

Lage der Absorptionsstreifen ist eine gleiche oder wenigstens nicht bemerkbar verschiedene. Das Maximum der Absorption des dunkleren Hauptstreifens liegt zwischen den Linien C und D, annähernd bei  $\lambda' = 625$ , und dasjenige des schwächeren Nebenstreifens bei  $\lambda'' = 580$  bis 585. Vergleicht man diese Zahlen mit den früher von mir für Thionin und Methylenblau angegebenen, so sieht man, dass die Zufuhr der zwei Methylgruppen in das Thionin die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Hauptstreifens weit weniger (um ca. 20 Milliontel Millimeter) ändert als der nochmalige Eintritt von zwei Methylgruppen und die dadurch bedingte Umwandlung der Ammoniak- in eine Ammoniumbase, Methylenblau (welcher eine Zunahme von  $\lambda'$  um ca. 45 Milliontel Millimeter verursacht). Die Vergleichung des Thionolins, Methylthionolins und Dimethylthionolins (= Methylenviolett, cf. Ann. 230, 171) führt zu einem ähnlichen Resultat, (vergl. die Inaugural-Dissertation von A. Goske); desgleichen jene des Diäthylthionins mit Thionin und Tetraäthylthionin<sup>1)</sup>. Jedoch soll vor einer Wiederholung der bezüglichen Messungen an einem feineren Instrumente darauf nicht weiter eingegangen werden.

Im Allgemeinen scheint schon jetzt der Schluss erlaubt, dass die einander so ähnlichen Farbstoffe der Methylenblaugruppe innerhalb der einzelnen gleiche Alkoholradicale in verschiedener Zahl enthaltenden Gruppen von analoger Constitution am bequemsten spectral-analytisch unterscheidbar sind.

## 200. August Bernthsen und August Semper: Ueber die Constitution des Juglons und seine Synthese aus Naphtalin.

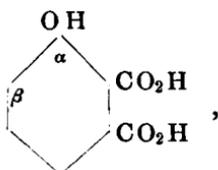
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem für das Juglon die Formel  $C_{10}H_6O_3$  ermittelt, und dasselbe als ein Oxynaphtochinon,  $C_{10}H_5(O_2)''OH$ , erkannt worden war<sup>2)</sup>, das mit dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon isomer ist, hatte sich die weitere Aufgabe ergeben, die Stellung der Sauerstoffatome am Naphtalinkern zu ermitteln, und wo möglich das Juglon auch synthetisch zu erhalten. Bezüglich des ersten Theiles dieser Aufgabe haben wir bereits früher einige Angaben machen können. Es liess

<sup>1)</sup> Eine Probe dieses seither noch nicht beschriebenen Farbstoffs verdanken wir Hrn. Prof. Dr. Ehrlich in Berlin.

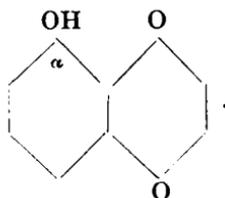
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 203; XIX, 164.

sich zeigen, dass die durch Oxydation des Juglons mit Salpetersäure entstehende »Juglonsäure« eine Dinitro- $\alpha$ -oxyphthalsäure ist, denn die  $\alpha$ -Oxyphthalsäure Jacobsen's und Miller's,



lieferte bei der Nitrirung ein mit der Juglonsäure identisches Product. Es war daher durch Oxydation des Juglons in erster Linie  $\alpha$ -Oxyphthalsäure entstanden, diese aber weiter nitriert worden.

Dadurch war unter der von uns früher ausgesprochenen und von Mylius<sup>1)</sup> ausführlich begründeten Voraussetzung, dass das Juglon ein Derivat des  $\alpha$ -Naphtochinons sei, seine Constitutionsformel, wie folgt, ermittelt:



Immerhin war es wünschenswerth, die obige indirecte Schlussfolgerung durch eine directere Beweisführung zu ersetzen. Es ist uns nunmehr gelungen, durch Oxydation des Juglons mittelst Wasserstoffsperoxyd direct die  $\alpha$ -Oxyphthalsäure darzustellen (s. u.).

Die weitere Bestätigung der obigen Constitutionsformel ist durch die synthetische Bildung des Juglons gegeben, welche wir vor Kurzem bewerkstelligen konnten. Wir haben bereits zum Schlusse unserer vorigen Mittheilung einige Wege angedeutet, mittelst welcher eine Synthese möglich erschien. Die dort besprochene Oxydation des Acetyl- $\alpha$ -Naphthols haben wir nicht weiter verfolgt.

Die Versuche, durch Einführung eines Hydroxyls in das  $\alpha$ -Naphtochinon zum Juglon zu gelangen, boten von vornherein wenig Aussicht, da das genannte Chinon das Hydroxyl an demselben Benzolkern enthält, an dem sich schon die Chinonsauerstoffatome befinden, sodass das gewöhnliche ( $\beta$ -) Oxy- $\alpha$ -naphtochinon entsteht. Verwendet man ein  $\alpha$ -Chinon, in welchem die beiden übrigen Wasserstoffatome des den Sauerstoff bindenden Benzolkerns gegen Halogen ersetzt sind, um von diesem ausgehend durch Nitrirung, nachherigen Austausch von  $\text{NO}_2$ - gegen Hydroxyl und Rückwärtssubstituierung des Halogens das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2411.

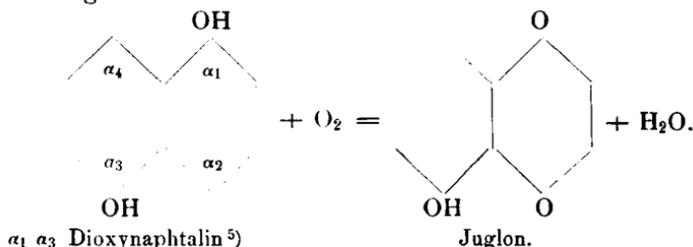
gewünschte Ziel<sup>1)</sup> zu erreichen, so zeigt sich, dass die Einführung der Nitrogruppe auf grosse Schwierigkeiten stösst. Weder das Laurent'sche Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon vom Schmelzpunkt 189° noch dessen Hydroderivat, noch das Diacetyldichlornaphtohydrochinon (Schmelzpunkt 236°) haben selbst bei Einwirkung heisser rauchender Salpetersäure nitriert werden können.

Hingegen sind wir durch weitere Einführung von Sauerstoff in das  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Dioxynaphtalin zum Ziel gelangt. Wir folgten dabei der Erwägung, dass das  $\alpha$ -Naphtochinon sich bekanntlich durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphthol, oder durch Einführung der Amidogruppe in letzteres und Oxydation des so gebildeten  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -Naphthols darstellen lasse, und dass es also bei Verwendung eines  $\alpha$ -Naphthols, welches noch ein Hydroxyl in seinem zweiten Benzolkern in  $\alpha$ -Stellung enthalte, möglich sein werde, die entsprechende Umwandlung auszuführen, sei es durch directe Oxydation, sei es auf indirectem Wege.

Eine solche Verbindung ist nun nach P. T. Clève<sup>2)</sup> das von ihm aus Nitronaphtalinsulfosäure dargestellte Dioxynaphtalin, welches die beiden Hydroxyle in den Stellungen  $\alpha_1$  und  $\alpha_3$  enthalten dürfte<sup>3)</sup> und mit welchem das von Hrn. Armstrong aus der  $\gamma$ -Naphthalindisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali dargestellte  $\gamma$ -Dioxynaphtalin wahrscheinlich identisch ist<sup>4)</sup>.

In der That liefert das nach Armstrong dargestellte Product durch directe Oxydation mit Chromsäure eine krystallisirte Verbindung, welche mit dem Juglon in jeder Beziehung übereinstimmt und welche wie letzteres in Acetyljuglon und in Jugloxim übergeführt werden kann.

Die Synthese des Juglons erfolgt daher im Sinne der folgenden Gleichung:



Die experimentellen Details sind im Folgenden enthalten.

<sup>1)</sup> Resp. natürlich zunächst Hydrojuglon.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 26, 540.

<sup>3)</sup> Vergl. Atterberg, diese Berichte IX.

<sup>4)</sup> Armstrong und Wynne, Chem. Ztg. 1887, 380; 1886, 1431.

<sup>5)</sup> Sollten die beiden Hydroxyle nicht in  $\alpha_1 \alpha_3$ -, sondern in  $\alpha_1 \alpha_4$ -Stellung sich befinden, so bliebe doch der Grundgedanke der obigen Gleichung unverändert.

1. Ueberführung des Juglons in  $\alpha$ -Oxyphthalsäure.

Juglon wird allmählich in fein zerriebener Form in überschüssiges mit Alkali versetztes Wasserstoffsperoxyd eingetragen. Dabei entstehen braune amorphe humusartige Massen. Nach einigem Stehen wird die dunkle Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, filtrirt, und nach einigem Eindampfen und starkem Ansäuern mit Aether extrahirt. Der Destillationsrückstand wird in zwei gleiche Theile getheilt, deren einer mit Kali genau neutralisirt und dann mit dem anderen wieder vereinigt wird. Man dampft ein, fällt die concentrirte Lösung mit Alkohol und krystallisirt das ausgeschiedene Salz um. Man erhält es so in schönen farblosen Nadeln, welche mit dem sauren  $\alpha$ -oxyphthalsäuren Kali in jeder Hinsicht identisch sind, und die kirschrothe Eisenchloridreaction in charakteristischer Weise zeigen.

0.2738 g gaben 0.1078 Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
K	17.13	17.88 pCt.

Dieses saure  $\alpha$ -oxyphthalsäure Kali, welches bereits früher erwähnt wurde<sup>1)</sup>, haben wir zum Vergleich in etwas grösserer Menge dargestellt. Die loc. cit. beschriebene Gewinnung der  $\alpha$ -Oxy- aus der  $\alpha$ -Amidophthalsäure liess sich in folgender Weise vereinfachen. Die Lösung des Zinkacetat-Doppelsalzes der letzteren in verdünnter Schwefelsäure wird mit der theoretisch erforderlichen Menge Natriumnitrit diazotirt, und nach dem Aufkochen mit einer der angewandten Schwefelsäure äquivalenten Menge kohlen-sauren Kalks behandelt. Man colirt, verdampft Flüssigkeit und Waschwasser auf ein geringes Volumen, säuert an, äthert aus, theilt den Destillationsrückstand in zwei gleiche Theile und verfährt dann zur Darstellung des sauren Kalisalzes wie oben beschrieben. Der grösste Theil desselben krystallisirt sogleich fast rein weiss aus. Es enthält kein Krystallwasser. Da es seither noch nicht beschrieben worden ist, haben wir seine Zusammensetzung durch die Analyse noch besonders controllirt.

0.2737 g gaben 0.1068 g Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
K	17.73	17.69 pCt. <sup>2)</sup>

2. Darstellung des  $\alpha_1 \alpha_3$ -Dioxynaphtalins.

Zur Darstellung des für die Synthese des Juglons erforderlichen Dioxynaphtalins sind wir nach den freundlichen Privatmittheilungen des Hrn. Armstrong<sup>3)</sup> folgendermaassen verfahren:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 167.

<sup>2)</sup> Diese beiden Analysen wurden von Hrn. Dr. Muhlert, die folgenden z. Th. von Hrn. Dr. Rosenberg ausgeführt.

<sup>3)</sup> Vergl. Chem. Ztg. 1886, 1431.

Man löst Naphtalin in Schwefelkohlenstoff und lässt die Lösung langsam in die doppelte Menge Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_3\text{HCl}$  (von Kahlbaum bezogen) ohne Kühlung eintropfen. Dann erwärmt man bis zur Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs, nimmt den Rückstand in viel Wasser auf, behandelt mit Bleicarbonat, dampft die filtrirte Lösung ein, kocht den Abdampfungsrückstand mit Alkohol aus und zersetzt das ungelöst Bleibende mit kohlensaurem Natron. Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen direct oder eventuell auf Alkoholzusatz reines, in Blättchen krystallisirendes naphtalindisulfo-saures Natron.

Je 50 g dieses Salzes werden in 120—130 g Kalihydrat, welches in einem Nickeltiegel unter Zusatz von 10 ccm Wasser geschmolzen ist, eingetragen, gut durchgerührt und erst mässig, später stärker, bis gegen  $300^\circ$  erhitzt. Die rostgelbe Schmelze wird noch warm in mässig verdünnte kalte überschüssige Salzsäure eingetragen. Das Phenol scheidet sich als voluminöse krystallinische Masse ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen auf Ziegelsteinen ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Juglons verwandt werden kann. Aus Alkohol und Eisessig, in welcher das Dioxynaphtalin in der Hitze reichlich, in der Kälte mässig löslich ist, lässt es sich gut umkrystallisiren, jedoch hält es schwer dasselbe farblos zu erhalten. In Aether und Aceton ist Dioxynaphtalin leicht löslich, die Lösung bräunt sich aber sofort und scheidet beim Verdunsten eine unerquickliche Masse ab. Es ist schwerlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Der Schmelzpunkt liess sich wegen starker Schwärzung nicht genau ermitteln, derselbe liegt höher als  $220^\circ$ . Silbernitrat wird schon in der Kälte reducirt.

Da Hr. Armstrong selbst mit der Untersuchung dieser Verbindung beschäftigt ist, so enthalten wir uns weiterer Angaben und bemerken nur noch, dass wir uns von dem thatsächlichen Vorliegen eines Dioxynaphtalins auch durch die Analyse überzeugt haben, indem wir es in sein aus Benzol schön krystallisirendes bei  $159—160^\circ$  schmelzendes Diacetylderivat übergeführt haben, welches bei der Verbrennung zur Theorie stimmende Werthe geliefert hat.

0.2011 g gaben 0.5060 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden für $\text{C}_{10}\text{H}_6$ $\begin{matrix} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{matrix}$
C	68.86	68.62 pCt.
H	4.92	5.07 »

### 3. Oxydation der Dioxynaphtalins.

Das Dioxynaphtalin wird von Oxydationsmitteln sehr heftig angegriffen. Nach verschiedentlich variirten Versuchen sind wir zu folgendem Verfahren zur Darstellung des Juglons gelangt: Sehr fein

zerriebenes und in Wasser aufgeschlämmtes Dioxynaphtalin (1 Th.) wird mit einem grossem Ueberschuss von Chromsäure-Mischung (8 Th.  $K_2Cr_2O_7$  und 10 Th.  $H_2SO_4$  in 100 ccm Wasser) versetzt. Nach etwa 24stündigem Stehen in der Kälte wird von dem braunen Niederschlag abfiltrirt, dieser gewaschen, getrocknet und mit Aether ausgekocht. Der Aether wird abdestillirt, und der Rückstand aus wenig Chloroform krystallisirt. Man löst zweckmässig in wenigen Cubikcentimetern Chloroform, versetzt vorsichtig mit niedrigsiedendem Petrol-Aether zur Ausfällung dunkler Beimengungen, lässt krystallisiren und wäscht zum Schluss mit etwas Petrol-Aether. Man erhält so die schönen braunrothen, das Juglon charakterisirenden Nadeln, von dem eigenthümlichen schwachen Nusschalengeruch (Chinongeruch) und der lebhaft zum Niesen reizenden Wirkung seines Staubes. Man kann auch das erhaltene Product zur völligen Reinigung sublimiren, darf aber diese Operation, wie beim Juglon, nur mit kleinen Mengen zwischen grossen Uhrgläsern vornehmen, wodurch man dann schöne gelbrothe federartige Nadeln erhält.

Die Ausbeute an Juglon ist nicht sonderlich befriedigend. Aus 5 g Dioxynaphtalin wurden 1.5—2 g krystallisiertes Juglon erhalten.

Das erhaltene Product ist mit dem aus Nusschalen dargestellten Juglon in jeder Beziehung identisch. Es löst sich in sehr verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak mit der charakteristischen schönen purpurnen, aber bald braun werdenden Färbung, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blutrother Färbung; aus letzterer Lösung wird es beim Verdünnen wieder abgeschieden. Es zeigt wie das Juglon keinen scharfen Schmelzpunkt (vergl. diese Berichte XVIII, 204, 205). Es ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether weniger, in Ligroin wenig löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen granatrothen Nadeln. Die concentrirte alkoholische Lösung färbt sich beim Versetzen mit Kupferacetatlösung roth und scheidet kleine Krystalle von Juglonkupfer,  $(C_{10}H_5O_3)_2Cu$ , ab. Die alkoholische Lösung färbt sich ferner durch alkoholisches Kali schön roth<sup>1)</sup>.

Obschon diese Reactionen bereits an der Identität des synthetischen mit dem natürlichen Juglon nicht den mindesten Zweifel lassen, haben wir doch selbstverständlich für die Uebereinstimmung auch den analytischen Beweis geführt und dieselbe durch Darstellung des Acetylderivates und des Oxims noch weiter bestätigt.

<sup>1)</sup> Nach Armstrong und Wynne (Chem. Ztg. 1887, 380) nimmt die alkalische Lösung des  $\gamma$ -Dioxynaphtalins beim Erwärmen eine der Permanganatlösung ähnliche Färbung an, welche indess schnell in eine schmutziggelbe übergeht. Es scheint also schon an der Luftoxydation zum — unter obigen Umständen sehr vergänglichen — Juglon einzutreten.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Products ergab:  
0.2046 g Substanz gaben 0.5162 g Kohlensäure und 0.0634 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.96	68.80 pCt.
H	3.45	3.44 »
O	27.59	—
	<u>100.00</u>	

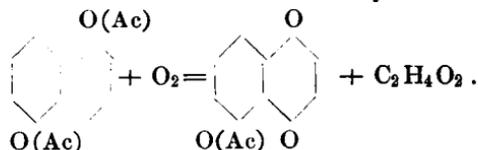
#### 4. Synthetisches Acetyljuglon.

Unter denselben Bedingungen, wie das Juglon in Acetyljuglon, wird auch das synthetische Product in ein Acetylderivat übergeführt. Dasselbe ist wiederum mit dem Acetyljuglon in allen Punkten identisch. Es krystallisirt in gelben breiten Nadeln<sup>1)</sup>, besitzt die früher beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen und ist insbesondere leicht daran zu erkennen, dass es sich zwar in verdünntem Alkali mit Purpurfarbe löst, dass aber seine alkoholische Lösung durch alkoholisches Kali tief und schön grün gefärbt wird, während Juglon unter denselben Bedingungen eine rothe Färbung giebt. Beim Erhitzen sintert es bei 152° und ist bei 154° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit geschmolzen. Reines Acetyljuglon schmilzt bei 154—155°, gleichfalls nach vorherigem Sintern. Die Analyse des bei 80° getrockneten Products stimmt zur erwarteten Formel  $C_{10}H_5O_2$  ( $O \cdot C_2H_3O$ ).

0.1446 g gaben 0.3526 g Kohlensäure und 0.0481 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.67	66.52 pCt.
H	3.70	3.71 »
O	29.63	—
	<u>100.00</u>	

Acetyljuglon entsteht gleichfalls, wenn Diacetyldioxy-naphtalin (s. o.) mit reichlichem Ueberschuss von Chromsäure oxydirt wird:



#### 5. Synthetisches Jugloxim.

Eine kleine Menge synthetisches Juglon wurde genau nach der in diesen Berichten XVIII, 208 gegebenen Vorschrift mit salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit in der Wärme behandelt. Das resultirende Oxim krystallisirte aus verdünntem Alkohol in rothen glänzenden

<sup>1)</sup> Dieselben besaßen eine etwas minder rein gelbe Farbe als das früher erhaltene Product, da ihre Quantität ein öfteres Umkrystallisiren nicht gestattete.

Nadeln, aus Eisessig in braunrothen<sup>1)</sup>, fast centimeterlangen dünnen Prismen. Die Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen sind dieselben wie früher beschrieben; so löst es sich in concentrirter Schwefelsäure intensiv blutroth und wird daraus in gelben Flocken gefällt, während bei stärkerem Erhitzen die Lösung beim Verdünnen klar bleibt und durch Alkali purpurn gefärbt wird; auch in verdünnter Natronlauge löst es sich mit intensiv blutrother Farbe. Der Schmelzpunkt wurde bei 188.5—190<sup>0</sup> gefunden, [frühere Angabe 187.5—188.5<sup>0</sup>]<sup>2)</sup>. Auf eine Analyse durfte verzichtet werden.

Das Juglon ist somit ein  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon, das einzige, welches die Theorie anzeigt, während das seither bekannte Oxynaphtochinon, auch Naphtalinsäure genannt, ein  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon ist. Das Hydrojuglon<sup>3)</sup>, die dem Juglon entsprechende Hydroverbindung, ist also ein  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ - $\alpha_3$ -Trioxynaphtalin. Schliesslich seien noch einige Eigenschaften des ersteren Oxynaphtochinons und des Juglons tabellarisch einander gegenüber gestellt:

	$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon	Juglon
In Alkohol u. Aether	leicht löslich	ziemlich löslich.
Krystallform	Nadeln	Prismen oder Nadeln.
Farbe	hellhelb, nach dem Sublimiren röthlichgelb	granatroth bis gelbroth.
Schmelzpunkt	191 <sup>0</sup>	schwärzt sich von 125 <sup>0</sup> an und scheint bei etwa 151 bis 154 <sup>0</sup> zu schmelzen.
Salze	beständig, Alkalisalze blutroth	ausser dem Kupfersalz höchst unbeständig; frische verdünnte Alkalilösung schön purpurn.

Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass die Synthese des Juglons einen weiteren Beweis für die Zugehörigkeit des  $\gamma$ -Dioxy-naphtalins zur  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ - (resp.  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -) Reihe in sich schliesse.

Heidelberg und Altona, den 15. März 1887.

<sup>1)</sup> Die schöne alizarinartige Färbung tritt erst nach öfterem Umkrystallisiren ein.

<sup>2)</sup> Dürfte wohl aufrecht zu erhalten sein, da das früher beschriebene Product öfter umkrystallisirt war.

<sup>3)</sup> Sehr interessant und weiterer Aufklärung bedürftig erscheint die von Mylius beobachtete Umlagerung dieser Trioxyverbindung in ein isomeres Hydrojuglon; wir wollen indessen den weiteren Untersuchungen des genannten Forschers über diesen Gegenstand nicht vorgreifen.