

lens^[2] gezeigt wurde. — Im flüssigen Zustand oder in komprimierten Gasen ist der gemessene Kerreffekt dagegen normalerweise kleiner als theoretisch erwartet^[3]. Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten ermöglichen Rückschlüsse auf die für die Flüssigkeitsstruktur charakteristischen Größen des anisotropen inneren Feldes und der Rotationsbehinderung.

Messungen der Doppelbrechung bei höherem Druck^[4] wurden bisher kaum durchgeführt, da sich dem sehr kleinen Kerreffekt bei hohen Drücken noch eine beträchtliche Stördoppelbrechung der Hochdruckfenster überlagert, die weder örtlich noch zeitlich konstant ist. Für Drücke bis 2000 atm wurde deshalb eine neue Apparatur entwickelt, bei der statt einer Gleichspannung eine Wechsellspannung am Meßkondensator liegt; der Kerreffekt ist somit moduliert. Das auf einen Sekundärelektronen-Vervielfacher auftreffende Licht erzeugt eine Wechsellspannung, die hinter dem Meßverstärker in einen Ringdemodulator gelangt. Dieser erhält eine zum Meßeffect exakt frequenz- und phasengleiche Steuerspannung. Sie wird in einem weiteren Strahlengang über eine Kerrzelle mit Phenylsenfö-Füllung, eine Photodiode, einen Verstärker und einen Begrenzer erzeugt und ist wegen der Trägheitslosigkeit des Kerreffektes und der Frequenzverdopplung der Meßspannung in Frequenz und Phase angepaßt. Wie mit willkürlich erzeugten Zusatzdoppelbrechungen nachweisbar ist, wird mit der Methode jede Stördoppelbrechung völlig eliminiert. Die Kerrkonstante wird entweder nach einer Ausschlag- oder einer Nullmethode bestimmt. Dabei wird mit einer zweiten, gekreuzt stehenden Kerrzelle die zu messende Gangdifferenz kompensiert^[5].

Untersucht wurde bisher die Druckabhängigkeit der Doppelbrechung von CCl₄, n-Heptan und Benzol. Während die ersten beiden Substanzen eine kleinere Druckabhängigkeit aufweisen als nach der Langevin-Bornschen Theorie erwartet wird, zeigt Benzol einen anomal großen Druckeffekt. Bis kurz vor der Verfestigung (600 atm; 25 °C) steigt die Doppelbrechung von Benzol um 84%; die Druckabhängigkeit ist 7,3 mal so groß wie die theoretisch erwartete.

Eine Erklärung dieses großen Druckeinflusses ist mit den Theorien von Peterlin und Stuart, Klages sowie Buckingham^[6] ohne zusätzliche Annahmen nicht möglich. Bei hohen Dichten tritt vermutlich eine Deformation der π -Elektronenwolke ein, die mit der elektrischen Doppelbrechung besser als mit anderen Methoden erfasst werden kann. Die Polarisierbarkeit senkrecht zur Molekülebene nimmt unter der Druckwirkung hiernach um 19,5% ab, während die beiden Polarisierbarkeiten in der Molekülebene um je 4,4% zunehmen.

[VB 4]

[1] P. Langevin, Ann. Chim. Physique 5, 70 (1905); M. Born, Ann. Physik (4) 55, 177 (1918); Optik. 2. Aufl., Springer, Berlin 1965, S. 365.

[2] H. A. Stuart: Die Struktur des freien Moleküls. Springer, Berlin 1952, S. 228.

[3] H. A. Stuart: Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik. 10. Abschnitt III, 1939, S. 71.

[4] E. Kuss u. H. A. Stuart, Physik. Z. 42, 95 (1941).

[5] E. Kuss u. H. Heydemann, Z. physik. Chem. N.F. 43, 97 (1964).

[6] A. Peterlin u. H. A. Stuart, Z. Physik 113, 663 (1939); G. Klages, Z. Naturforsch. 7a, 669 (1952); 9a, 602 (1954); A. D. Buckingham u. J. A. Pople, Proc. phys. Soc. A 68, 905, 910 (1955).

Neues aus der Chemie der Chinone

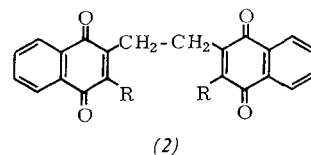
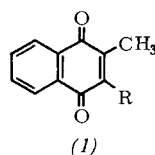
R. H. Thomson, Aberdeen (Großbritannien)

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 6. Mai 1966 in Tübingen

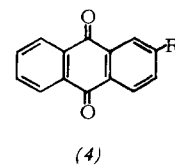
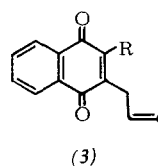
2-Hydroxy-1,4-naphthochinone entstehen bei der Autoxidation von α - oder β -Tetralonen in tert.-Butanol/Kalium-tert.-Butylat. Die Reaktion verläuft vermutlich über ein 1,2-Diketon, das zu einem 1,2-Dihydroxynaphthalin aromatisiert.

Dessen Semichinon-Anion vereinigt sich dann in 4-Stellung mit einem weiteren Mol Sauerstoff. 1,2-Dihydroxynaphthalin nehmen unter gleichen Bedingungen glatt ein Mol Sauerstoff auf und geben 2-Hydroxy-1,4-naphthochinone. Die Autoxidation von 5,7,8-Trimethoxy- und von 5,6,7,8-Tetramethoxy-1-tetralon ergibt nach anschließender Entmethylierung 2,5,7,8-Tetrahydroxy- und 2,5,6,7,8-Pentahydroxy-1,4-naphthochinon. Diese Produkte sind identisch mit Mompain, einem Stoffwechselprodukt von *Helicobasidium mompa*, Tanaka, bzw. mit Spinochrom D, einem Pigment, das man in den Stacheln mehrerer Seeigelarten findet.

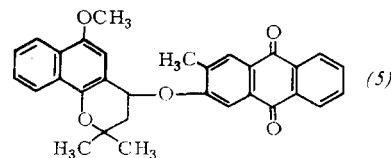
Beim Dam-Karrer-Test für Vitamin K und andere Allylnaphthochinone (Behandlung mit Äthanol/Natriumäthylat) bildet sich durch Entfernung eines Protons von der dem Chinonring benachbarten Methylengruppe ein blaues mesomeres Anion. Die Farbe ist nicht beständig, sondern geht in ein Rotbraun über, weil die Seitenkette abgespalten wird, so daß sich Phthiocol (2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon) bildet. Ähnlich verhält sich das 2-Benzyl-1,4-naphthochinon: es gibt zunächst eine blaue und dann eine rote Lösung unter Bildung von Lawson (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) und Benzaldehyd. Die Reaktion ist ein Sonderfall der Keton-Autoxidation, indem sich das Chinon als ein vinyloges Benzylketon verhält. Steht am Chinonring eine Methylgruppe [(1), R: $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$], so tritt neben der Abspaltung der Benzylgruppe eine Dimerisierung ein. Dieses Verhalten findet man allgemein bei 2-Methyl-1,4-naphthochinonen vom Typ (1), R: $-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, d.h. diese Verbindungen dimerisieren an der Methylgruppe (bevorzugte Bildung eines primären Carbanions) unter Bildung der Dichinone (2) und des Chinhydrons von (1).



Im Lapacho-Holz (*Tabebuia ipé*, Bignoniaceae), einer Quelle des Lapachols (3), R: $-\text{OH}$, sind unter anderem die Naphthochinone (3), R: $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, und die Anthrachinone (4), R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OAc}$, $-\text{CHO}$



$-\text{CO}_2\text{H}$, gefunden worden, von denen einige auch im Teakholz (*Tectona grandis*, Verbenaceae) auftreten. Das gemeinsame Vorkommen dieser beiden Chinongruppen ist ungewöhnlich und läßt eine biogenetische Beziehung vermuten.



Als Stütze dafür dient eine einfache in-vitro-Umwandlung von Desoxylapachol (3), R: $-\text{H}$, zum Tectochinon (4), R: $-\text{CH}_3$, durch Behandlung mit Bortrifluorid in Essigsäure. Eine weitere Verbindung, die sich in kleiner Menge im Lapacho-Holz findet, gehört zu beiden Chinongruppen und hat vermutlich die Struktur (5).

[VB 1]