

503. F. Kehrman:

Ueber den Zusammenhang zwischen Constitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinon-Bildung.

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Hr. Hugo Kauffmann¹⁾ beschäftigt sich im Verlaufe seiner interessanten Versuche über den Zusammenhang zwischen Leuchtvermögen von Dämpfen organischer Substanzen, welche der Einwirkung von Tesla-Schwingungen ausgesetzt sind, und deren chemischem Charakter auch mit meiner Theorie über die Tendenz zur Chinon-Bildung.

Während er im Allgemeinen meiner Auffassung beipflichtet, glaubt er doch einen mir untergelaufenen Irrthum entdeckt zu haben, insofern ich sage, dass mir Ausnahmen nicht bekannt seien.

Ich hatte mich wie folgt ausgedrückt²⁾:

»Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, ist bekanntlich um so grösser, je niedriger homolog und je negativer substituirt dieselben sind.

Gerade umgekehrt wächst die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekülgrösse, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben.«

Kauffmann glaubt nun, dass die von Graebe³⁾ entdeckte, von mir angeführte Wechselwirkung zwischen Tetrachlorhydrochinon und Trichlorchinon meiner Regel widerspreche, da Ersteres, obwohl negativer substituirt als Letzteres, doch von diesem zu Chloranil oxydirt wird. Dabei übersieht er aber zunächst, dass meine Regel sich nicht allein auf den Negativitätsgrad, sondern auch auf die Molekül-Grösse bezieht. Mit Rücksicht auf Letztere herrscht vollkommene Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache, da das Molekül des Tetrachlorhydrochinons grösser ist als dasjenige des Trichlorchinons.

Zweitens kann man aber die Frage aufwerfen, ob denn wirklich Tetrachlorhydrochinon negativer substituirt sei als Trichlorhydrochinon. Da wissen wir nun zunächst, dass der negative Charakter der Halogene in den aromatischen Verbindungen im Allgemeinen stark abgeschwächt erscheint. Dieselben schliessen sich als Substituenten vielfach der positiven Klasse an und dirigiren neu-

¹⁾ Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols, diese Berichte 33, 1725.

²⁾ Diese Berichte 31, 979.

³⁾ Ann. d. Chem. 263, 22.

eintretende Gruppen genau so, wie es Hydroxyl, Amid und Alkyl thun, in Ortho- resp. Para-Stellung.

In Uebereinstimmung damit steht, dass die Halogenaniline und Halogenphenole nur unwesentlich weniger basisch resp. saurer sind, als Anilin und Phenol.

Ob aber der Eintritt von Halogen in das stark negative Chinon dessen Negativitäts-Grad merklich zu erhöhen vermag, ist sehr zweifelhaft. Möglicher Weise ist sogar das Gegentheil richtig, wenigstens bei Brom und Jod. Man kann dieses aus dem optischen Verhalten der Halogenchinone schliessen.

Während die chlorirten Chinone gelb sind und in der Nuance nicht merklich von der Stammsubstanz abweichen, sind die entsprechenden Bromchinone deutlich orangegelb und die Jodchinone sogar ziegelroth bis granatroth gefärbt. Brom und Jod wirken demnach in gleicher Richtung absorptionsverschiebend wie positive Substituenten.

Die Sache liegt daher beim Tetrachlorhydrochinon wohl so, dass in Folge der sehr geringfügigen Beeinflussung des Negativitäts-Grades die Vergrößerung des Moleküls den Ausschlag giebt.

Ich glaube also doch nicht geirrt zu haben, als ich den soeben besprochenen Fall als Bestätigung meiner Regel anführte.

Genf, 24. Juli 1900. Universitätslaboratorium.

504. F. Kehrmann und Gregoire Barche:
Ueber Synthesen von Oxazin- und Azin-Derivaten mittels
Acetaminonaphtalinsäure.

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Allgemeines.

Wir haben das leicht zugängliche 3-Acetamino-2-oxy-1.4-naphtochinon¹⁾ aus zwei Gründen als Ausgangspunkt zu synthetischen Versuchen gewählt.

Einerseits hofften wir daraus mit *o*-Aminophenol ein früher²⁾ beschriebenes Aminophenonaphtoxazon von unbekannter Stellung der Amino-Gruppe zu erhalten und so dessen Constitution festzustellen,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (II) 40, 183.

²⁾ Diese Berichte 30, 2130.