mit Inosit identisch fanden und welche sich vielleicht auch aus den Schalen wird darstellen lassen. Ein derartiges Vorkommen eines Hydrojuglonglycosids würde nichts Auffälliges sein, da ja z. B. das Arbutin auch nichts Anderes als das Glycosid eines mehrwerthigen Phenols, des Hydrochinons, ist.

Die tinktorielle Verwendbarkeit des wässerigen Nusschalenextrakts ist vielleicht gerade durch die Gegenwart eines solchen Hydrojuglonglycosids bedingt.

#### Acetyljuglon, $C_{10}H_5O_2(O \cdot C_2H_3O)$ .

Der Phenolcharakter des Juglons documentirt sich ausser in seinem Verhalten gegen Alkalien, Bildung eines Kupfersalzes u. s. w. besonders deutlich darin, dass man es mit Leichtigkeit in eine Acetylverbindung überführen kann. Auch F. Mylius hat mittlerweile diese Beobachtung gemacht.

Wir haben zur Darstellung des Acetyljuglons das Juglon in Portionen von je 10 oder 15 g mit dem 4 — 5fachen Gewicht an Essigsäureanhydrid 6 — 10 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten (eventuell nach dem Schütteln der öfters übersättigt bleibenden Lösung) krystallisirt die gebildete Substanz in bräunlich gelben Nadeln aus und lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht in schönen hellgelben fettglänzenden Blättchen oder auch grösseren Täfelchen erhalten, welche mit den Nadeln oder Prismen des dunkelgelbrothen Juglons nicht verwechselt werden können.

Die Analyse der bei 80° getrockneten Verbindung zeigt, dass eine Acetylgruppe eingetreten ist und also ein Monoacetyljuglon,  $C_{10}H_5O_2(O \cdot C_2H_3O)$ , vorliegt:

|   | Ber. für $C_{12}H_8O_4$ | Gefunden   |
|---|-------------------------|------------|
| C | 66.67                   | 66.56 pCt. |
| H | 3.70                    | 3.79 »     |
| O | 29.63                   | — »        |

Beiläufig bemerkt, ist dieses Produkt isomer mit den Naphtalindicarbonsäuren  $C_{10}H_6(CO_2H)_2$  und zufällig polymer mit dem Benzochinon ( $2 \cdot C_6H_4O_2 = C_{12}H_8O_4$ ).

1) Compt. rend. 84, 393.

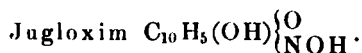
2) Ann. Chim. Phys. [5], 23.

Das Acetyljuglon ist in Wasser nur sehr wenig mit schwach gelblicher Farbe, sehr wenig auch in kaltem, leicht dagegen in siedendem Alkohol, mässig leicht in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, ungemein leicht dagegen in Chloroform löslich. Es schießt aus den meisten dieser Lösungsmittel in schönen hellgelben flachen Tafeln, die beiderseits stumpf zugespitzt sind, oder in dünnen flachen Prismen an.

Es schmilzt (nach mehrere Grade vorher beginnendem Sintern) bei 154—155° ohne Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit, und sublimirt in prächtigen viele Centimeter langen dünnen Blättern. Auch mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; die Dämpfe besitzen, aber schwächer wie beim Juglon, den Geruch nach Chinon und nach Nusschalen, und reizen zum Niesen und Husten.

Die Ausbeute an Acetyljuglon ist reichlich, aber nicht quantitativ; sie betrug durchschnittlich 70 pCt. vom angewandten Juglon. In der Essigsäureanhydridmutterlauge ist noch etwas davon neben harzigen schwarzen Produkten enthalten und kann durch Fällen der Lauge mit Wasser, Lösen des getrockneten Niederschlags in Benzol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther (zur Ausfüllung des Harzes), bis die schwärzliche Lösung hell rothgelb geworden ist, schliesslich Eindunsten der letzteren gewonnen werden (F. P. nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 154—155°).

Salze des Acetyljuglons haben wir bis jetzt noch nicht zu isoliren gesucht. Beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge löst es sich (im Gegensatz zum Juglon nur langsam) mit brauner Farbe; die wässrig-alkoholische Lösung wird durch etwas wässriges Alkali wie die des Juglons prächtig purpurn gefärbt. Es tritt hierbei Verseifung ein, denn wenn man die Lösung vor dem Alkalizusatz mit Wasser so stark verdünnt hat, dass sie fast farblos erscheint, dann Alkali und dann wieder verdünnte Salzsäure zusetzt, so hat sie nunmehr die gelbe Farbe der Juglonlösungen von annähernd gleichem Gehalt, wie dies vergleichende Versuche gezeigt haben. Merkwürdiger Weise verhält sich alkoholisches Kali oder Natron gegen eine alkoholische Acetyljuglonlösung anders wie gegen eine wässrige: es entsteht keine purpurne, sondern eine intensiv grüne Färbung, die auch beim Verdünnen mit Wasser schmutzig grün bleibt, aber unbeständig ist und beim Aufbewahren oder Erwärmen schnell schmutzig violettbraun wird. Durch diese Reaktion sind Acetyljuglon und Juglon scharf unterscheidbar (s. o.)



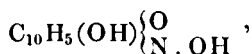
Der Chinoncharakter des Juglons ist von dem Einen von uns schon hervorgehoben und auch schon von Vogel und Reischauer

vermuthet worden; er wird besonders wahrscheinlich durch die von uns zuerst beobachtete Reducirbarkeit zu einer Hydroverbindung, die sich leicht wieder zum Juglon oxydirt. Um für ihn weitere Beweise zu erbringen, haben wir das durch die Untersuchungen V. Meyer's und seiner Schüler so schnell zu einem wichtigen Reagens gewordene salzsaure Hydroxylamin auf das Juglon einwirken lassen.

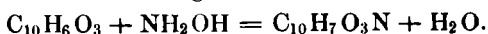
Je 5 g Juglon wurden mit dem 20fachen Gewicht Alkohol und 4.2 g (= 2 Moleküle) reinem salzsauren Hydroxylamin unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure am Rückflusskühler ein bis zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion scheint schon beim Erwärmen einzutreten, da sich das Juglon schnell unter Braunfärbung bis auf einen geringen schwärzlichen Rückstand löst. Die erkaltete und filtrirte Lösung wurde durch Wasser gefällt, der Niederschlag aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation, oder auch durch Krystallisiren aus Eisessig erhielt man die Verbindung in prächtigen rothen stark glänzenden, dem sublimirten Alizarin sehr ähnlichen Nadeln oder dünnen Prismen. Ihre Analysen ergaben die Formel  $C_{10}H_7O_3N$ .

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 63.49     | 63.75 pCt. |
| H | 3.70      | 4.06 »     |

Der Stickstoff wurde in der Substanz besonders nachgewiesen. Es ist daher an die Stelle eines Sauerstoffatoms die Oximid-Gruppe (= N.OH) getreten, und somit ein »Juglonoxim« oder »Jugloxim«,



entstanden, nach der Gleichung



Das Jugloxim ist in heissem Alkohol oder Eisessig sehr leicht, auch in der Kälte ziemlich leicht, weniger in Aether, in Wasser nur sehr wenig mit gelber Farbe löslich. Es schmilzt bei etwa  $187-187\frac{1}{2}^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung, beginnt sich aber schon von etwa  $175^{\circ}$  an zu lösen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv blutrother Farbe und wird aus der Lösung in orangefarbenen Flocken gefällt; hat man aber bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so bleibt die Lösung beim Verdünnen klar und nimmt durch Uebersättigen mit Alkali eine purpurne Färbung an; mithin ist vielleicht die Oximgruppe wieder abgespalten worden. Letztere Abspaltung tritt bei kurzem Erhitzen der Substanz mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Eisessig zum Sieden nicht ein.

Mit Schwefelsäure und Phenol giebt das Jugloxim nicht die Liebermann'sche Reaction (die rothe Farbe bleibt bei Alkalizusatz).

In verdünnter Natronlauge löst es sich mit schön intensiv blutrother Farbe, und wird (auch nach kurzem Aufkochen) durch Säure unverändert in gelben Flocken gefällt. Auch in Ammoniak ist es mit gelbrother Farbe löslich.

In ähnlicher Weise wie Juglon reagirt auch das Acetyljuglon mit salzsaurem Hydroxylamin. Das so entstehende Produkt ist indessen nicht das erwartete Acetyljugloxim,  $C_{10}H_5(O \cdot C_2H_3O) \left\{ \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} \right. \cdot OH$ , sondern identisch mit dem Jugloxim, wie seine Eigenschaften (F. P. 187°, bei 184° schon starke Bräunung) und die Analyse zeigen: .

| Berechnet für           |                 | Gefunden   |
|-------------------------|-----------------|------------|
| $C_{10}H_5(C_2H_3O)_3N$ | $C_{10}H_7O_3N$ |            |
| C                       | 62.34           | 63.64 pCt. |
| H                       | 3.89            | 3.69 »     |

Durch den Einfluss der aus dem salzsauren Hydroxylamin frei werdenden Säure ist also eine Verseifung der Acetylverbindung eingetreten. Versuche, diese Verseifung durch Zusatz der berechneten Menge Natriumcarbonat zum Reaktionsgemisch zu vermeiden, haben nur zu anscheinend amorphen Produkten geführt.

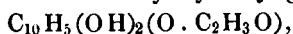
Das Jugloxim besitzt, nebenbei bemerkt, dieselbe Zusammensetzung wie Nitronaphtol,  $C_{10}H_7NO_3$ .

#### Doppeloxim des Juglons.

Vorläufige Versuche haben ergeben, dass das Jugloxim bei erneuter Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 140° weiter verändert wird, indem eine nur undentlich aus Alkohol, gut dagegen aus Eisessig in gelblichen Nadeln oder dünnen Prismen krystallisirende Verbindung entsteht, welche in den genannten Lösungsmitteln weit schwerer löslich ist als das Jugloxim. Auch diese Verbindung löst sich in Alkali, mit rothgelber Farbe, wird aus der Lösung durch Säuren wieder in hellgelben Flocken gefällt; sie löst sich, ebenfalls mehr orangefarben als Jugloxim, auch in concentrirter Schwefelsäure, sowie ein wenig in concentrirter Salzsäure. Nach stärkerem Erhitzen mit der Schwefelsäure zeigt es ähnliche Reaktionen wie das analog behandelte Jugloxim. Beim Erhitzen für sich bleibt es bis über 200° unverändert, beginnt sich von 215° an etwas zu bräunen, und verpufft bei einer wenig über 225° liegenden Temperatur lebhaft unter Verkohlung.

Auch Phenylhydrazin wirkt auf Juglon ein.

Wie das Juglon, so wird auch das Acetyljuglon von reducirenden Agentien, z. B. Eisessig und Zinkstaub, in eine krystallisirende Hydroverbindung, offenbar in Monoacetylhydrojuglon,



übergeführt, welches sich gleich wieder zur ursprünglichen Verbindung oxydirt.

### Juglonsäure, $C_8H_4N_2O_9$ .

Da sowohl Juglon wie Acetyljuglon durch Kaliumpermanganat anscheinend fast völlig verbrannt werden, haben wir als Oxydationsmittel verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) in Anwendung gebracht. Ein Einschliessen auf  $130^0$  ist hierbei nicht erforderlich (zudem explodirten die Röhren wiederholt), vielmehr findet die Oxydation schon beim Kochen am Rückflusskühler statt. Auf 10 g Juglon wurden 200 g Säure verwendet, und das Erhitzen, bei welchem sich das Juglon (Acetyljuglon) allmählich unter Entwicklung rother Dämpfe auflöst, 6—10 Stunden fortgesetzt. Das anfangs in der Kühlröhre reichlich auftretende nadelförmige Sublimat von Juglon (Acetyljuglon) war alsdann nicht mehr zu beobachten. Die eine geringe Menge bräunlichen Harzes enthaltende Lösung setzt beim Erkalten ein wenig eines gelblichen Pulvers ab (das in Alkohol, Aether, Benzol schwer, in Alkali leicht mit blutrother Farbe löslich ist). Die filtrirte Lösung wurde 4 bis 6 mal ausgeäthert; es ging eine organische Säure (neben Salpetersäure) in den Aether, während in der extrahirten wässerigen Lösung Oxalsäure nachweisbar war. Schüttelt man die ätherische Lösung mit einer zur Neutralisation nicht völlig genügenden Menge mässig verdünnter Ammoniaklösung, so verwandelt sich letztere in einen Krystallbrei eines Ammoniaksalzes, das abgesogen und unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aus wenig Wasser umkrystallisirt werden kann. Aus den abgesogenen Laugen, und aus der mit verdünntem Ammoniak vollends ausgeschüttelten ätherischen Lösung erhält man weitere Quantitäten dieses Salzes, neben dunkel gefärbten Produkten, die noch nicht weiter untersucht sind.

Statt obigen Verfahrens zur Isolirung der gebildeten Säure, die wir Juglonsäure nennen wollen, kam bei der Oxydation des Acetyljuglons, welche übrigens fast glatter als die des Juglons zu erfolgen scheint, ein anderes Verfahren in Verwendung. Die salpetersaure Lösung wurde mit concentrirter Kalilösung versetzt, bis der grösste Theil der Säure abgestumpft war, wodurch die gelbe Farbe der Lösung in Rothgelb überging. Beim Erkalten krystallisirte alsbald in reichlicher Menge ein Kalisalz aus, welches derselben Juglonsäure zukommt, und leicht durch Krystallisation aus salpetersaurer Lösung weiter gereinigt werden konnte.

Das genannte Ammoniaksalz krystallisirt entweder in dünnen bräunlichgelben Nadeln, oder gewöhnlicher in schönen rothgelben kompakten, schiefwinkeligen Tafeln, die sehr leicht schon in kaltem Wasser, in Alkohol weniger löslich sind.



Bei 90° getrocknet, und der Analyse unterworfen, gab es Zahlen, welche die Zusammensetzung  $C_8H_{10}N_4O_9$  erweisen.

| Ber. für $C_8H_{10}N_4O_9$ |       | Gefunden. |         |
|----------------------------|-------|-----------|---------|
| C                          | 31.38 | 31.77     | — pCt.  |
| H                          | 3.27  | 3.62      | — »     |
| N                          | 18.30 | —         | 18.83 » |
| O                          | 47.05 | —         | —       |

Die Verbindung erscheint demnach als das neutrale Ammoniak-salz einer Dinitrooxyphthalsäure,  $C_6H(OH)(NO_2)_2(COO \cdot NH_4)_2$ .

Das beschriebene Kalisalz krystallisirt aus selbst ziemlich stark essigsäuren oder salpetersäuren Lösungen unverändert, und ist daher offenbar ein saures Salz. Die Analysen erweisen die Formel  $C_8H_3KN_2O_9$ . Beim Erhitzen verpufft es sehr lebhaft; ebenso das Ammoniak-salz, aber minder stark.

Die freie Säure,  $C_8H_4N_2O_9$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether ungemain löslich, so dass es schwer hält, sie krystallisirt zu erhalten.

Sie ist in wässriger Lösung fast farblos, die Lösung wird durch Spuren Alkali gelb gefärbt.

Chlorbaryum erzeugt in der neutralen oder auch angesäuerten Lösung des Ammoniak-salzes bald eine Krystallisation von derben gelben Täfelchen, jedoch mischt sich, soweit bis jetzt beobachtet, stets ein anderes schwerer lösliches, in hellgelben Nadeln krystallisirendes Salz bei, welches wir für das saure Salz halten. Auch Calcium- und Silbersalze sind leicht zu erhalten.

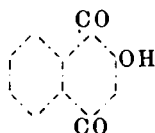
Offenbar entsteht bei dieser Oxydation des Juglons in erster Linie eine Oxyphthalsäure:

$C_{10}H_5(O_2)OH + 5 O + H_2O = C_8H_3(OH)(CO_2H)_2 + C_2H_2O_4$ ,  
welches aber, wie das Phenol selbst, leicht nitrirbar ist und daher durch die Salpetersäure in ein Dinitroderivat übergeführt wird.

Wir werden versuchen, ob andere Oxydationsmittel direkt zu einer Oxyphthalsäure führen.

### Constitution des Juglons.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche setzen ausser Zweifel, dass das Juglon in der That ein Oxynaphtochinon ist. Von dem bereits bekannten Oxynaphtochinon (F. P. 190°),



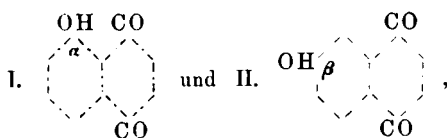
dem einzigen möglichen Oxy- $\alpha$ -naphtochinon, das bei der Oxydation

nach der Theorie Phtalsäure zu liefern im Stande ist, ist es mit Bestimmtheit verschieden, unter Anderem durch seine geringe Beständigkeit gegen Wasser und gegen Alkalien, ferner besonders durch seine Oxydirbarkeit zur Phtalsäure.

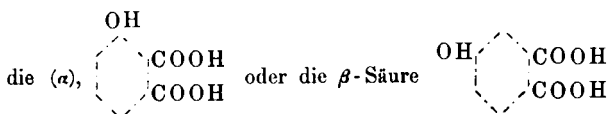
Die Bildung der Juglonsäure, eines Derivates einer Oxyphthalsäure, aus dem Juglon zeigt deutlich, dass in diesem das Hydroxyl sich nicht in demselben Benzolkern befindet, wie die Chinongruppen. Man kann also die Constitution des Juglons durch die Formel:

$C_6H_3(OH)(C_4H_2 \cdot O_2)''$ , gleich  $C_6H_2 \cdot O_2 \cdot (C_4H_3 \cdot OH)''$  ausdrücken.

Die weitere Erkenntniss der Constitution des Juglons hängt nun davon ab, von welchem Naphtochinon es sich ableitet und welche der beiden theoretisch möglichen und bekannten Oxyphthalsäuren bei der Oxydation entsteht. Bezüglich ersterer Frage ist allerdings die Möglichkeit nicht ausser Betracht zu lassen, dass ausser den beiden zur Zeit bekannten Naphtochinonen noch andere später mögen aufgefunden werden, von deren einem sich das Juglon ableiten könnte. Aber wenn man von dieser zur Zeit durch keine Anhaltspunkte gestützten Möglichkeit absieht, so bleibt doch noch die Frage zu entscheiden, ob es ein Derivat des  $\alpha$ - oder des  $\beta$ -Naphtochinons ist. Ersterem steht es in seinen Eigenschaften weit näher als letzterem, da es wie das  $\alpha$ -Naphtochinon nach Chinon riecht und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Freilich reagirt es, im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verbindung, wie das  $\beta$ -Naphtochinon zum zweiten Mal mit Hydroxylamin, aber da zur Zeit das Verhalten der Oxychinone gegen Hydroxylamin noch nicht erforscht ist, und sehr wohl möglich ist, dass die Gegenwart des Hydroxyls auf die Eigenschaften der Chinone hierbei einen modificirenden Einfluss ausübt, so erscheint die Ansicht sehr wohl discutabel, dass das Juglon ein Oxy- $\alpha$ -naphtochinon ist. Will man aber diese Ansicht gelten lassen, so kommen für jenes nur die beiden folgenden Formeln in Betracht:

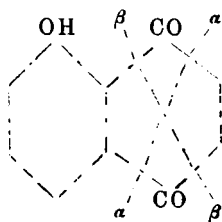


und ob dann das Hydroxyl die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Stellung inne hat, wird sich daraus erkennen lassen, welche der beiden Oxyphthalsäuren,



bei der Oxydation des Juglons entsteht resp. der Juglonsäure zu Grunde liegt. Nitroverbindungen dieser Oxyphthalsäuren sind allerdings unseres Wissens noch unbekannt, so dass ein direkter Vergleich mit der Juglonsäure dermalen noch nicht möglich ist. Indessen dürfte es wohl möglich sein, sei es durch Eliminirung der Nitrogruppen der letzteren Säure, sei es durch Nitrirung der Oxyphthalsäuren oder endlich durch ein anderes Oxydationsverfahren des Juglons, die Entscheidung herbeizuführen.

Immerhin wollen wir gleich hier bemerken, dass das Resultat eines von Mylius ausgeführten Versuchs zu Gunsten der ersteren Formel verwendbar ist. Mylius hat beim Schmelzen der Hydrojuglone mit Kali das Auftreten von (Phenol) Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure beobachtet. Obgleich man im Allgemeinen mit Schlüssen aus den Ergebnissen von Kalischmelzen sehr grosse Zurückhaltung beobachten muss, so sind doch bei solchen, welche zu Oxybenzoësäuren führen, molekulare Umlagerungen (ausser der bekannten hier nicht zutreffenden der Salicylsäure in *p*-Oxybenzoësäure) nur in selteneren Fällen wahrgenommen worden. Aus einem Oxynaphtochinon der Formel I. sollte in der That bei einer einerseits bis zur Linie  $\alpha\alpha$ , andererseits bis  $\beta\beta$  sich erstreckenden Zersetzung:



Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure gebildet werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg und Altona, den 15. Januar 1885.