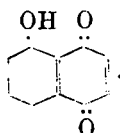


# 408. Richard Willstätter und Alvin S. Wheeler: Über die Isomerie der Hydro-juglone.

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Dank den schönen Untersuchungen von A. Bernthsen<sup>2)</sup> und von F. Mylius<sup>3)</sup> ist das Juglon vollkommen aufgeklärt; nach dem Abbau zur  $\alpha$ -Oxy-phthalsäure und der Synthese aus 1.5-Dioxy-naphthalin kommt ihm die Formel eines 8-Oxy-1.4-naphthochinons zu:



Nur die Untersuchung der beiden Hydro-juglone ist in einem wichtigen Punkte unvollständig geblieben, nämlich hinsichtlich der Erklärung ihrer Isomerie.

Mylius hat aus der grünen Walnußschale zwei isomere Verbindungen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrojuglon, isoliert. Das erstere, die höher schmelzende Verbindung, ist ein wahres Hydrochinon, zu Juglon sich leicht oxydierend, während die  $\beta$ -Verbindung nicht direkt in Juglon übergeht. Die beiden Hydrojuglone lassen sich nach Mylius auf verschiedenen Wegen in einander überführen, nämlich  $\alpha$  verwandelt sich in  $\beta$  bei der Destillation oder bei der Hydrolyse der Acylverbindungen,  $\beta$  wird durch Erhitzen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure in  $\alpha$  zurückverwandelt. Das Verhältnis zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  ist von Mylius als Ortsisomerie erklärt worden; eine der *para*-ständigen Hydroxylgruppen des  $\alpha$ -Hydrojuglons soll ihre Stellung innerhalb des disubstituierten Benzolkernes verändern.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist in meinem Züricher Laboratorium von Hrn. J. Parnas [1908] begonnen und von Hrn. Wheeler im Jahre 1911 ausgeführt worden. Die Veröffentlichung hat sich leider verzögert, weil bei dem Austritt meines Mitarbeiters einige Angaben unfertig waren. Die Untersuchung, die noch der Vertiefung bedarf, wird von Hrn. Prof. Wheeler (in Chapel Hill, Universität von Nord-Carolina) fortgesetzt. Ein Teil unserer Angaben über Juglon und Hydrojuglon (besonders die Beobachtung über die Schmelzpunktdifferenz bei  $\alpha$ ) rührt von Hrn. Parnas her. Willstätter.

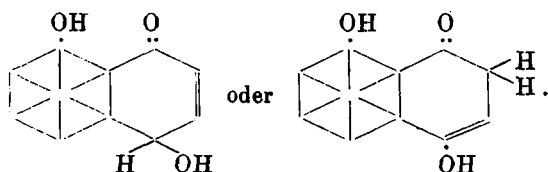
<sup>2)</sup> B. 17, 1945 [1884]; A. Bernthsen und A. Semper, B. 18, 203 [1885]; 19, 164 [1886]; 20, 934 [1887].

<sup>3)</sup> B. 17, 2411 [1884]; 18, 463, 2567 [1885]; Juglon und Hydrojuglon, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1885.

Diese Erklärung, die vor fast 30 Jahren plausibel war und die seitdem in Geltung geblieben ist, scheint uns mit der leicht stattfindenden wechselseitigen Umwandlung der Isomeren in Widerspruch zu stehen.

Es ist nicht nötig, das  $\alpha$ -Hydrojuglon zu destillieren, man braucht nur die Substanz zum Schmelzen zu erhitzen, um ein im Gleichgewichte befindliches Gemisch zu erhalten, aus dem sich fast drei Viertel an  $\beta$ -Verbindung isolieren lassen. Es genügt, die letztere in Alkali unter Luftabschluß aufzulösen, um durch Ansäuern das  $\alpha$ -Isomere zurück zu gewinnen. Das ist nicht das Bild einer Wanderung von Hydroxyl, sondern einer Keto-Enol-Isomerie.

$\alpha$ -Hydro-juglon, dessen Lösung sich durch viel stärkere Fluorescenz auszeichnet, ist ein wahres Trioxy-naphthalin (1.4.8),  $\beta$ -Hydro-juglon eine Ketoform desselben, in der eine der beiden *para*-ständigen Hydroxylgruppen Umlagerung in Carbonyl erfahren hat, beispielsweise nach einer der Formeln<sup>1)</sup>:



Diese Betrachtung haben wir dadurch gestützt, daß wir aus  $\beta$ -Hydrojuglon mit Semicarbazid sowie mit Phenylsemicarbazid wohlkrystallisierte Semicarbazone gewonnen haben, während mit  $\alpha$  eine analoge Umwandlung nicht gelingt; auch ein Oxim des  $\beta$ -Hydrojuglons wurde beobachtet, aber noch nicht näher untersucht.

Mit dieser Auffassung steht es in Einklang, daß die zwei Isomeren das nämliche Triacetyl- und Tribenzoyl-Derivat liefern. Nur das Verhalten dieser Derivate bei der Hydrolyse läßt sich, ehe weitere Versuche vorliegen, nicht gut erklären. Die Acylverbindungen liefern bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure  $\beta$ -Hydrojuglon, während  $\alpha$ -Hydrojuglon nach Mylius durch Schwefelsäure nicht in das Isomere umgelagert wird.

Die Isomerie der Hydrojuglone ist in der Naphthalinreihe der erste Fall von Keto-Enol-Isomerie eines Phenols. Er reiht sich an die bei *meso*-Phenolen der Anthracenreihe (Dianthranol, Anthranol und Anthrahydrochinon) beobachteten Desmotropie-Erscheinungen an,

<sup>1)</sup> In den Formeln ist von den zwei Hydroxylen in 1 und 4 willkürlich das eine ketisiert angenommen.

welche Hans Meyer<sup>1)</sup> und besonders Kurt H. Meyer<sup>2)</sup> in wichtigen Arbeiten beschrieben haben.

### Bildungen von Juglon.

Für die Gewinnung des Juglons fanden wir die Oxydation des 1.5-Dioxy-naphthalins nach Bernthsen und Semper<sup>3)</sup> am vorteilhaftesten, wenn wir auch die Ausbeute an dem reinen Chinon nicht über 16% der Theorie steigern konnten.

In ein Chromsäuregemisch aus 240 g Natriumbichromat, 340 g Schwefelsäure und 3400 ccm Wasser wurden langsam 50 g 1.5-Dioxy-naphthalin (aus Äther mit Petroläther in farblosen Prismen vom Schmp. 254° abgeschieden) eingetragen, die mit Wasser angeteigt waren. Die Temperatur ließen wir nicht über 100 steigen. Am folgenden Tage filtrierten wir den braungelben Niederschlag ab, der nach dem Trocknen mit Ligroin (Sdp. 70–80°) ausgekocht wurde. Die Verunreinigungen blieben zurück, das Juglon krystallisierte nach dem Konzentrieren in tiefgelben Nadeln aus (8.8 g). Sie zeigten den Schmp. 149–150°, wenn man die Substanz in ein auf 140° vorgewärmtes Bad einführte.

Wir fanden, daß Juglon aus dem 1.5-Dioxy-naphthalin auch bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in Benzol entsteht; die Ausbeute ist etwas höher, das Verfahren dennoch praktisch ungeeignet. Es ist merkwürdig, wie sehr die Ausbeute hier von der Menge des Lösungsmittels und von der des Oxydationsmittels abhängt, an dessen Oberfläche sich die Oxydation vollzieht. 100 g Bleisuperoxyd in 1 l Benzol lieferten die gleiche Menge Juglon, sei es, daß man 5 g oder nur 0.5 g Dioxynaphthalin anwandte.

0.5 g 1.5-Dioxy-naphthalin werden in 1 l Benzol mit 100 g gutem Bleisuperoxyd 5 Stunden lang gekocht; die schön gelbe Lösung dampft man im Vakuum auf 10 ccm ein und versetzt sie mit Petroläther; 0.15 g Juglon krystallisieren in rein gelben Nadeln aus.

0.1252 g Sbst.: 0.3143 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.95, H 3.47.

Gef. » 68.46, » 3.59.

1.8-Dioxy-naphthalin liefert bei der Oxydation nicht Juglon; die Angabe von H. Erdmann<sup>4)</sup> über dessen Bildung durch Chromsäure ist irrtümlich.

<sup>1)</sup> B. 42, 143 [1909]; M. 30, 165 [1909].

<sup>2)</sup> A. 379, 37 [1910–1911]; Kurt H. Meyer und A. Sander, A. 396, 133 [1913].

<sup>3)</sup> B. 20, 938 [1887].

<sup>4)</sup> A. 247, 358 [1888]; auch die Beilstein-Angabe (Bd. III, 380), Juglon werde nach M. Kowalski aus α-Naphthol in alkalischer Lösung durch Luft-sauerstoff gebildet, ist unrichtig; dieser Autor (B. 25, 1660 [1892]) erwähnt hier das gewöhnliche Oxy-naphthochinon.

P. Friedländer und S. Silberstern<sup>1)</sup> haben aus 1.8-Amino-naphthol durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure, Reduktion und Oxydation Juglon erhalten; dabei wurde erwähnt, daß auch 1.8-Dioxy-naphthalin als Ausgangsmaterial dienen könne.

Die Bildung des Monoazofarbstoffs aus diesem verlief am glattesten in wäßrig-alkoholischer Lösung, wenn weniger als die theoretische Menge der Diazoverbindungen angewandt wurde. 5 g Dioxy-naphthalin werden in 300 ccm Sprit gelöst und unter Kühlung mit 2.5 g Diazobenzolsulfosäure in 100 ccm Wasser gekuppelt. Nach 12 Stunden verdampft man den Alkohol und salzt mit wenig Kochsalz den Farbstoff aus. Er wird zur Entfernung von Dioxy-naphthalin mit Alkohol gewaschen. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in granatroten quadratischen Täfelchen; in Wasser beträchtlich, in Alkohol sehr schwer löslich.

0.2060 g Sbst.: 0.1398 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 9.32. Gef. S 9.32.

Der Farbstoff wird mit viel überschüssiger Schwefelsäure angerührt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt. Das noch stark saure Filtrat gibt, unter Kühlung mit überschüssigem Eisenchlorid in einer Portion versetzt, eine Krystallisation von Juglon (1.4 g aus 3 g). Das Produkt war aber selten sofort rein; nach dem Umkrystallisieren betrug die Ausbeute gewöhnlich nur 0.5—0.6 g aus 3 g Farbstoff.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Hydro-juglon.

$\alpha$ -Hydrojuglon, aus unreifen Walnüssen isoliert oder durch Reduktion von Juglon sowie durch Umlagerung von  $\beta$ -Hydro-juglon gewonnen, wich in einem Punkte von den Angaben von Mylius ab; wir fanden den Schmelzpunkt aller Präparate bei 148°, während Mylius 168—170° angegeben hat. Wir zweifeln nicht daran, daß sich eine befriedigende Erklärung für diese Differenz noch finden wird.

Die Literaturangabe<sup>2)</sup>, Juglon werde von schwelliger Säure reduziert, konnten wir nicht bestätigen. Am zweckmäßigsten geschieht die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure in folgender Weise. Wir suspendieren in einem Scheidetrichter 5 g Juglon in etwa 50 ccm Äther und unterschichten diesen mit 2-n. Schwefelsäure. Unter Schütteln wird Zinkstaub langsam in kleinen Anteilen eingetragen, bis die ätherische Schicht farblos erscheint; sie zeigt starke grünliche Fluoreszenz. Man hebt die ätherische Lösung ab und wäscht die wäßrige Schicht und den Zinkschlamm zweimal mit Äther nach. Dann wird die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Petroläther gefällt. Die Substanz änderte bei weiterem Umfällen aus Äther mit Petroläther und beim Umkry-

<sup>1)</sup> M. 23, 513 [1902].

<sup>2)</sup> B. 17, 1946 [1884].

stallisieren aus Wasser ihren Schmp.  $148^{\circ}$  nicht; sie entsprach in den übrigen Eigenschaften der sorgfältigen Beschreibung von Mylius.

0.1993 g Subst.: 0.4956 g  $\text{CO}_2$ , 0.0825 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ . Ber. C 68.16, H 4.58.

Gef. » 67.82, » 4.63.

Bei der Destillation am besten in Wasserstoffatmosphäre verwandelt sich nach Mylius  $\alpha$ -Hydrojuglon in das niedriger schmelzende Isomere. Es genügt für die Umwandlung, die  $\alpha$ -Verbindung zu schmelzen, was wir in einem evakuierten Kölbchen ausführen. Nach 10 Minuten langem Erwärmen in einem Bad von  $160$ – $170^{\circ}$  lieferte die geschmolzene Substanz eine Ausbeute von 70% an  $\beta$ -Hydrojuglon. Das erkaltete Produkt wird am besten mit Kohlenstofftetrachlorid behandelt, welcher noch vollständiger als Chloroform die  $\alpha$ -Verbindung ungelöst läßt. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wird im Vakuum eingedampft und das  $\beta$ -Hydrojuglon aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert. Es bildet sechsseitige Tafeln vom Schmp.  $96$ – $97^{\circ}$ .

Die Rückverwandlung in  $\alpha$ -Hydrojuglon gelingt, wie Mylius angegeben hat, beim Erhitzen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure. Sie erfolgt aber auch schon durch Auflösen von  $\beta$  in verdünnter Natronlauge, die zweckmäßig ein wenig Stannit enthält, und Ausäuern.

Semicarbazon des  $\beta$ -Hydrojuglons,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{:N.NH.CO.NH}_2$ .

Warme alkoholische Lösungen von  $\beta$ -Hydrojuglon (3 g in 65 ccm) und von Semicarbazid (1.5 g Base in 35 ccm) wurden vermischt; beim Stehen in einem bis zum Stopfen gefüllten, verschlossenen Gefäße schieden sich in 4 Tagen dunkelgelbe, harte, rundliche Krystalle (3.8 g) aus. Sie wurden mit Alkohol gewaschen und aus viel siedendem Benzol umkrystallisiert; bei dem Auskochen mit Benzol blieb fast die Hälfte zurück, eine unlösliche amorphe Substanz.

Das Semicarbazon bildet schöne, büschelförmig gruppierte Nadeln und gerade abgeschnittene Prismen von schwach gelblicher Farbe; sie schmelzen bei  $197$ – $198^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Substanz ist in heißem Eisessig leicht löslich, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

0.1460 g Subst.: 0.3062 g  $\text{CO}_2$ , 0.0650 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1307 g Subst.: 21.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 713 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. C 56.65, H 4.72, N 18.03.

Gef. » 57.19, » 4.98, » 17.86.

Phenylsemicarbazon des  $\beta$ -Hydrojuglons,

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3\text{:N.NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ .

Wir vermischten kalt gesättigte Lösungen von  $\beta$ -Hydrojuglon (1 g) und Phenylsemicarbazid (1.1 g) in absolutem Alkohol; schon in einer halben Stunde begann die Ausscheidung des Reaktionsproduktes und sie war nach

einem Tage vollständig. Das Semicarbazon bildete einen Brei sternförmig gruppierter, hellgelber Nadeln (1.7 g); beim Umkrystallisieren aus viel siedendem Aceton (für 1 g waren 350 ccm erforderlich) oder aus Xylol erhielten wir lange dünne Nadeln, die ohne zu schmelzen bei 243° verkohlten.

0.1687 g Subst.: 0.4090 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.1046 g Subst.: 12.9 ccm N (trocken, 25°, 721 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.02, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 66.12, » 4.90, » 13.40.

Das Phenylsemicarbazon ist in Äther unlöslich, in Alkohol und Benzol auch in der Wärme schwer löslich. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfällt es in seine Komponenten.

#### 404. Richard Willstätter und Eugen Sonnenfeld: Über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Phosphor und Sauerstoff.

##### (II. Mitteilung über Oxydations-Katalyse.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

##### Theoretischer Teil.

Die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch gasförmigen Sauerstoff wird, wie wir vor kurzem gezeigt haben<sup>1)</sup>, von Osmium bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt; gleichfalls, aber viel schwächer wirksam haben wir Tellur gefunden. Als wir darauf eine Anzahl von Metalloiden prüften, ob sie ähnlich wie das Osmium als Katalysatoren für die Anlagerung des molekularen Sauerstoffs zu reagieren vermögen, fanden wir den Schwefel unwirksam, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, den Phosphor wirksam. Allein die Reaktion der Olefine mit Sauerstoff bei Anwesenheit von Phosphor weicht wesentlich ab von der Oxydation unter Vermittlung des Osmiums.

Benzol und Phosphor reagieren mit Sauerstoff nicht, die Paraffine reagieren auch nicht. Die Olefine hingegen verbinden sich in glatter Reaktion mit Phosphor und Sauerstoff zu Olefin-phosphoroxiden, die bis jetzt unbekannt waren. Der Vorgang läßt sich mit schwammförmigem Phosphor und mit der Lösung einer ungesättigten Verbindung in Benzol oder Cyclohexan bei Ausschluß von Feuchtigkeit im Reagensglase verfolgen. In präparativem Maßstab erhält man die Additionsprodukte, indem die Lösungen der Äthylenderivate, mit Phos-

<sup>1)</sup> R. Willstätter und E. Sonnenfeld, B. 46, 2952 [1913].