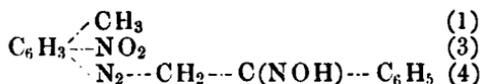


Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Ketoxims vom Schmp. 174° bewirkt, dem einer Stickstoffbestimmung zu Folge die Formel



zu geben ist.

Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$	Gefunden
N 18.79	19.01 pCt.

508. F. Mylius: Ueber die Beziehung des α - zum β -Hydrojuglon.

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ergänzung zu meiner in diesen Berichten XVII, 2411 gegebenen vorläufigen Notiz möchte ich mir erlauben, über Darstellung und Eigenschaften der im Wallnussbaum enthaltenen Phenole, des α - und β -Hydrojuglons, Nachstehendes kurz zu berichten¹⁾.

Nachdem es geeignete Versuche für mich unzweifelhaft gemacht hatten, dass die grünen Wallnusschalen das Juglon als Hydrojuglon enthalten, wurde die Darstellung desselben folgendermaassen vorgenommen:

Die unreifen Nüsse wurden geschält und die Schalen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, dem eine geringe Menge Zinnchlorür zugefügt war; letzteres hat den Zweck, der Oxydation durch die Luft entgegen zu wirken. Der dadurch erhaltene, fast farblose Nusschalenauszug wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher das Hydrojuglon aufnahm und es nach dem Abdestilliren im rohen Zustande als ein braunes Oel hinterliess; auf flachen Schalen erstarrt dasselbe vollkommen. Die krystallische Masse wird nun wiederholt mit grossen Mengen zinnchlorürhaltigem Wasser ausgekocht. Bei dieser Behandlung gehen die Phenole in Lösung, während die Verunreinigung als ein braunes Harz zurückbleibt. Ist die wässrige Lösung concentrirt, so erhält man beim Erkalten derselben eine Ausscheidung von Hydrojuglon;

¹⁾ Ausführlicher ist der Gegenstand behandelt in meiner Habilitationsschrift: Juglon und Hydrojuglon. Freiburg 1885.

im anderen Falle muss dasselbe der Lösung durch Aether entzogen werden. Das so gewonnene unreine Phenol spaltet sich bei der Behandlung mit Chloroform in α -Hydrojuglon, welches darin unlöslich ist, und in β -Hydrojuglon, welches sich darin löst. Aus 3 Centnern Mitte Juli gesammelter Nüsse wurden erhalten gegen 100 g der α - und gegen 20 g der β -Verbindung¹⁾.

Das α -Hydrojuglon,

aus Wasser krystallisirt, bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche bei 168—170° ohne wesentliche Zersetzung schmelzen (die Masse färbt sich während des Schmelzens bei Luftzutritt braun). Es löst sich in ungefähr 200 Theilen Wasser von 25°, sehr leicht in Alkohol, in Aether und in Eisessig. Es ist ganz unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und in Petroleumäther. Beim vorsichtigen Eintragen in concentrirte Schwefelsäure liefert es eine gelb gefärbte Lösung, aus welcher es durch Zusatz von Wasser wieder unverändert niedergeschlagen wird. Beim Aufbewahren an der Luft färbt sich das Hydrojuglon nach einiger Zeit oberflächlich graugrün. Seine wässrige Lösung entwickelt bei Luftzutritt sofort den Geruch nach Juglon, welches, indem es sich bildet, die Flüssigkeit schnell trübt. (Das Hydrojuglon ist leichter oxydirbar als das um ein Atom Sauerstoff ärmere α -Hydronaphtochinon, mit dem es manche Aehnlichkeit besitzt.) Uebergiesst man das Hydrojuglon in einer Wasserstoffatmosphäre mit Natronlauge, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher die Verbindung durch Säuren unverändert niedergeschlagen werden kann; an der Luft färbt sich die Lösung in Alkali augenblicklich violett, indem Juglon entsteht.

Als Mittel von fünf mit der Verbindung ausgeführten Analysen wurden erhalten 68.00 pCt. Kohlenstoff und 4.69 pCt. Wasserstoff. Die Formel eines Oxyhydronaphtochinons, $C_{10}H_8O_3$, verlangt C = 68.18 und H = 4.55 pCt.

Das Juglon, welches man durch Oxydation aus dem beschriebenen Phenol erhält, ist identisch mit demjenigen, welches von Bernthsen

¹⁾ Versucht man, die grünen Schalen der reifen Nüsse nach diesem Verfahren zu behandeln, so findet man, dass der Aether dem wässrigen, salzsäuren Auszuge die Phenole nicht zu entziehen vermag; sie sind in gebundener, in Aether unlöslicher Form darin enthalten. Der Zusatz eines Oxydationsmittels bewirkt jedoch einen reichlichen Niederschlag von Juglon: wenn man dieses noch innerhalb der Flüssigkeit durch Zinnchlorür reducirt und jetzt die Ausschüttelung mit Aether vornimmt, so erhält man auch aus reifen Nusschalen sowohl α -Hydrojuglon wie β -Hydrojuglon.

Aus den Schalen von 8 Centnern reifer Nüsse erhielt ich ungefähr 150 g α -Phenol und 20—30 g β -Phenol.

aus getrockneten Nusschalen gewonnen worden ist; es geht durch Digestion mit Zinnchlorürlösung wieder in α -Hydrojuglon über.

Durch Digestion des Hydrojuglons mit Essigsäureanhydrid ist eine Acetylverbindung, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung herstellbar (vergl. weiter unten).

Das α -Hydrojuglon ist geruchlos, besitzt aber einen unerträglich brennenden Geschmack. Es ist giftig. Nach meinen Versuchen gehen Kaninchen sowohl nach der subcutanen Injection einer gesättigten Lösung, wie nach Eingabe von 0.5 g der Substanz (im letzteren Falle in 2 Stunden) zu Grunde. Dies ist in Uebereinstimmung mit der allgemeinen Annahme, dass die grünen Wallnusschalen schädlich sind, und der Thatsache, dass Ziegen nach Genuss derselben sterben.

Das β -Hydrojuglon.

Dieser Körper bildet, wie oben bemerkt wurde, einen Bestandtheil der grünen Nusschalen, und zwar sowohl der unreifen wie der reifen; er kann aber auch künstlich aus der α -Verbindung erzeugt werden. Wenn man nämlich das α -Hydrojuglon über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt (am besten in einer Wasserstoffatmosphäre), so tritt eine Umlagerung seiner Atome ein, und als Destillat erscheint das β -Hydrojuglon. Ein Theil der Substanz verkohlt bei diesem Prozesse.

Das β -Hydrojuglon bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol silberglänzende, dünne, sechsseitige Tafeln oder flache Nadeln vom Schmelzpunkt $96-97^\circ$, leicht löslich in Chloroform und in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether; es löst sich in $900-1000$ Theilen Wasser von 25° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, wobei es einen aromatischen Geruch verbreitet. Sein Geschmack ist scharf brennend.

Das β -Hydrojuglon ist isomer dem α -Hydrojuglon und besitzt meinen Analysen gemäss die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$.

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{10}	120	68.18	67.95	67.62	67.37 pCt.
H_8	8	4.55	4.65	4.53	4.60 »
O_3	48	27.27	—	—	— »
	176	100.00			

In seinem Molekül befinden sich, wie in dem des α -Hydrojuglons, drei Hydroxyle, welche durch Säureradiale ersetzt werden können.

Das Triacetyl- β -hydrojuglon, mit Hülfe von Essigsäureanhydrid erzeugt, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt $129-130^\circ$, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren

und Alkalien. Die Verbindung spaltet sich durch Behandlung mit starker Schwefelsäure, sowie unter dem Einfluss von Alkalilaugen in β -Hydrojuglon und Essigsäure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3 = C_{16}H_{14}O_6$.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{16}	192	63.57	63.51	63.10	63.63 pCt.
H_{14}	14	4.64	5.11	4.73	4.64 »
O_6	96	31.79	—	—	— »
	302	100.00			

Das Tribenzoyl- β -hydrojuglon, mit Hilfe von Benzoësäureanhydrid erzeugt, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229°, welche in den genannten Flüssigkeiten sehr schwer löslich sind; unlöslich sind sie in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen. Die Verbindung kann, wie die Acetylverbindung, unzersetzt sublimirt werden und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_5O_3(C_7H_5O)_3 = C_{31}H_{20}O_6$.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{31}	372	76.23	76.20	76.29 pCt.
H_{20}	20	4.09	4.24	4.25 »
O_6	96	19.68	—	— »
	488	100.00		

Es hat sich herausgestellt, dass die Säurederivate, welche man aus dem α -Hydrojuglon erhält (siehe oben), mit den soeben beschriebenen entsprechenden Derivaten des β -Hydrojuglons identisch sind. Beiden liegt nach meinen Versuchen das β -Hydrojuglon zu Grunde; mit anderen Worten: das α -Hydrojuglon liefert bei der Behandlung mit Säureanhydriden Derivate des β -Hydrojuglons.

Das β -Hydrojuglon ist kein Hydrochinon, denn ihm entspricht kein Chinon. Bromwasser erzeugt auch in den verdünntesten Lösungen einen Niederschlag, welcher, in alkoholischer Mischung bereitet, fast farblose Nadeln darstellt; es ist unzweifelhaft eine Bromverbindung; dieselbe ist aber so leicht zersetzlich, dass ich sie noch nicht zu analysiren vermocht habe.

Eisenchlorid färbt die Lösungen des β -Hydrojuglons tief roth, ohne einen Niederschlag zu bewirken; durch Kaliumchromat, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel findet in der Kälte keine Veränderung statt.

Wie das β -Hydrojuglon aus der α -Verbindung entstanden ist, kann es auch wieder darin zurückverwandelt werden. Es geschieht durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure; es ist leicht, das entstandene α -Hydrojuglon mit Hilfe von Chloroform vom unangegriffenen β -Phenol zu trennen und es an seiner Fähigkeit der Juglon-

bildung und seinen sonstigen Merkmalen zu erkennen; es zeigt sich in jeder Beziehung mit dem direct aus den Nüssen dargestellten α -Hydrojuglon identisch. Der Uebergang wird übrigens durch die Anwesenheit eines Oxydationsmittels beschleunigt, und daher kommt es, dass man auch aus dem β -Hydrojuglon das Juglon als Oxydationsproduct erhält, wenn man seine alkoholische Lösung einige Minuten lang mit saurer Eisenchloridlösung kocht.

Der so leicht sich vollziehende Uebergang der beiden Phenole in einander lässt vermuthen, dass sie auch in Betreff ihrer Structur in sehr naher gegenseitiger Beziehung stehen. Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass die Isomerie beider Verbindungen durch die verschiedenen Lagerungsverhältnisse ihrer Hydroxyle bedingt ist. Und da dem β -Hydrojuglon die Fähigkeit abgeht, bei der Oxydation ein Chinon zu bilden, so glaube ich, dass bei der Entstehung dieser Substanz aus dem α -Hydrojuglon eines derjenigen Hydroxyle gewandert ist, welche an der Chinonbildung theilhaftig sind, und für welche man gegenwärtig die Parastellung annimmt. Construiert man sich für das α -Hydrojuglon die beiden Schemata, welche dem Sinne der von Bernthsen und Semper¹⁾ sowie von mir²⁾ ausgesprochenen Ansichten am besten entsprechen, so wird man finden, dass die Verschiebung des Hydroxyls (wenn sie sich innerhalb eines Benzolkerns hält) für jedes Schema in vierfach verschiedener Weise erfolgen kann.

Die eingehende Untersuchung des β -Hydrojuglons möchte ich mir vorbehalten.

Freiburg i/B., den 28. Sept. 1885. Laborat. des Prof. Baumann.

509. M. Ulrich: Zur Synthese des Vanillins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vier *m*-Methoxymononitrobenzaldehyde.

Im Jahre 1881 liess sich die Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. unter No. 18016 vom 20. Sept. ein Verfahren zur Darstellung von *m*-Methoxynitrobenzaldehyd patentiren, welches drei Isomere lieferte. Tiemann dagegen behauptete (Diese Ber. XV, 2043 und 3052), nach demselben Verfahren keine Mononitroderivate, sondern zwei Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyde erhalten zu haben. Dieselbe Behauptung wiederholt Schnell in diesen Ber. XVII, 1381.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 212.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 478.