

jodid wurde feuchtes Chlorcyan geleitet, ohne dass eine Einwirkung festgestellt werden konnte.

Diese Versuche zeigen, gleich denen einer früheren Arbeit (diese Berichte XV), wie wenig reaktionsfähig im Allgemeinen das Chlorcyan ist.

94. F. Mylius: Ueber das Oxyjuglon.

(Eingegangen am 23. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor einigen Monaten habe ich in einer kurzen Notiz¹⁾ über zwei mit einander isomere in den grünen Wallnusschalen vorkommende Phenole berichtet, das α - und β -Hydrojuglon, aus deren ersterem das schon seit längerer Zeit bekannte Juglon durch Oxydation entsteht. Die Phenole besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$, während das Juglon durch die Formel $C_{10}H_6O_3$ ausgedrückt wird.

Kurz zuvor hatte Bernthsen²⁾ das Juglon durch Destillation mit Zinkstaub zu Naphtalin reducirt. Die Phenole durften daher unbedenklich als Trioxynaphtalin, das Juglon als Oxynaphtochinon bezeichnet werden. Eine Reihe von Derivaten, welche ich erhalten hatte, dienen dieser Ansicht als Stütze.

In Folgendem möchte ich mir erlauben, einen Theil meiner Untersuchung ausführlicher mitzuthemen.

Bernthsen und Semper³⁾ haben inzwischen ihre angekündigte Arbeit über denselben Gegenstand ausgeführt und liefern in Heft 2 eine umfassende und genaue Beschreibung des Juglons, der ich in allen wesentlichen Punkten beipflichte.

Das Juglon, welches zu meinen Versuchen angewendet wurde, ist durch Oxydation des α -Hydrojuglons in wässriger Lösung mit Eisenchlorid und Umkrystallisiren des erhaltenen voluminösen Niederschlages aus Petroleumäther gewonnen worden; es stellt orangegelbe Prismen dar, die sich bei etwa 140° braun färben, so dass der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind den von der Theorie geforderten gegenüber gestellt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2411.

²⁾ Bernthsen, diese Berichte XVII, 1945.

³⁾ Bernthsen und Semper, diese Berichte XVIII, 203.

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	68.96	69.10	68.46
H ₆	6	3.45	4.04	3.65
O ₃	48	27.59	—	—
	174	100.00		

Verhalten des Juglons gegen Basen.

Bernthsen und Semper betonen, dass es ihnen nicht gelungen ist, beständige Salze des Juglons herzustellen. Die violette Lösung desselben in Alkali wechselt an der Luft in kurzer Zeit ihre Farbe und wird rothbraun. Wie die eigentlichen Alkalien verhält sich Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser; die Verfärbung ist durch Aufnahme von Sauerstoff bedingt; die Oxydation erfolgt nur in alkalischer Lösung; durch diesen Umstand erklärt es sich, dass man eine Kupferverbindung gewinnen kann, wenn man (nach Vogel und Reischauer) die alkoholische Lösung des Juglons mit Kupferacetat versetzt. Das Juglonkupfer ist nahezu unlöslich in Wasser; es bildet mikroskopische dunkelviolette, schiefwinkelige Prismen, aus welchen durch verdünnte Säuren das Juglon wieder in Freiheit gesetzt wird.

Die Analyse entspricht der Zusammensetzung (C₁₀H₅O₃)₂ Cu:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₂₀	240	58.62	57.79	—
H ₁₀	10	2.45	2.89	—
O ₆	96	23.45	—	—
Cu	63.4	15.48	—	15.80
	409.4	100.00		

Auch in den flüchtigen organischen Basen löst sich das Juglon leicht auf; die durch Methylamin, Aethylamin u. s. w. bewirkte wässrige Lösung verhält sich ganz ähnlich wie die ammoniakalische, d. h. sie ist Anfangs violett und nach kurzer Zeit braunroth; Säuren schlagen alsdann braunschwarze, amorphe Produkte daraus nieder. Durch Ausschütteln mit Aether gelingt es aber immer, kleine Mengen rothgefärbter Krystalle aus diesen Mischungen zu erhalten, welche als Verbindungen des Juglons mit den genannten Basen betrachtet werden müssen.

Dimethylamidojuglon.

Trägt man Juglon in verdünnte Dimethylaminlösung ein, so erhält man ebenfalls eine violette Flüssigkeit. Schon nach einigen Minuten bedeckt sich aber die Oberfläche derselben mit einem Netzwerk gelbbrauner Krystalle; unter dem Mikroskop erscheinen sie als rechtwinkelige Tafeln. Die Abscheidung der Krystalle wird befördert, indem

man der braun gefärbten Mischung in flachen Schalen eine grosse Oberfläche giebt und gleichzeitig Sorge trägt, dass immer ein Ueberschuss von Dimethylamin vorhanden ist, den man übrigens auch durch Natronlauge ersetzen kann. Bei einer angewandten Menge von 10 g Juglon ist der ganze Process in einer halben Stunde beendet. Die abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden und bilden dann braunviolette, leicht zerbrechliche Tafeln vom Schmelzpunkt 149—150°. Werden sie aus Eisessig umkrystallisirt, so erhalten sie einen schönen Metallglanz. Aus der Analyse ergibt sich, dass man es mit einem durch das Dimethylaminradical substituirten Juglon zu thun hat von der Formel



	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₂	144	66.35	66.65	—
H ₁₁	11	5.08	5.23	—
N	14	6.45	—	6.50
O ₃	48	22.12	—	—
	217	100.00		

Da mir auch das α -Hydrojuglon zur Hand war, so habe ich wiederholt dieses an der Stelle des Juglons zur Darstellung der Verbindung benutzt. Die Ausbeute an Dimethylamidojuglon geht kaum über 30 pCt. der durch die Gleichung



angedeuteten Menge hinaus; die braunschwarzen Massen, welche durch Salzsäure aus der Mutterlauge gefällt werden, sind keine einheitlichen Verbindungen. Die auf dem beschriebenen Wege gewonnene Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroleumäther und Eisessig, leichter in den warmen Flüssigkeiten, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich leicht mit purpurrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser fällt sie wieder unverändert aus.

In Alkalilauge und in Ammoniak ist die Substanz fast unlöslich. Diese letztgenannte Erscheinung ist auffallend, wenn man bedenkt, dass die Verbindung den Rest eines Phenols, also ein Hydroxyl enthält. Man darf jedoch nicht daran zweifeln, dass der Körper den Verbindungen analog ist, welche man durch Digestion der Naphtochinone mit Basen erhalten hat.

Wird die Chloroformlösung des Dimethylamidojuglons mit Brom versetzt, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein gelbgefärbtes Additionsprodukt in Krystallen ab, welches aber seiner Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden konnte. Beim Erwärmen wird unter

Abgabe von Brom der ursprüngliche Körper zurückgebildet; die Verbindung löst sich mit gelber Farbe in Alkohol, die entstandene Lösung enthält aber bereits Zersetzungsprodukte.

Wenn man eine alkoholische Lösung des Dimethylamidojuglons mit Zinnchlorür erwärmt, so wird es reducirt. Man erhält eine farblose Lösung, aus welcher das Reduktionsprodukt sich nicht mit Aether ausschütteln lässt; die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit enthält das salzsaure Dimethylamidohydrojuglon. Eisenchlorid sowie der Sauerstoff der Luft, besonders bei Gegenwart von Alkali führen es wieder in den ursprünglichen Körper zurück.

Oxyjuglon.

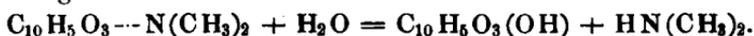
Während das Dimethylamidojuglon in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, erhält man mit concentrirter eine purpurrothe Lösung. Beim Erhitzen derselben schlägt die Farbe plötzlich in ein reines Gelb um und es beginnt eine Ausscheidung gelber Nadeln, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Die schwach gelb gefärbte Mutterlauge hinterlässt bei Verdampfen das in Wasser sehr leicht lösliche Hydrochlorat einer flüchtigen Base; auf Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten Lösung entstehen leicht lösliche gelbe Nadeln eines Doppelsalzes: dasselbe ist so gut charakterisirt, dass es auch ohne Analyse als das des Dimethylamins erkannt werden konnte. Die gelben Krystalle, welche sich als zweites Produkt der Zersetzung des Dimethylamidojuglons gebildet hatten, wurden zur Reinigung mit verdünnter Essigsäure ausgekocht; eine leichte Verunreinigung blieb bei dieser Behandlung als braune Masse ungelöst, und aus dem dunkelgelben Filtrat schied sich beim Erkalten die Verbindung im Zustande der Reinheit aus. Sie bildet goldgelbe Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Fast unlöslich sind sie in Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform und Aceton. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird die Substanz jenseits 200° dunkler; gegen 220° färbt sie sich vollends schwarz, indem unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt. Beim vorsichtigen Erhitzen zwischen Uhrgläsern lässt sie sich ohne Zersetzung sublimiren und stellt dann rhombische Tafeln dar. In der Kälte ist die Substanz geruchlos, ihre Dämpfe verbreiten dagegen einen an den des Juglons erinnernden eigenthümlichen Geruch. Aus der Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung geht hervor, dass der neue Körper ein Oxyjuglon von der Formel



darstellt.

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	63.15	62.70	62.57
H ₆	6	3.16	3.50	3.27
O ₄	64	33.69	—	—
	190	100.00		

Die Zersetzung des Dimethylamidojuglons unter dem Einfluss der Salzsäure in Dimethylamin und Oxyjuglon kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Der Vorgang ist ein einfacher Verseifungsprocess. Es fehlt in der Naphtalinreihe nicht an Analogiefällen; so bildet sich z. B. unter ähnlichen Verhältnissen aus dem Anilidonaphtochinon Anilin und Oxy-naphtochinon.

Dimethylamin und Benzochinon.

Obwohl der Ort dafür nicht sehr geeignet erscheint, möchte ich hier eines Versuches gedenken, welchen ich mit dem gewöhnlichen Chinon in der oben erwähnten Richtung angestellt habe. Jedem, der das Juglon kennen lernt, fällt seine grosse Aehnlichkeit in der äusseren Erscheinung mit dem Chinon auf. Die Farbe, der durchdringende Geruch, die Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure sind beiden Verbindungen in gleichem Maasse eigen.

Bereits Vogel und Reischauer haben auf diesen Punkt aufmerksam gemacht und Veranlassung genommen, den anfangs mit der Bezeichnung »Nucin« belegten Stoff in »Juglon« umzutaufen, damit die Natur des Körpers schon im Namen angedeutet sei. Die Leichtigkeit, mit welcher das Juglon auf dem geschilderten Wege in das Oxyjuglon übergeführt werden kann, legte die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, auf ähnliche Weise vom Benzochinon zu einem Oxychinon zu gelangen.

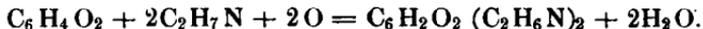
Die Einwirkung des Dimethylamins auf das Chinon ist bisher noch nicht studirt worden.

Wenn man Chinon mit zehncprocentiger Dimethylaminlösung übergiesst, erhält man unter Wärmeentwicklung eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich an der Luft allmählich Krystalle abscheiden. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser erhält man ein Haufwerk roth gefärbter Tafeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 173—174° besitzen. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass in dieser Verbindung, welche sich gegen Lösungsmittel ähnlich verhält wie die oben beschriebene Verbindung aus dem Juglon, nicht ein sondern zwei Dimethylaminradicale enthalten sind. Gefunden wurden 14.42 pCt. Stickstoff, die Formel C₆H₂O₂ (N C₂H₆)₂ verlangt 14.43 pCt. Demnach kann diese Substanz dem aus dem Juglon er-

haltenen Körper nicht an die Seite gestellt werden; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung den bereits bekannten stickstoffhaltigen Derivaten des Chinons, beispielsweise dem Dianilidochinon. Als Verseifungsprodukt konnte daher auch kein Oxychinon entstehen, man musste vielmehr ein Dioxychinon erwarten. Die Verbindung löst sich in concentrirter Salzsäure; beim Erhitzen der Lösung tritt auch hier Zersetzung ein, indem Dimethylamin abgespalten und eine Säure gebildet wird, die sich in gelben rhombischen Krystallen aus der sauren Flüssigkeit abscheidet. Ob dieser Körper das von der Theorie angedeutete Dioxychinon ist, habe ich noch nicht näher untersucht. Die Ausbeute an der Dimethylaminverbindung ist nicht sehr befriedigend; die abfiltrirte Mutterlauge enthält stets grosse Mengen von amorphen braunen Säuren, welche die weiteren Oxydationsprodukte des Chinons darstellen.

Von den Basen der Fettreihe scheint dem Dimethylamin in besonderem Grade die Eigenschaft zuzukommen, gut krystallisirende Verbindungen mit den Chinonen zu liefern. Auch mit dem α -Naphthochinon ist eine solche von Plimpton¹⁾ hergestellt worden.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Verbindungen des Dimethylamins mit den Chinonen unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft gebildet werden:



Einen besonderen Beweis dafür sehe ich in dem Umstande, dass man sie auch erhält, wenn man anstatt von den Chinonen von den Hydrochinonen ausgeht. Die Wirkung des Dimethylamins auf das Chinon ist also eine andere als diejenige des Anilins, welches, wie Hofmann 1863 nachgewiesen hat, zwei Wasserstoffatome aus dem Chinon freimacht, die zugleich mit zwei Wasserstoffatomen des Anilins zur Bildung von Hydrochinon verwendet werden. Die von Hofmann gegebene Gleichung ist folgende:



Die übrigen aus der Einwirkung des Juglons auf organische Basen hervorgehenden Körper habe ich nicht näher untersucht; über die mit Hydroxylamin herstellbare Verbindung haben bereits Bernthsen und Semper eingehend berichtet. Dass auch das Anilin auf Juglon einwirkt, ist schon in der vorläufigen Mittheilung von Bernthsen ausgesprochen worden; die entstehenden Produkte sind aber derart beschaffen, dass es mir nicht gelang, auf diesem Wege eine einheitliche Verbindung zu erhalten; wie ich weiter unten besprechen werde, ist es jedoch leicht sie aus dem Oxyjuglon zu gewinnen.

¹⁾ Plimpton, diese Berichte XIII, 2084.

Oxydation des Juglons in alkalischer Lösung.

Da die Darstellung des Oxyjuglons nach dem beschriebenen Verfahren mit einem grossen Aufwand von Material verknüpft ist, so lag es nahe, behufs des eingehenden Studiums dieses Körpers nach einer besseren Methode zu seiner Gewinnung zu suchen. Die Oxydirbarkeit des Juglons in alkalischer Lösung konnte als ein Wink nach dieser Richtung betrachtet werden. Beobachtet man eine in einer Porzellanschale befindliche Lösung von Juglon in sehr verdünnter Natronlauge, so bemerkt man den Eintritt einer Farbescala, welche innerhalb weniger Minuten vom Violett durch Gelb zu Rothbraun führt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure schlagen sich aus der Lösung braune Flocken nieder, die nur zum Theil in Aether löslich sind. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen gelb gefärbten Rückstand, in welchem kein Juglon mehr nachweisbar ist, vielmehr besteht er aus Oxyjuglon. Es zeigte sich aber bald, dass auch bei dieser Bildungsweise die Ausbeute weit hinter den gestellten Anforderungen zurückbleibt. Es ist allerdings eine direkte Oxydation des Juglons zu Oxyjuglon eingetreten nach der Gleichung



allein die grosse Menge in Aether unlöslicher Nebenprodukte, welche noch den Charakter von Phenolen besitzen, zeigt an, dass noch andere Reaktionen bei der Oxydation des Juglons an der Luft in Frage kommen. Vielleicht sind die braunen Massen höhere Oxydationsprodukte des Juglons. Die häufig gemachte Beobachtung, dass der Sauerstoff der Luft stärker oxydirt als viele der sonst üblichen Oxydationsmittel, bezieht sich auch auf diesen Fall. Einige Versuche mit rothem Blutlaugensalz, welches bereits hie und da als Oxydationsmittel in alkalischer Lösung Anwendung gefunden hat, führten zur Ausbildung folgender Methode für die Darstellung des Oxyjuglons, welche allen Anforderungen Genüge leistet. Auch hier habe ich als Ausgangsmaterial mit Vortheil das Hydrojuglon benutzt.

10 g Hydrojuglon, in Wasser suspendirt, werden allmählich eingetragen in eine kalte Lösung von 100 g Ferridcyankalium in einem Liter schwacher Natronlauge mit einem Gehalt von etwa 30 g Natriumhydrat. Die Oxydation findet in der Kälte statt und ist in zehn Minuten beendet. Das Hydrojuglon ist durch das Juglon hindurch in das Oxyjuglon übergeführt. Die theoretisch zur Umwandlung nöthige Menge Blutlaugensalz beträgt 75 g; es hat sich aber bewährt, einen Ueberschuss davon anzuwenden. Beim Ansäuern der blutrothen Flüssigkeit durch Schwefelsäure erhält man einen gelbbraunen flockigen Niederschlag von rohem Oxyjuglon, der nun gereinigt werden muss. Man trocknet ihn zu diesem Zweck und kocht ihn wiederholt

mit Benzol aus. Bei dieser Behandlung bleiben die Verunreinigungen des Oxyjuglons zum grössten Theil als braungelbes Pulver zurück. Der nach dem Abdestilliren des Benzols aus den vereinigten Filtraten erhaltene Rückstand ist jedoch noch kein reines Oxyjuglon.

Zur vollkommenen Reinigung löst man ihn in 10procentiger Natronlauge durch Erwärmen auf; beim Erkalten der Lösung erstarrt dieselbe zu einem Brei ziegelrother, zu Büscheln vereinigter Nadeln, welche das Natronsalz des Oxyjuglons, und zwar in reinem Zustande darstellen. Wenn man dasselbe durch Absaugen von der rothbraunen Mutterlauge befreit und mit Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, so erhält man das reine Oxyjuglon, das mit dem aus der Dimethylaminverbindung gewonnenen vollkommen übereinstimmt. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet es kleine, rhombische Tafeln, citronengelb gefärbt im Gegensatz zu den orangefarbenen Krystallen des Juglons. Wie das aus der Dimethylaminverbindung erhaltene, kann auch das durch direkte Oxydation dargestellte Oxyjuglon nicht unzersetzt geschmolzen werden; es wird unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung bei etwa 220° flüssig. Die Elementaranalyse ergibt die Identität mit dem oben beschriebenen Körper.

Die Formel $C_{10}H_6O_4$ verlangt die Werthe:

	Theorie	Versuch
C	63.15	62.64
H	3.16	3.27

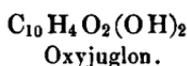
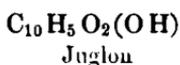
Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt ungefähr 50 pCt. der berechneten Menge.

Dass das Oxyjuglon noch ein Chinon ist, beweist die kirschrothe Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure, sowie die Reducirbarkeit zu einem Hydrochinon. Es lässt sich in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit Zinnchlorür leicht darin überführen; das Phenol bleibt beim Abdampfen der ätherischen Extraktionsflüssigkeit als krystallinische, farblose Masse zurück, welche noch schneller als das Hydrojuglon den Sauerstoff der Luft absorbirt und in das ursprüngliche Chinon zurückverwandelt wird. Aus diesem Grunde ist es auch noch nicht näher untersucht worden.

Salze des Oxyjuglons.

Das Oxyjuglon ist selbst in alkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel sehr beständig; die Alkalilaugen und Ammoniak geben intensiv gelbroth gefärbte Lösungen, welche ihre Farbe beim Stehen an der Luft nicht mehr verändern; die Haut wird durch diese Lösungen dauernd blutroth gefärbt. Wenn in dem Juglon die Gegenwart eines

Hydroxyls nachgewiesen worden ist, so besitzt das Oxyjuglon deren zwei:



Die Verbindung ist als eine starke Säure zu bezeichnen, die sich nicht nur in Alkalilaugen, sondern auch in Ammoniak und Sodalösung leicht auflöst und wohlcharakterisirte, sich von der angeführten Formel ableitende Salze bildet. Bereits oben wurde des nadelförmigen, ziegelrothen Natriumsalzes gedacht. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und in concentrirter Natronlauge, so dass es ohne Schwierigkeit im Zustande der Reiheit gewonnen werden kann. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Natriumbestimmung in der bei 100° getrockneten Verbindung ergab 19.32 pCt. Natrium (als Sulfat bestimmt); die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ verlangt 19.66 pCt.

Das Kalium- und das Ammoniumsalz lassen sich ebenfalls isoliren und wie das Natriumsalz aus Wasser umkrystallisiren; in der äusseren Erscheinung sind sie dem letzteren durchaus ähnlich.

Durch doppelte Umsetzung kann man aus dem Natriumsalz die Salze der schweren Metalle erhalten. Das Kalksalz bildet dunkelrothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln; das Barytsalz ist amorph und auffallender Weise braunschwarz gefärbt; das Kupfersalz bildet einen amorphen, carminrothen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° fast schwarz erscheint. Es wurden darin 23.91 pCt. Kupfer gefunden, während sich aus der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Cu}$ 25.21 pCt. berechnen. Aehnliche Eigenschaften wie die Kupferverbindung besitzt das Silbersalz, bei dessen Analyse 52.16 pCt. Silber erhalten wurden, während die Theorie für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$ 53.46 pCt. verlangt.

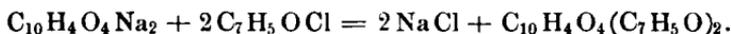
Auch die Lösungen vieler anderen Metalle liefern mit dem Oxyjuglonnatrium rothbraun gefärbte, amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge; so die Salze des Cadmium, Blei, Zink, Aluminium und andere.

Wenn auch manche der angeführten Analysen der Wiederholung bedürfen, so beweisen sie doch unzweifelhaft, dass die neutralen Salze des Oxyjuglons die Zusammensetzung besitzen: $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{M}'_2$. Dass das Oxyjuglon auch die Fähigkeit hat saure Salze zu liefern, geht schon daraus hervor, dass die wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes noch Oxyjuglon auflöst. Bei dem Versuch, das Kupfersalz durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Oxyjuglon mit Kupferacetatlösung zu gewinnen, erhielt ich ein Präparat, in dem unter dem Mikroskop ausser den carminrothen Flocken des neutralen Salzes kleine, violettbraun gefärbte Prismen erkennbar waren, die ohne Zweifel dem sauren Salz angehören. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt 18.36 pCt. Kupfer, ein Werth, welcher in der Mitte liegt zwischen dem für das neutrale und dem für das saure Salz ge-

forderten. Eine Auflösung des Oxyjuglons in möglichst wenig Ammoniak gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, in dem die Menge des darin enthaltenen Silbers 39.17 pCt. betrug, während eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_5O_4Ag$ 36.36 pCt. erfordern würde. Es ist mir noch nicht gelungen, die sauren Salze im Zustande der Reinheit zu gewinnen.

Benzoyloxyjuglon.

Es schien mir von Wichtigkeit, die Dibasicität des Oxyjuglons auch durch die Analyse eines Säurederivates zu beweisen; eine Acetylverbindung lässt sich durch Digestion des Natriumsalzes mit Acetylchlorid erhalten, jedoch sind die Ausbeuten so unbefriedigend, dass ich auf die Darstellung in grösserer Menge verzichten musste. Viel leichter gewinnt man die entsprechende Benzoylverbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxyjuglonnatrium beim Erwärmen. Die Reaktion verläuft ruhig und fast ohne Bildung von Nebenprodukten nach der Gleichung:



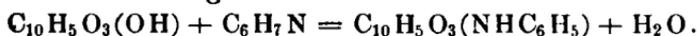
Man kann das entstandene Produkt vom Kochsalz und dem überschüssigen Benzoylchlorid durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreien und etwa unangegriffenes Oxyjuglon mit verdünntem Alkali hinwegschaffen. Das aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirte Benzoyloxyjuglon stellt kleine, gelblichweisse, spröde, körnige Krystalle dar vom Schmelzpunkt $169-170^\circ$, welche sich in den genannten Lösungsmitteln schwer, in Wasser gar nicht, in Benzol leicht lösen. Mit Alkalien in Berührung erleiden sie in der Kälte keine Zersetzung. Gemäss der Analyse besitzt die Verbindung die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_4O_4(O_7C_7H_5)_2 = C_{24}H_{14}O_6$.

	Theorie		Versuch
C_{24}	288	72.36	71.62
H_{14}	14	3.52	3.52
O_6	96	24.12	—
	398	100.00.	

Anilidojuglon.

Wie man das Oxyjuglon aus den Verbindungen des Juglons mit Basen gewinnen kann, so kann man es auch als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Verbindungen benutzen. Ganz besonders gilt dies für die Basen der aromatischen Reihe, von denen ich nur das Anilin betreffs seiner Wirkung näher studirt habe; aber auch Ortho- und Paratoluidin und andere reagiren in gleicher Weise. Ein Hydroxyl wird in dem Oxyjuglon durch das Radikal der Base ver-

drängt und man erhält Verbindungen, die der oben beschriebenen Dimethylaminverbindung analog sind. Das Anilin beispielsweise wirkt im Sinne der Gleichung:



Betrachtet man das Oxyjuglon als Säure, so ist die Verbindung das Phenylamid derselben.

Man erhält das Anilidojuglon durch halbstündiges Erhitzen beider Componenten in alkoholischer Lösung; es scheidet sich dabei in rothgefärbten rechtwinkeligen Tafeln aus, welche äusserst schwer löslich in Alkohol sind, sich aber daraus umkrystallisiren lassen und dann den Schmelzpunkt 230° besitzen. Zwischen Uhrgläsern sind sie ohne Zersetzung sublimirbar. Schwefelsäure löst sie mit Purpurfarbe auf, Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung; die durch Digestion mit concentrirter Salzsäure erhaltene rothe Flüssigkeit zerfällt beim Kochen wieder in Anilin und Oxyjuglon.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.05 pCt. Stickstoff, während die Theorie obiger Formel 5.28 pCt. voraussetzt. Das beste indifferente Lösungsmittel für die Substanz ist Chloroform.

Das Anilidojuglon löst sich, wenn auch schwierig, mit purpurrother Farbe in Alkalien; aus dieser Lösung wird es durch Säuren niedergeschlagen; es kann wie die Dimethylaminverbindung durch Zinnchlorür reducirt werden. Die farblose Hydroverbindung besitzt die Eigenschaften einer Base und geht schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in die rothe Verbindung über.

Oxydation des Juglons in neutraler oder saurer Mischung.

Während bei der Oxydation des Juglons in alkalischer Lösung, wie erwähnt, das Oxyjuglon entsteht, erhält man von dieser Verbindung keine Spur, wenn die Oxydation in saurer Lösung vorgenommen wird; gegen Eisenchlorid, Chromsäure, Brom- und Chlorwasser zeigt sich das Juglon sehr indifferent; von alkalischer Bromlösung wird es jedoch tiefgreifend verändert; die violette Lösung wird bald farblos und es setzt sich ein krystallischer Niederschlag ab, welcher leicht sublimirt werden kann, dann farblose Prismen vom Schmelzpunkt $92-93^\circ$ darstellt und sich seinem Geruch und seinen Eigenschaften nach wie Tetrabromkohlenstoff verhält. Hydrojuglon und Oxyjuglon verhalten sich in dieser Hinsicht wie Juglon.

In kalter rauchender Salpetersäure löst sich das Juglon als solches auf und kann aus der Lösung wiederum durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen werden; erst beim Kochen werden die von Bernthsen und Semper beschriebenen Produkte gebildet. Auch durch Erhitzen mit Kaliumchromat in essigsaurer Lösung wird das Juglon nur langsam angegriffen; nach halbstündigem Erhitzen sind viel braune amorphe

Substanzen entstanden, allein ein Theil des Juglons ist auch dann noch unverändert in der Lösung; nach Oxyjuglon wurde vergeblich gesucht.

Phipson¹⁾ sagt vom Juglon, welches er als Regianin bezeichnet: »Es ist so wenig beständig, dass es innerhalb weniger Stunden eine tiefgreifende Zersetzung erfährt, indem ein neuer Körper von sauren Eigenschaften entsteht, dessen Zusammensetzung genau durch die Formel $C_6H_6O_7$ ausgedrückt wird.« (Regiansäure.) Nach den neueren Untersuchungen findet diese freiwillige Zersetzung des Juglons nicht statt: es ist bekannt, dass man es Jahre lang ohne Veränderung aufbewahren kann. Eine Zersetzung tritt jedoch ein, wie Berntsen und Semper bestätigen, wenn man das Juglon mit Wasser einige Zeit kocht. Das in der Flüssigkeit suspendirte Juglon nimmt, indem ein Theil mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, allmählich eine dunklere Färbung an, und schliesslich erhält man eine amorphe grünbraune Masse, welche in Wasser und in fast allen anderen indifferenten Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist. Dieses Produkt besitzt weder einen Schmelzpunkt, noch kann es leicht in krystallisirte Produkte übergeführt werden. Es bietet somit kein Kriterium seiner Einheitlichkeit; andererseits liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, dass es eine Mischung sei, da es bei wiederholter Darstellung sich in seiner äusseren Erscheinung stets gleich bleibt. Da es mir schien, als sei diese Substanz mit der Regiansäure von Phipson identisch, so glaubte ich sie analysiren zu müssen, um beurtheilen zu können, welcher Grad von Berechtigung der von Phipson aufgestellten Formel zukommt. Die Substanz wurde abfiltrirt und von einer kleinen Menge anhaftenden Juglons durch Extrahiren mit Aether befreit, alsdann bei 100^0 getrocknet und verbrannt. Es wurden erhalten:

	I.	II.
C	65.07	65.63 pCt.
H	3.14	3.21 »

Da die Substanz jedenfalls den Kern des Juglons noch enthält, so lässt sich, unter der Voraussetzung, dass man es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hat, auf Grund meiner Analysen die Formel aufstellen $C_{20}H_{10}O_7$, welche die folgenden Werthe verlangt; die daneben befindlichen Zahlen entsprechen der von Phipson aufgestellten Formel:

	$C_{20}H_{10}O_7$		$C_6H_6O_7$		
C_{20}	240	66.29	C_6	72	37.89
H_{10}	10	2.77	H_6	6	3.16
O_7	112	30.94	O_7	112	58.95
	362	100.00		190	100.00

¹⁾ Phipson, Compt. rend. 69, 1372.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die durch freiwillige Zersetzung des Juglons beim Kochen mit Wasser gebildete amorphe Substanz nicht diejenige Zusammensetzung besitzt, welche ihr von Phipson beigelegt wurde; auch ist seine Formel schon aus dem Grunde irrationell, weil sie keine Beziehung zu dem Juglon ausdrückt. Wird der Körper als $C_{20}H_{10}O_7$ betrachtet, so kann man ihn sich entstanden denken durch Zusammenlagerung zweier Juglonmoleküle unter Austritt zweier Wasserstoffatome und Aufnahme eines Atoms Sauerstoff.



Die Eigenschaften der Substanz sind folgende: Sie bildet ein grünbraunes Pulver ohne Geruch und Geschmack, welches bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlt und im Uebrigen den Charakter eines Phenols zeigt. Sie löst sich mit tief violetter Farbe in Alkalilösungen; die Färbung ist nicht an der Luft vergänglich wie die durch Juglon hervorgerufene. Die Verbindungen mit den Alkalien lassen sich durch Fälln mit Alkohol als violette, amorphe Niederschläge erhalten. Das auf diese Weise gewonnene und bei 100° getrocknete Natriumsalz lieferte bei der Analyse 15.35 pCt. Natrium; für die Verbindung $C_{20}H_7O_7Na_3$ berechnen sich 16.35 pCt. Demnach scheint es, als enthielte der Körper drei Hydroxyle. Noch möchte ich hinzufügen, dass die Substanz von concentrirter Schwefelsäure mit rother Färbung gelöst wird und dass man die violette Alkalilösung durch Zinnchlorür entfärben kann, Eigenschaften, welche die Substanz noch als Chinon erscheinen lassen.

Kalischmelze des Hydrojuglons.

Meta-Oxybenzoësäure.

Bereits in meiner vorläufigen Notiz habe ich erwähnt, dass beim Schmelzen des Hydrojuglons mit Kali Metoxybenzoësäure entsteht. Diese Säure ist meines Wissens als Spaltungsprodukt von Pflanzenstoffen noch niemals erhalten worden, ihre Bildung aus dem Hydrojuglon bietet darum einiges Interesse. Wird α -Hydrojuglon mit 6 oder 8 Theilen Kaliumhydrat zusammengeschnolzen (die Operation wurde im Nickeltiegel vorgenommen), so bleibt die Masse geraume Zeit dunkelviolett. Erst wenn beim Erhitzen über 300° eine sichtbare Wasserstoffentwicklung eingetreten ist, entfärbt sich die Schmelze. Wenn man nun die sauer gemachte Auflösung derselben nach der Filtration mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so erhält man als Rückstand ein braunes Oel von phenolartigem Geruch, das sich bald mit Krystallen durchsetzt.

Dieses Produkt enthält ausser der Metoxybenzoësäure noch verschiedene andere Substanzen, welche auf folgendem Wege getrennt worden sind: Aus dem mit Sodalösung versetzten Rückstand wurden durch Destillation mit Wasserdampf ölige Tropfen gewonnen, die sich

nach Geruch, Geschmack, Löslichkeit und den Reaktionen mit Bromwasser, Eisenchlorid und Millon'schem Reagens als Phenol erwiesen; die davon befreite Flüssigkeit wurde sauer gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Ablassen des Aethers Zurückbleibende war krystallinisch und besass noch einen schwachen Geruch, welcher an den des Brenzcatechins erinnerte. Die Substanz wurde mit Chloroform ausgezogen; beim Verdunsten des Chloroforms wurde ein Rückstand gewonnen, der durch Pressen zwischen Filtrirpapier von dem flüssigen Theil befreit und aus Wasser umkrystallisirt wurde; dabei entstanden farblose Nadeln, die beim Erhitzen grossentheils in Phenol und Kohlensäure zerfielen und deren wässrige Lösung durch Bromwasser getrübt und durch Eisenchlorid tief violett gefärbt wurde. Durch diese Reaktionen war die Substanz als Salicylsäure charakterisirt. In der wässrigen Mutterlauge befand sich Brenzcatechin. Es konnte aus der mit Soda versetzten Lösung mit Hülfe von Aether isolirt werden und bildete farblose Krystalle, deren wässrige Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirte und sich mit Eisenchlorid grün, auf Zusatz von Natriumcarbonat tief roth färbte. Der mit Chloroform behandelte Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Methoxybenzoesäure. Er wurde zunächst der Sublimation unterworfen. Das fast farblose Sublimat enthielt aber noch als Verunreinigung eine beinahe unlösliche Säure, welche beim Auflösen der Substanz in Wasser zurückblieb und durch Sublimation leicht gereinigt werden konnte; sie wurde aber in so kleiner Menge erhalten, dass eine Analyse nicht ausführbar war. Diese Säure bildet nach der Sublimation breite, farblose Nadeln, die, indem sie sich allmählich braun färben, jenseits 250° schmelzen und sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether lösen. Mit Ammoniak, den Alkalien und ihren Carbonaten werden farblose Lösungen erhalten, aus denen die Säure wieder gewonnen werden kann. Die heiss bereitete wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wohl aber einen gelblich weissen, unlöslichen Niederschlag. Es fehlt mir bis jetzt jeder Anhalt, in welcher Beziehung diese Säure zu der Juglongruppe steht und was sie für eine Zusammensetzung besitzt.

Die wie oben beschrieben von der unlöslichen Säure befreite Oxybenzoesäure wurde abermals sublimirt und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt. Durch die Beobachtung ihrer Eigenschaften und durch die Analyse konnte sie leicht identificirt werden. Ich erhielt farblose zu Büscheln oder Warzen vereinigte Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, unlöslich in Chloroform; die wässrige Lösung wird durch Bromwasser nicht getrübt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt; der Schmelzpunkt wurde zu 200—201° gefunden; die Säure besitzt einen süßsauren Geschmack und ist unzersetzt sublimirbar; beim Schmelzen mit Kali wird sie schwer in Kohlensäure und

Phenol gespalten. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten, die mit den für $C_7H_6O_3$ berechneten zusammengestellt sind:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	60.87	61.42
H ₆	6	4.35	4.46
O ₃	48	34.78	—
	138	100.00	

Durch Schmelzen des Hydrojuglons mit Kali ist demnach erzeugt worden:

1. Metoxybenzoësäure. — 2. Phenol. — 3. Salicylsäure.
4. Brenzcatechin. — 5. Eine schwer lösliche Säure von unbekannter Zusammensetzung.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das Hauptprodukt der Reaktion die Metoxybenzoësäure ist; sie zerfällt ihrerseits zum Theil in Kohlensäure und Phenol, welches zur Bildung kleiner Mengen von Salicylsäure und von Brenzcatechin führt.

Constitution des Juglons.

Hydrojuglon, $C_{10}H_8O_3$, Juglon, $C_{10}H_6O_3$, Oxyjuglon, $C_{10}H_6O_4$, bilden eine Gruppe von Naphtalinderivaten, welche in ihren Eigenschaften dem α -Hydronaphtochinon, $C_{10}H_8O_2$, α -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, und Oxynaphtochinon, $C_{10}H_6O_3$, parallel sind. Es sind die Hydroxylderivate der letztgenannten Verbindungen. Es ist daran zu erinnern, dass das Juglon bezüglich seines Charakters dem α -Naphtochinon viel näher steht als dem einzigen bis jetzt bekannten Oxynaphtochinon, welches mit dem Juglon isömer ist, aber seiner Natur nach mit dem Oxyjuglon verglichen werden muss.

Zur Erläuterung diene folgende Zusammenstellung:

α -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, und Juglon, $C_{10}H_6O_3$.	}	Gelbe Krystalle von starkem Chinongeruch, mit Wasserdämpfen flüchtig; beim Erhitzen mit Wasser oder mit Salzsäure sich in amorphe unlösliche Stoffe zersetzend. Liefern mit Basen stickstoffhaltige Substitutionsprodukte, mit Hydroxylamin Chinonoxime. Ihre Lösung in Alkali oxydirt sich an der Luft.
Oxynaphtochinon, $C_{10}H_6O_3$, und Oxyjuglon, $C_{10}H_6O_4$.	}	Gelbe Krystalle ohne Geruch, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; sich beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure nicht verändernd. Liefern mit organischen Basen keine Substitutionsprodukte, sondern unter Austritt von Wasser die oben genannten Verbindungen. Die Lösung in Alkali ist an der Luft beständig; die Alkalisalze sind krystallisirt und roth gefärbt.

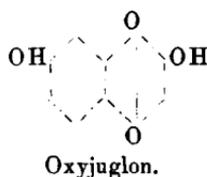
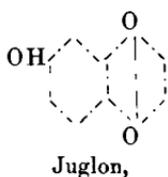
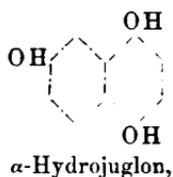
Das Oxyjuglon schliesst sich dem sauerstoffärmeren Oxynaphtochinon in jeder Beziehung an. Obwohl es dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die beiden bis jetzt bekannten Dioxynaphtochinone, ist es doch von ihnen durchaus verschieden.

Aus der soeben durchgeführten Vergleichung ergibt sich, dass das in dem Juglon vorhandene Hydroxyl eine andere Rolle spielt, als dasjenige, welches durch Oxydation der Chinone in das Molekül derselben eingeführt wird. Während das durch Oxydation des Naphtochinons entstandene Oxynaphtochinon eine starke Säure ist, verhält sich das damit isomere Juglon wie ein Phenol und erhält die Eigenschaften einer Säure erst durch Ueberführung in das Oxyjuglon. Aus diesem Grunde ist es mir auch nicht wahrscheinlich, dass man zur Synthese des Juglons vom Naphtochinon wird ausgehen können.

Auch Bernthsen und Semper sind der Ansicht, dass das Juglon sich von dem α -Naphtochinon und nicht von dem β -Naphtochinon ableitet. Als einen direkten Beweis dafür darf man die Schwerlöslichkeit des Dimethylamido- und des Anilidojuglons in Alkali ansehen. Wäre das Juglon ein β -Chinon, so würden die genannten Verbindungen sich wie Säuren verhalten gleich denjenigen des β -Naphtochinons.

Die Frage nach der Constitution des Juglons ist bereits von Bernthsen und Semper discutirt worden. Ich muss mich ihren Ausführungen in jeder Hinsicht anschliessen. Der eigenartige Charakter des Hydroxyls im Juglon deutet darauf hin, und die Bildung der Methoxybenzoësäure beweist es, dass das Hydroxyl in dem durch die Chinonsauerstoffatome nicht angegriffenen Benzolrest sich befindet. Auch die Entstehung der als ein Derivat einer Oxyphthalsäure betrachteten Juglonsäure von Bernthsen und Semper spricht für diese Ansicht.

Die drei genannten zur Juglongruppe gehörigen Verbindungen können daher durch Schemata ausgedrückt werden wie die folgenden, welche aber noch mehrfache Variation zulassen:



Im Vorstehenden ist derjenige Theil meiner im Juli vorigen Jahres begonnenen Arbeit über das Hydrojuglon ausführlich mitgetheilt worden, welcher das Arbeitsgebiet von Bernthsen und Semper streift. Die Mittheilung bewegt sich in den Grenzen, die durch meine vorläufige Publikation gezogen worden sind.

An anderer Stelle gedenke ich auf die Darstellung und Beschreibung der isomeren Hydrojuglone näher einzugehen. Dabei beabsichtige ich auch auf die von Bernthsen und Semper erhobenen Zweifel, dass das Juglon nicht als solches in den Nusschalen vorhanden sei, zu antworten; ich bemerke aber heute schon, dass die von den genannten Forschern geäusserte Hypothese, das Hydrojuglon sei als Glucosid in den reifen Nusschalen enthalten, zwar ausserordentlich naheliegend, aber in dem Grade speculativ erscheint, dass aus dem augenblicklich vorhandenen, sehr spärlichen experimentalen Material eine Entscheidung weder zu ihren Gunsten, noch zu ihren Ungunsten erwartet werden darf.

Da Bernthsen und Semper¹⁾ ihre Untersuchung über das Juglon fortsetzen, so gedenke ich meine Arbeit nur insofern weiterzuführen, als eine Vervollständigung der mitgetheilten Beobachtungen wünschenswerth erscheint. Insbesondere werde ich auf Versuche zur Synthese des Juglons verzichten. Die pflanzenphysiologische Seite möchte ich dagegen noch weiter verfolgen. Auch gedenke ich meiner Arbeit eine grössere Ausdehnung zu geben und noch andere in der Natur vorkommende Chinone in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Die Chinone sind als Farbstoffe, Bitterstoffe, Säuren etc. in der Natur weit verbreitet. Ich halte es für wahrscheinlich, dass ein grosser Theil von ihnen, wie das Juglon, in den frischen Pflanzen als Hydrochinon enthalten ist. Die Pflanzenstoffe werden zumeist aus Drogen gewonnen, bei deren Einsammlung und Verarbeitung Oxydationsprocesse unvermeidlich sind, welche die leicht veränderlichen Hydrochinone in die Chinone überführen können.

In den letzten Tagen habe ich zufällig Gelegenheit gehabt, mit einer Substanz bekannt zu werden, welche in mancher Hinsicht mit dem Juglon Aehnlichkeit besitzt. Ich habe darum einiges Interesse für sie gewonnen und beabsichtige sie zum Gegenstand einer ausführlicheren Untersuchung zu machen. Bisher stand mir von der Substanz so wenig zur Verfügung (0.5—1 g), dass ich mich auf ganz flüchtige Beobachtungen beschränken musste, über welche ich mir anhangsweise erlauben möchte, kurz zu berichten.

¹⁾ Die beschriebenen Resultate waren, wie aus meiner Notiz vom 12. October 1884 hervorgeht, im Wesentlichen gewonnen, als ich von der im September erschienenen Arbeit des Herrn Bernthsen Kenntniss erhielt. Im Laufe des Winters habe ich, wie billig, das mühsam gewonnene Material zur Ausarbeitung der Versuche verwendet. Meine Mittheilung hätte ich gern zu Gunsten grösserer Vollständigkeit noch weiter hinausgeschoben, sehe mich aber in Folge der neuen Abhandlung von Bernthsen und Semper veranlasst, nicht länger damit zu zögern. Dass die genannten Herren sich nicht abhalten liessen, ihre angekündigte Arbeit aufzunehmen, finde ich vollkommen gerechtfertigt; für die Sache selbst kann daraus nur ein Vortheil erwachsen.

Ueber die Pipitzahoinsäure.

Ueber diesen in mehreren Species der mexikanischen Gattung *Perezia* (zu den Compositen gehörig) vorkommenden Stoff liegt bereits eine Mittheilung vor. Liebig erhielt im Jahre 1855 eine kleine Menge davon, welche Weld¹⁾ analysirte und ihrer Zusammensetzung nach dem Ausdruck $C_{15}H_{20}O_3$ entsprechend fand. Aus der Zusammensetzung eines ebenfalls analysirten Kupfersalzes geht hervor, dass in der Verbindung ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Etwas Näheres über die Natur der Verbindung ist noch nicht bekannt. A. Vigener²⁾ hat sich um die Einführung der Droge, aus welcher die Substanz gewonnen wird, der »Radix Pereziae«, wesentliche Verdienste erworben. Ueber die Stammpflanze und die Darstellung der Verbindung hat er in einem 1883 gehaltenen Vortrage ausführliche Mittheilungen gemacht. Es wird die Ansicht ausgesprochen, dass die Pipitzahoinsäure ein Anthrachinon sei.

Die in meinem Besitze befindliche Probe der Substanz stammt aus dem Vorrath des Herrn Vigener.

Die Verbindung ist augenscheinlich ein Chinon. Sie bildet goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 106—107°, welche beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern ohne Zersetzung sublimiren. Der Dampf verbreitet einen eigenthümlichen an den der Chinone erinnernden Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine scharlachrothe Färbung, welche aber bald wieder verschwindet. Die gelbe alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür leicht entfärbt. Das entstandene Hydrochinon kann mit Aether ausgeschüttelt und beim Abdunsten des letzteren als farblose, in Wasser unlösliche Masse gewonnen werden; es wird durch Zusatz von Eisenchlorid leicht wieder zum Chinon oxydirt. Mit Alkalilaugen liefert die Pipitzahoinsäure violett gefärbte Lösungen, aus denen die gelbe Verbindung durch Säuren gefällt wird. Auch in Ammoniak ist sie löslich; beim Abdampfen der violetten Lösung bleibt jedoch nur das gelbe Chinon zurück, während das Ammoniak entweicht. Aus diesem Verhalten darf der Schluss gezogen werden, dass man es nicht mit einer echten Säure, sondern mit einem Phenol zu thun hat. Die Pipitzahoinsäure ist ein Oxychinon nach Art des Juglons.

In alkoholischer Lösung erhält man mit Anilin leicht eine Verbindung in kornblumenblauen Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Lösung geben. Erwärmt man diesen Körper mit concentrirter Salzsäure, so wird die Lösung bald entfärbt; Aether nimmt nun eine farblose Säure daraus auf. Auch mit Hydroxylamin scheint das Chinon zu reagiren. Von Bromwasser und von Salpetersäure wird es leicht zerstört unter Bildung farbloser Produkte.

¹⁾ Weld, Ann. Chem. Pharm. 95, 188.

²⁾ Vigener, Pharmac. Zeitung 1883, No. 77.

Ein Blick auf die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ macht es nicht gerade wahrscheinlich, dass der Körper ein Anthrachinon ist, da in einem solchen die 20 Wasserstoffatome keinen Platz finden. Auch wenn man die Verbindung vom Naphtalin ableiten wollte, würde der hohe Wasserstoffgehalt die Rechnung erschweren. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass in dem Molekül $C_{15}H_{20}O_3$ der Kern des Benzochinons mit Alkylresten vereinigt ist. Die Natur der beim Schmelzen mit Kali entstehenden Produkte scheint diese Meinung zu bestätigen. Man beobachtet dabei die Verflüchtigung ätherisch riechender Substanzen, welche wohl der Fettreihe angehören dürften. Aus der sauer gemachten Schmelze kann man mit Aether zwei Säuren isoliren, von denen die eine jedenfalls in die aliphatische Reihe gehört. Sie bildet ein in Wasser schwer lösliches Oel von dem eigenthümlich schweissartigen Geruch der Säuren mit 7—10 Kohlenstoffatomen; die andere Säure ist fest und in Wasser löslich. Phenol konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Wägt man alles Beobachtete gegen einander ab, so ergibt sich die Möglichkeit, die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ aufzulösen in den Ausdruck $C_6H_3O_3(C_9H_{17})$, d. h. die Pipitzahoinsäure könnte sich von einem Oxychinon $C_6H_4O_3$ ableiten; in diesem wäre 1 Wasserstoffatom (bei der Annahme einer Seitenkette) durch den Rest eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs ersetzt.

Freiburg i./B., den 20. Februar 1885.

Laboratorium des Prof. Baumann.

95. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 24. Februar.)

1. Allylalkohol. Würde sich der Allylalkohol $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ durch wasserentziehende Mittel ebenso zerlegen, wie die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, so konnte man hoffen das symmetrische Allylen $CH_2:C:CH_2$ leicht und in grosser Menge zu gewinnen, was bis jetzt nur schwer gelingt. Wir liessen deshalb auf Allylalkohol Phosphorsäureanhydrid einwirken, wobei eine sehr stürmische Reaktion eintrat, ohne dass dabei Allylen entwich. Um die Einwirkung zu mässigen, wandten wir Vitriolöl an; aber trotz guter Kühlung war die Einwirkung so heftig, dass totale Verkohlung erfolgte. Auch als wir das Vitriolöl mit der gleichen (und noch grösseren) Menge Wasser vorher