

41. August Bernthsen und August Semper: Ueber das Juglon.

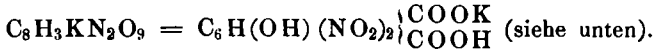
[Zweite Mittheilung ¹⁾.]

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

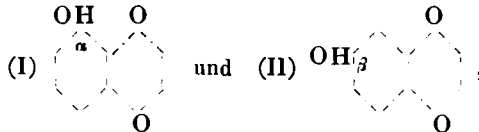
In unserer vorigen Mittheilung haben wir dargelegt, dass das Juglon, $C_{10}H_6O_3$, als ein Oxynaphtochinon zu betrachten ist, isomer mit dem bereits bekannten Oxy- α -naphtochinon. Seine Zusammengehörigkeit zu dem Naphtalin war durch Ueberführung in letzteres mittelst Zinkstaubdestillation, sein Chinoncharakter z. B. durch die Bildung eines Oxims, des Jugloxims, mit salzsaurem Hydroxylamin, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{smallmatrix} O \\ NOH \end{smallmatrix}\right.$, sein Phenolcharakter endlich sowohl durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, als durch die Gewinnung eines Acetyljuglons, $C_{10}H_5O_2(O \cdot C_2H_3O)$, festgestellt werden.

Besonders interessant war für uns unter diesen Umständen unsere bereits erwähnte Beobachtung, dass Juglon oder Acetyljuglon durch verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) in eine neue Säure, die wir Juglonsäure genannt haben, übergeführt werden kann, deren schön krystallisirtes Ammoniaksalz bei den Analysen die Formel $C_8H_{10}N_4O_9$ ergab. Wir erkannten dasselbe als das neutrale Ammoniaksalz einer Dinitrooxyphtalsäure, $C_6H(OH)(NO_2)_2(COO \cdot NH_4)_2$, und das gleichfalls schon erwähnte saure Kalisalz zeigte, jener Formel entsprechend, die Zusammensetzung:



Durch die Bildung dieser Dinitrooxyphtalsäure war der Beweis erbracht, dass das Hydroxyl des Juglons nicht mit demselben Benzolkern verbunden ist, wie die beiden Chinonsauerstoffatome, entsprechend der Formel $C_4H_3(OH) : C_2 : C_4H_2O_2$.

Unter der schon früher von uns ausgesprochenen Voraussetzung, dass das Juglon sich von dem α -Naphtochinon ableite, welche Voraussetzung mittlerweile von Mylius in ausführlicher Weise weiter begründet worden ist, blieb für dasselbe auf Grund obiger Thatsachen noch die Wahl zwischen den beiden Constitutionsformeln:



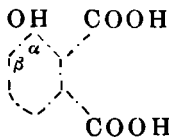
von welchen die erstere wegen der von Mylius beobachteten Bildung

¹⁾ Erste Mittheilung: Diese Berichte XVIII, 203.

von Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure aus Juglon beim Schmelzen mit Kali von uns bevorzugt wurde (l. c. pg. 213).

Das zur Entscheidung zwischen diesen Formeln zu Hülfe gezogene Experiment hat uns nunmehr die erforderlichen Anhaltspunkte geliefert, um das Juglon als α -Oxy- α -naphtochinon zu charakterisieren.

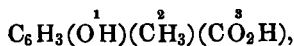
War die Formel (I) die richtige, so musste die Juglonsäure ein Dinitroderivat der α -Oxyphthalsäure,



sein, im andern Fall hingegen sich von der isomeren β -Oxyphthalsäure ableiten. Da man voraussetzen durfte, dass bei der Oxydation des Juglons durch Salpetersäure zunächst eine solche Oxyphthalsäure entstehe, welche dann erst durch den weiteren Einfluss der Säure nitritirt werde, konnte man erwarten, dass auch aus fertig gebildeter Oxyphthalsäure, und zwar wahrscheinlich aus der α -Säure durch Nitrirung die Juglonsäure erhalten werden könne.

Die zu diesen Versuchen zu benutzende α -Oxyphthalsäure ist isomer der Baeyer'schen, aus β -Amidophthalsäureester dargestellten Oxyphthalsäure, und ist erst in den letzten Jahren durch O. Miller und O. Jacobsen dargestellt worden, aber auch jetzt noch relativ wenig bekannt und schwer zugänglich. O. Miller¹⁾ hat sie 1881 in geringer Menge aus dem α -Nitrophthalsäureäthylester durch Reduction mit Zinkstaub, Salzsäure und Alkohol, Diazotirung des entstandenen Amidoproducts und Verseifung des gebildeten Oxyssäureäthylesters, ferner auch bei der Oxydation des Acetyl- α -naphtols durch Chromsäure in Eisessig gewonnen, als glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, deren wässrige Lösung durch Einchlorid intensiv kirschroth gefärbt wird und deren Silbersalz die verlangte Zusammensetzung zeigte.

O. Jacobsen²⁾ hat dieselbe Säure zwei Jahre später auf einem gleichfalls sehr umständlichen Wege, nämlich aus Sulfo-*o*-toluylsäure durch Ueberführung in » β -Ortho-homometaoxybenzoësäure«,



in deren Methoxyderivat, Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat zu Methoxy-*o*-phthalsäure und Entmethylierung der letzteren durch gelindes Schmelzen mit Kali erhalten. Er bezeichnet dieselbe als β -Oxy-*o*-phthalsäure und hat sie (aus Wasser) als compacte, aus kurzen, derben, harten Prismen bestehende, in dem fünffachen Gewicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 246 ff.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1962.

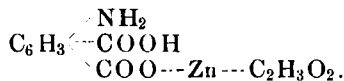
kalten Wassers lösliche Krystallmasse erhalten, von gleicher Eisenchloridreaction. Für das Anhydrid fand er den Schmelzpunkt etwa bei 145 — 148°. Analysen hat er nicht mitgetheilt, dagegen einige Angaben über ihre Salze resp. ihr Verhalten gegen Metallsalze gemacht.

Es ist uns möglich gewesen, die äusserst umständliche und sehr wenig ergiebige Darstellung der Säure nach O. Miller einigermaassen zu verbessern, und dabei statt des Aethylesters die freie α -Nitrophtalsäure zu benutzen. Dieselbe ist nach des Genannten Angaben leicht in grösseren Mengen darstellbar.

Statt Zinn und Salzsäure, durch welche aus ihr zwar Amidophtalsäure, aber nach der Entzinnung beim Eindampfen unter Kohlensäureverlust *m*-Amidobenzoësäure entsteht (O. Miller), wurden Essigsäure und Zinkstaub zur Reduction benutzt. Auf 1 Theil Säure wurden 12 Theile 20procentiger Essigsäure und 1½ Theile Zinkstaub verwendet und die Operation in der Kälte durch längeres Stehen vollendet. Die entstandene voluminöse Ausscheidung, abfiltrirt und gewaschen, wurde in kalter, verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich feine, weisse Nadeln aus, welche sich als ein Doppelsalz von essigsäurem und amidophtalsäurem Zink erwiesen:

	Ber. für $C_{10}H_9NO_6Zn$	Gefunden
C	39.47	39.17 pCt.
H	2.96	3.17 »

Die Verbindung hat also wahrscheinlich die Constitution:



Sie löst sich in heissem Wasser fast farblos, in Eisessig mit gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz und geht überhaupt leicht in grünfluorescirende Producte über. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt scheint sie keine tiefere Veränderung zu erleiden. In concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht auf, aber bald krystallisiren weisse, farblose Nadeln, offenbar die Salzsäureverbindung der Amidophtalsäure. Kalte Natronlauge löst die Verbindung anfangs klar auf; beim Erwärmen entsteht aber schnell ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich Zinkcarbonat, welcher in Säure unter Aufbrausen leicht löslich ist; die Amidophtalsäure dürfte daher Kohlensäureabspaltung erleiden. Es wurden etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an dieser Verbindung erhalten.

Zur Diazotirung wurde diese Verbindung direct verwendet. Die Reaction wurde bei Gegenwart eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure nach üblicher Methode vorgenommen und die erkaltete

Lösung nach genauer Neutralisirung mit Kalilauge (oder Natronlauge) und starker Einengung mehrfach mit grösseren Aethermengen ausgeschüttelt, so lange der ätherische Auszug noch rothe Reaction mit Eisenchlorid gab¹⁾. Als Nebenproduct entsteht eine schwerlösliche Säure (wohl *m*-Oxybenzoësäure, durch Kohlensäureabspaltung resultirend), die nicht weiter beachtet wurde. Der noch ziemlich gefärbte Aetherrückstand wurde in das Barytsalz übergeführt, welches übereinstimmend mit O. Jacobsen's Angabe leicht löslich war und nur undeutlich krystallisirte. Dieses wurde von etwas gleichzeitig vorhandenem, schwerer löslichen Barytsalz durch Ausziehen mit wenig Wasser befreit, die Säure durch Zusatz von Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und von Aether aufgenommen, schliesslich nach dem Abdunsten des letzteren aus wenig Wasser krystallisirt. Sie schoss daraus in derben, nur schwach gelblich gefärbten Prismen an, welche in ausgezeichneter Weise die kirschrothe Eisenreaction geben, ein schwer lösliches Silbersalz bilden und auch sonst die von Jacobsen und Miller beschriebenen Eigenschaften zeigen. Die bei 60 — 70° getrocknete Säure wurde, da dies seither noch nicht geschehen, der Analyse unterworfen:

	Ber. für $C_8H_6O_5$	Gefunden
C	52.74	52.44 pCt.
H	3.29	3.56 »

Schüttelt man den bei der Darstellung erhaltenen ätherischen Auszug der Oxyphthalsäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge concentrirten Kalis, so erhält man eine gelbbraune Abscheidung eines Salzes, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle in kaum gelblich gefärbten, seideglänzenden Nadeln anschoss und offenbar saures oxyphthalsaures Kali, $C_6H_3(OH)COOH(COOK)$, ist.

Wir haben dasselbe, wie überhaupt die α -Oxyphthalsäure, nicht weiter untersucht, da O. Miller (nach freundlicher Privatmittheilung) dieselbe weiter zu bearbeiten beabsichtigt, und uns daher im Einverständniss mit genanntem Forscher auf die Nitrirung der Säure beschränkt.

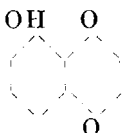
Es ist zu diesem Zweck nicht erforderlich, die Säure erst ganz rein darzustellen; man kann auch die rohe Säure (oder ihr Kalksalz) in wässriger, nicht zu verdünnter Lösung direct mit Salpetersäure ver-

¹⁾ Nach gef. Privatmittheilung von O. Miller scheint auch die Zinn-doppelverbindung der Chlorwasserstoff- α -amidophthalsäure in saurer Lösung durch Kaliumnitrit leicht und ziemlich glatt in die Oxysäure übergeführt werden zu können.

setzen und zum Kochen erhitzen. Fügt man dann nach dem Erkalten eine zur Neutralisation ungenügende Menge Kalilauge hinzu, so scheidet sich ein gelbes Kalisalz in rhombischen Blättchen ab, welches dem früher beschriebenen sauren juglonsauren Kali im Ansehen völlig gleicht, sich gegen Lösungsmittel etc. wie dieses verhält und gleichfalls beim Erhitzen verpufft. Die Analyse bestätigte die Identität mit saurem juglonsaurem Kali (siehe unten)¹⁾.

Ber. f. $C_6H(OH)(NO_2)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOK \end{array} \right.$	Gefunden
C	30.96	30.77 pCt.
H	0.97	1.09 »

Somit ist der Beweis geliefert, dass die Juglonsäure Dinitro- α -oxyphthalsäure ist, und es kommt also dem Juglon in der That die Constitutionsformel:



zu.

Es mögen an dieser Stelle einige Ergänzungen früherer Mittheilungen über das Juglon und die Juglonsäure Platz finden.

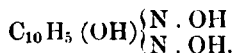
In der vorigen Mittheilung wurde ein durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Juglon entstehendes Oxim, das Jugloxim, $C_{10}H_5(OH)\left\{ \begin{array}{l} O \\ N \cdot OH \end{array} \right.$, beschrieben, ein prächtig charakterisirter, im Aussehen dem Alizarin ähnlicher Körper. Durch Verwendung von zwei Molekülen salzsauren Hydroxylamins und Erhitzen auf 140° im Rohr, entsteht indess ein anderes Einwirkungsproduct, welches in weit helleren, bräunlich-gelben Nadeln aus Eisessig krystallisirt und in diesem weit schwerer löslich ist als das Jugloxim. Auch in Alkohol ist es schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe (heller als Jugloxim), desgleichen ist es noch in Alkalien (mit rothgelber Farbe) löslich. Beim Erhitzen auf etwa 225° verpufft es lebhaft.

Diese Verbindung ist schon damals als ein Doppeloxim des Juglons angesprochen worden. Wir haben sie seitdem in etwas grösserer Menge dargestellt (ihre Reinigung ist übrigens mit Schwierigkeiten verbunden) und gefunden, dass sie thatsächlich ein solches ist:

¹⁾ In den Mutterlaugen ist noch ein anderes, heller gefärbtes Kalisalz enthalten, vielleicht ein Nitroderivat der *m*-Oxybenzoesäure, welches nicht weiter untersucht wurde.

Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃		Gefunden
C	58.82	58.96 pCt.
H	3.92	4.07 »
N	13.72	13.90 »

Sie ist also das Juglondioxim und hat offenbar die Constitution:



Bekanntlich hat H. Goldschmidt¹⁾ das Verhalten der beiden Naphtochinone gegen salzsaures Hydroxylamin näher untersucht, und gefunden, dass im α -Chinon nur ein Sauerstoffatom unter Chinoxim-bildung austauschbar ist, unter Bildung des sog. »Nitroso- α -Naphtols«, während im β -Chinon dieser Austausch zweimal vor sich gehen kann. Die aus β -Naphtochinon entstehende Verbindung ist aber nicht das eigentliche β -Naphtochinondioxim, C₁₀H₆ $\left\{\begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}\right.$, sondern ein Anhydrid desselben, von der Formel C₁₀H₆ $\left\{\begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array}\right\}$ -O. H. Goldschmidt weist zur Erklärung dieser Anhydridbildung auf die Orthostellung der beiden Sauerstoffatome des β -Naphtochinons hin, und somit ist es erklärlich, dass beim Dioxim des Juglons, in welchem sie sich in Parastellung befinden, kein Anhydrid entsteht. Hingegen zeigt die Existenz des Juglondioxims, dass der von H. Goldschmidt ausgesprochene Satz, nur in den Chinonen, deren Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden seien, seien beide gegen die Oximgruppe austauschbar, bei den Oxychinonen nicht zutrifft. Man vergleiche unsere bezügliche Ausführung pag. 212 der ersten Mittheilung. Die Untersuchung des Verhaltens des gewöhnlichen Oxynaphtochinons gegen Hydroxylamin wird in dieser Beziehung von Interesse sein.

Die freie Juglonsäure ist früher beschrieben worden als eine in Wasser, Alkohol und Aether ungemein lösliche Substanz, so dass es schwer halte, sie krystallisirt zu erhalten. Sie hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Lösungen als Syrup.

Wir haben seitdem constatiren können, dass sie aus Petroläther, in welchem sie schwer löslich ist, in Form kleiner Kryställchen anschießt, jedoch ist dieser Weg praktisch zur Reinigung ungeeignet. Der syrupöse Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung der Säure wird durch mehrfaches Verreiben mit warmem Petroläther völlig weiss und fest und konnte nach längerem Stehen über Schwefelsäure direct der Analyse unterworfen werden. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich durch Ammoniakaufnahme bald gelblich.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2066.

Berechnet für		Gefunden
$C_8H(OH)(NO_2)_2(COOH)_2$		
N	10.29	10.08 pCt.

Sie ist eine so starke Säure, dass ihr saures Kalisalz aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unzersetzt krystallisiren kann. Mit Cyankalium giebt sie die Isopurpursäurereaction.

Das saure juglonsaure Kali ist bereits in unserer früheren Mittheilung beschrieben worden. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Formel $C_8H_3KN_2O_9$.

	Berechnet	Gefunden
C	30.96	30.67 pCt.
H	0.97	1.14 »

Es krystallisirt mit offenbar einem Molekül Krystallwasser (berechnet 5.49 pCt. H_2O), das es jedoch schon im Exsiccator zu verlieren beginnt (gefunden 4.00 pCt., 3.75 pCt. H_2O ; berechnet für $\frac{2}{3} H_2O$ 3.72 pCt.). Dasselbe Verhalten zeigt das oben beschriebene synthetisch dargestellte Salz (gefunden 4.10 pCt. H_2O).

Das neutrale Kalisalz krystallisirt in gelbbraunen Blättchen.

Versuche, das Juglon synthetisch darzustellen, sind zwar bereits mehrfach angestellt worden, haben aber noch zu keinem bestimmten Ergebniss geführt. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass unter den durch Oxydation von Acetyl- α -Naphtol nach O. Miller entstehenden Producten in sehr geringer Menge eines enthalten ist, welches die charakteristische Violettfärbung des Juglons mit Natronlauge giebt, im Gegensatz zum α -Naphtochinon, dem Hauptproduct der Reaction; indessen hat die diese Violettfärbung verursachende Substanz seither nicht isolirt werden können. Versuche sind im Gang, in das Diacetyl-dichlornaphtohydrochinon Graebe's eine Nitrogruppe einzuführen, diese gegen Hydroxyl auszutauschen und dann die Halogenatome gegen Wasserstoff zu ersetzen. Auch ist das Juglon vielleicht aus einem α - α' -Naphtohydrochinon durch Einführung eines neuen Hydroxyls, etwa durch Vermittlung eines als Zwischenproduct darzustellenden Azofarbstoffs, zu erhalten.