

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden***6. Mitteilung:*****Die Bestimmung der Löslichkeit von ε -Zn(OH)₂ mit Hilfe einer geschlossenen Säule¹*****I. Einleitung**

Die experimentelle Ermittlung der Löslichkeit eines festen Stoffes erfordert zwei Operationen:

1. Die Herstellung von Lösungen, die mit der festen Phase im Gleichgewicht sind.
2. Die analytische Untersuchung dieser gesättigten Lösungen.

Die erste Operation erfordert eine Einrichtung, die einen möglichst intensiven Kontakt zwischen Bodenkörper und Lösung vermittelt. Andererseits muß die Lösung in der Regel vor der Analyse von der festen Phase abgetrennt werden. Die beiden Prozesse, Umsatz mit der festen Phase und Analyse der Lösung, werden meist öfters wiederholt, und zwar so lange, bis die Zusammensetzung der Lösung konstant geworden ist.

Die praktische Durchführung der beschriebenen Operationen kann, je nach Untersuchungsmaterial, auf verschiedene Art und Weise erfolgen². Bei unseren bisherigen Untersuchungen über die Löslichkeit von Metalloxiden und -hydroxiden³ wurden die Bodenkörper in einem verschlossenen Kolben mit dem Lösungsmittel umgesetzt. Dabei wurde die Gleichgewichtseinstellung nicht durch laufende Analysen, sondern durch periodische EMK-Messungen in der Suspension verfolgt. Erst nach Erreichen des stationären Zustandes wurde die Lösung filtriert und wenn nötig analysiert. Dieses Verfahren befriedigte im Hinblick auf die erzielbare Ge-

¹ 5. Mitteilung: P. SCHINDLER und A. B. GARRETT, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 2176.

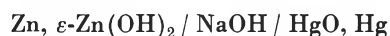
² Für eine zusammenfassende Übersicht über die verschiedenen apparativen Möglichkeiten vgl. K. H. ZIMMERMANN jr., *Chem. Rev.* 51 (1951) 25.

³ P. SCHINDLER, *Chimia* 11 (1957) 164. P. SCHINDLER und G. BIERERMANN, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 731. P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 527, 42 (1959) 2736.

* Eingegangen am 10. Januar 1962.

nauigkeit, doch erforderte die Gleichgewichtseinstellung öfters mehrere Wochen. Kürzlich haben nun DYRSSEN und TYRRELL⁴ gezeigt, daß man mit Hilfe einer modifizierten Brönsted'schen Säule⁵ in wenigen Stunden gesättigte Lösungen von Quecksilber(II)-oxid erhalten kann: Etwa 2 g mit ²⁰³Hg markiertes HgO wurde in einer Miniatursäule mit dem Lösungsmittel durchspült. In der austretenden Flüssigkeit wurden der pH-Wert und die Hg(II)-Konzentration ermittelt. Drei- bis viermaliges Passieren der Kolonne genügte in der Regel zur Einstellung des Gleichgewichtes. Die veröffentlichten Zahlen zeigen, daß die Methode im Falle des HgO sehr genaue Resultate liefert. Allerdings läßt es sich, wie die Autoren ausdrücklich vermerken, beim Arbeiten mit der beschriebenen offenen Säule nicht vermeiden, daß die Probelösung zwischen Filtration und Untersuchung mit der Laboratoriumsluft in Berührung kommt. Dies ist dann unbedenklich, wenn die Lösungen genügend gepuffert und zudem gegen Sauerstoff unempfindlich sind. Diese Voraussetzungen waren bei den sorgfältigen Untersuchungen von DYRSSEN und TYRRELL⁴ zweifellos zum größten Teil erfüllt. Immerhin zeigen die mitgeteilten Zahlen deutlich, daß die Streuung der gemessenen pH-Werte mit abnehmender Pufferkapazität zunimmt. Lösungen, deren pH-Wert 5 übersteigt, können auf diese Weise nicht mehr mit befriedigender Genauigkeit untersucht werden.

Wir beschreiben in dieser Arbeit eine geschlossene Säule, die es gestattet, den pH-Wert der Lösung unmittelbar nach Passieren der Säulenfüllung und unter vollständigem Luftabschluß zu bestimmen. Diese Apparatur wurde benutzt, um die Löslichkeit von ϵ -Zn(OH)₂ in KNO₃-Lösungen der Ionenstärke 0,2 M zu bestimmen. Für das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung waren in früheren Untersuchungen recht unterschiedliche Zahlen angegeben worden. DIETRICH und JOHNSTON⁶ erhielten aus der EMK der Kette



den Wert $\log K_{so} = -16,48$. FEITKNECHT und HÄBERLI⁷ bestimmten aus analytischen Daten, kombiniert mit pH-Messungen $\log K_{so} = -16,92$, während FULTON und SWINEHART⁸ mit einer ähnlichen Versuchsmethodik einen Wert von $\log K_{so} = -17,15 \pm 0,3$ erhielten. Die Unschärfe dieses letzteren Wertes ist zweifellos auf die oben erwähnten Schwierigkeiten, die sich bei der pH-Messung in ungepufferten Lösungen ergeben, zurückzuführen. Alle bisher ermittelten Zahlen gelten für 25°C und $J = 0$. Wir wählten für diese Arbeit, die einen Teil einer größeren Untersuchung über die Löslichkeit der

verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxids darstellt, ein Lösungsmittel konstanter Ionenstärke, weil die Löslichkeitskonstante unter diesen Bedingungen mit größerer Genauigkeit bestimmt werden kann³.

II. Experimentelles

1. Herstellung und Analyse der Reagenzien

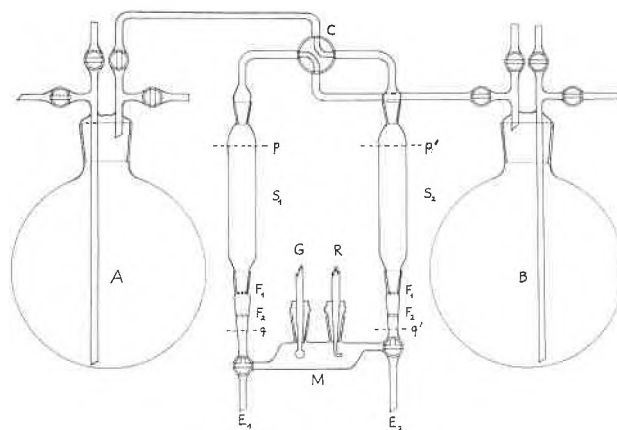
KNO₃-Lösungen wurden durch Auflösen von KNO₃ p. A. Merck hergestellt. Ihr Gehalt wurde azidimetrisch mit Hilfe eines Ionenaustauschers ermittelt. HNO₃-Lösungen wurden durch Verdünnen von konz. HNO₃ p. A. Merck hergestellt und mit speziell gereinigtem KJO₃ eingestellt. Zur analytischen Bestimmung von Zink verwendeten wir Lösungen von Komplexon III (Siegfried), die mit Zn p. A. Merck eingestellt waren.

Das als Präparat 1 bezeichnete ϵ -Zn(OH)₂ wurde nach DIETRICH und JOHNSTON⁶ hergestellt. Als Präparat 2 wurde ein Produkt bezeichnet, das nach Angaben von FEITKNECHT⁹ hergestellt worden war¹⁰. Die beiden grobkristallinen Präparate wurden röntgenographisch identifiziert und analytisch kontrolliert:

% Zn: ber. 65,77 Präparat 1: 65,7, Präparat 2: 65,3,
% Glühverlust: ber. 18,12 Präparat 1: 18,16 Präparat 2: 18,20

2. Apparate

Der bei unseren Untersuchungen verwendete Apparat (Abb. 1) besteht aus zwei Säulen S₁ und S₂, die durch die Meßzelle M verbunden sind. Die Säulen können ferner durch den Vierweghahn C wahlweise mit den Rundkolben A oder B verbunden werden. F₁ und F₂ sind Glasfritten mittlerer Porosität. G ist eine Metrohm-Glaselektrode vom Typ X. R, die Referenzelektrode, besteht aus einer Ag, AgCl-Elektrode nach BROWN¹¹, die über eine «Wilhelm»-Salzbrücke¹² mit der Probelösung verbunden ist.



Alle EMK-Messungen wurden mit einem Radiometer-Kompensator PHM 4 (Ablesegenauigkeit 0,1 mV) ausgeführt.

3. Durchführung der Versuche

Die beiden Säulen wurden mit je etwa 1 g ϵ -Zn(OH)₂ beschickt, das zwischen die Fritten F₁ und F₂ eingefüllt wurde. Anschließend wurde die Luft in der ganzen Apparatur durch

⁴ D. DYRSSEN und V. TYRRELL, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 393.

⁵ J. N. BRÖNSTED und H. J. BRUMBAUGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926) 2015. J. N. BRÖNSTED und V. K. LA MER, *ibid.* 46 (1924) 555.

⁶ G. H. DIETRICH und J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1419.

⁷ W. FEITKNECHT und E. HÄBERLI, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 922.

⁸ J. W. FULTON und D. F. SWINEHART, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 864.

⁹ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 314.

¹⁰ Wir danken Herrn CSUPOR für die Überlassung dieses und anderer Zinkhydroxidpräparate.

¹¹ A. S. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 646.

¹² W. FORSLING, S. HIETANEN und L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 901.

N₂ verdrängt und der Kolben *B* partiell auf einen Druck von etwa 500 mm evakuiert. Nun wurde die Meßzelle mit dem Lösungsmittel *L* (allgemeine Zusammensetzung: [H⁺] = H M, [NO₃⁻] = 0,200 M, [K⁺] = [0,200 - H] M) gefüllt. Eine weitere Portion des Lösungsmittels wurde durch *E*₁ nach *p* gesaugt. Durch Betätigen des Hahns *C* wurde das Lösungsmittel periodisch von *p* durch das Hydroxid nach *q* (bzw. von *q'* nach *p'*) und zurück gepreßt. Nach jeder derartigen Passage wurde im Lösungsmittel die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Wir benutzten dazu die Kette

— Glaselektrode / *L* / 0,200 M KNO₃ / 0,190 M KNO₃, 0,010 M KCl / AgCl, Ag +

Ihre EMK (in mV) beträgt bei 25°

$$E = E_0 + 59,16 \log [H^+] + 59,16 \log f_{H^+} + E_j. \quad (1)$$

Da der Aktivitätskoeffizient der Wasserstoffionen im konstanten Ionenmedium eine Konstante ist, läßt sich (1) vereinfachen zu

$$E = E_0' + 59,16 \log [H^+] + E_j. \quad (2)$$

E_j, das Diffusionspotential zwischen *L* und der 0,200 M KNO₃, berechnet sich nach der Gleichung¹³

$$E_j = -(220 \pm 10) [H^+] \text{ mV.}$$

*E*₀' wurde vor jedem Versuch durch Eichen in geeigneten Lösungen ermittelt. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration durch weiteres Bewegen des Lösungsmittels nicht mehr geändert wurde, was in der Regel nach 12 bis 15 Passagen der Fall war, wurde die Apparatur geöffnet und der Zinkgehalt der Lösung komplexometrisch bestimmt. Die Genauigkeit der Analysen war in Anbetracht der zum Teil beträchtlichen Verdünnung befriedigend.

Alle Versuche wurden in einem Luftthermostaten bei 25,0 ± 0,5°C ausgeführt.

III. Ergebnisse

Sämtliche Daten sind unten (Tabelle 1) aufgeführt, wobei folgende Symbole verwendet wurden:

H: Ursprüngliche Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels.

h: Nach Umsatz mit ε-Zn(OH)₂ gemessene Wasserstoffionenkonzentration.

b: Analytisch bestimmte Zinkkonzentration der gesättigten Lösung.

* *K*_{so} = *b* · *h*⁻².

Innerhalb der Fehlergrenzen gilt für alle Versuche

$$H = 2b.$$

Dies zeigt, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen^{8,14}, daß die gemessene Auflösung ausschließlich nach der Gleichung



erfolgt. Hydroxokomplexe des Zn²⁺-Ions scheinen im untersuchten Gebiet nicht in nachweisbaren Konzentrationen aufzutreten. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch die Konstanz der zugeordneten Gleichgewichtskonstante. Ihr Wert kann, unter Berücksichtigung der beobachteten Streuung, zu

¹³ P. SCHINDLER und H. ALTHAUS, unveröffentlichte Versuche.

¹⁴ I. M. KOLTHOFF und T. KAMEDA, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 832.

Tabelle 1

Passage Nr.	- log <i>h</i>									
1	5,897	6,347	4,906	3,692	6,883	6,457	5,706	6,682	6,958	
2	6,387	6,854	6,824	6,755	7,163	7,104	6,470	7,104	7,736	
3	6,734	7,029	7,082	6,936	7,221	7,280	6,857	7,287	7,848	
4	6,908	7,052	7,124	7,123	7,236	7,336	7,106	7,647	7,888	
5	6,976	7,080	7,143	7,179	7,234	7,336	7,190	7,669	7,948	
6	6,992	7,079	7,143	7,209	7,247	7,363	7,402	7,681	7,959	
7	7,009	7,107	7,178	7,221	7,256	7,376	7,466	7,684	8,005	
8	7,030	7,111	7,158	7,223	7,256	7,379	7,495	7,689	8,004	
9	*7,040	7,111	7,186	7,227	7,255	7,388	7,483	7,696	8,015	
10	6,919	7,113	7,187	7,228		7,391	7,508	7,693	8,015	
11	6,981	7,114		7,225		7,391	7,523	7,697	8,032	
12	7,013	7,111		7,228			7,524		8,040	
13	7,009	7,114		7,228			7,540		8,032	
14	7,016						7,549		8,039	
15	7,018						7,550		8,037	
16							7,549		8,049	
17									8,054	
18									8,054	
19									8,049	
<i>H</i> 10 ³	10,00	6,67	5,00	4,00	3,33	2,00	1,00	0,40	0,10	
<i>b</i> 10 ³	5,03	3,31	2,39	1,94	1,65	0,97	0,48	0,23	0,04	
log * <i>K</i> _{so}	11,74	11,75	11,75	11,75	11,73	11,77	11,78	11,75	11,73	
Präparat Nr.	1	2	2	2	2	2	1	2	1	

* Hier wurde die Messung unterbrochen und nach 12 Stunden weitergeführt. Die ersten Werte dieser Spalte sind vermutlich nicht zuverlässig, da der *E*₀'-Wert der frisch präparierten Zelle zur Zeit der Messung noch nicht vollständig stabil war.

$$\log *K_{so} = 11,75 \pm 0,03 \quad 25^\circ \quad 0,2\text{M KNO}_3$$

angegeben werden. Im verwendeten Ionenmedium hat das Ionenprodukt des Wassers den Wert¹³

$$\log Kw = -13,70 \pm 0,02 \quad 25^\circ \quad 0,2\text{M KNO}_3.$$

Damit erhält man für das Löslichkeitsprodukt

$$\log K_{so} = \log *K_{so} + 2 \log Kw = -15,65 \pm 0,05 \quad 25^\circ \quad 0,2\text{M KNO}_3.$$

Ein exakter Vergleich mit den bisherigen Angaben⁶⁻⁸ ist nur auf dem Umweg über die freie Bildungsenthalpie möglich¹⁵. Wenn man die mit Hilfe der Guggenheimschen Näherung¹⁶ berechneten Aktivitätskoeffizienten einsetzt, so erhält man unter Berücksichtigung der sich dabei ergebenden Unsicherheiten:

$$\log *K_{so} = 11,5 \pm 0,1 \quad 25^\circ \quad J = 0.$$

$$\text{und } \log K_{so} = -16,5 \pm 0,1 \quad 25^\circ \quad J = 0.$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von DIETRICH und JOHNSTON⁶.

¹⁵ P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 577.

¹⁶ E. A. GUGGENHEIM, *Phil. Mag.* 19 (1935) 588.

P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, A. SCHÜRCH und
W. FEITKNECHT

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie

Weitere Furanadditionen an Acylchinone

5. Mitteilung in der Reihe der « β -Hydroxyfurane» *

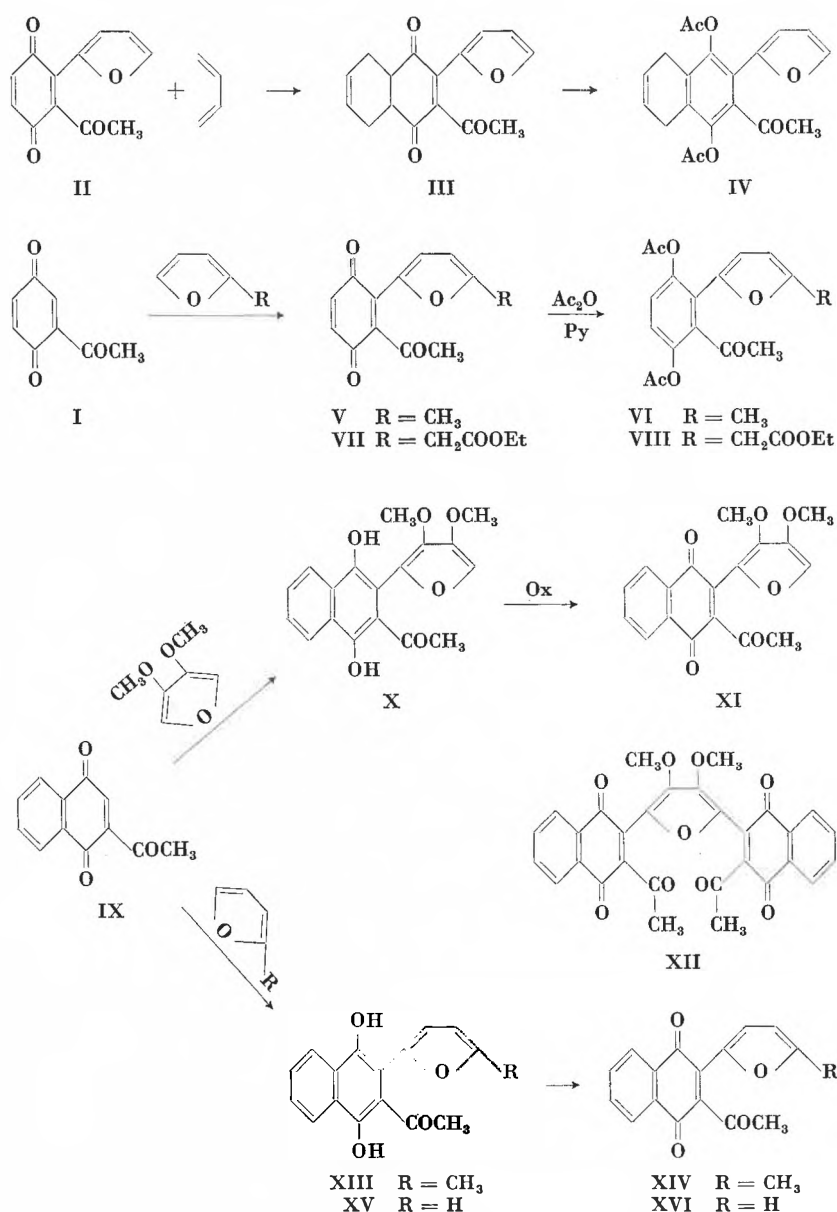
Vor kurzem gaben wir in dieser Zeitschrift in vorläufigen Mitteilungen neuartige Additionsreaktionen von Furanen mit freier α -Stellung an Acetylbenzochinon (I) bekannt¹. Die Reaktionsprodukte sind danach Chinone oder Hydrochinone mit zum Acylrest orthoständiger α -Furylgruppe, z. B. II.

Wir haben nun weitere Furan mit freier α -Stellung mit Acetylbenzochinon umgesetzt:

Silvan setzt sich in bedeutend rascherer Reaktion als Furan mit Acetylbenzochinon um. Es bildet sich aber

trotzdem in analoger Weise ein tiefrotes *Chinon* der Struktur V, $C_{13}H_{10}O_4$, F. 121 bis 122,5°, λ_{max} 471 m μ , $\log \epsilon$ 3,76; IR (Chlf) 1709 (ArCO), 1678/1653 (Chinon), 1600/1550/1504 (Furan?). Das *Leucoacetat* VI ist farblos. $C_{17}H_{16}O_6$, F. 121,5 bis 122,5°; λ_{max} 282 m μ , $\log \epsilon$ 4,08, Schulter 309 m μ , $\log \epsilon$ 3,91; IR (Chlf) 1770 (Phenolester), 1701 (ArCO), 1600/1541 (Furanbanden?).

In genau gleicher Weise addiert sich *Furanessigsäure-äthylester* an Acetylbenzochinon. Das tiefrote Chinon VII entspricht in seinen Eigenschaften weitgehend dem



* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 13. Januar 1962.

¹ 4. Mitteilung, C. H. EUGSTER und P. BOSSHARD, *Chimia* 15 (1961) 530.

Silvanaddukt; $C_{16}H_{14}O_6$, F. 84 bis 87°, λ_{max} 454 m μ , $\log \epsilon$ 3,73; IR (Chlf) 1739 (Estercarbonyl), 1718 (ArCO), 1681/1653 (Chinon), 1600/1555/1504 (Furan?).

Das farblose Leucoacetat VIII, $C_{19}H_{18}O_8$, hat F. 183 bis 184°; λ_{max} 280 m μ , $\log \epsilon$ 4,09, Schulter 308 m μ mit $\log \epsilon$ 3,90; IR (KBr) 1764 (Phenolester), 1730 (Estercarbonyl), 1709 (ArCO), 1600/1538 (Furan?).

Ein in geringer Ausbeute gebildetes gelbes Nebenprodukt ($C_{16}H_{16}O_6$, F. 127 bis 129°, λ_{max} 216/256/274/343 m μ mit $\log \epsilon$ 4,41/4,25/4,25/3,55) ist wahrscheinlich nicht das Hydrochinon von VIII. Es wurde nicht weiter untersucht.

Addition von Furanacetonitril erfolgt ebenfalls leicht an Acetylbenzochinon, doch konnte das recht empfindliche Produkt nicht analysenrein gefaßt werden.

Weitere Additionen von Dienen an die Chinone vom Typus II laufen normal nach DIELS-ALDER ab. So setzt sich z.B. Butadien mit 1-Acetyl-2-(α -furyl)-benzochinon (II), wie bereits in der 4. Mitteilung erwähnt wurde, in praktisch quantitativer Ausbeute zum gelben 2-Acetyl-3-(α -furyl)-1,4-diketo-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphthalin III um. Diese Addition vollzieht sich also nur an der unsubstituierten Chinonseite, denn III läßt sich nach² in das Hydrochinondiacetat IV, $C_{20}H_{18}O_6$, F. 149 bis 150°, überführen. UV: λ_{max} 210/242/273 m μ , $\log \epsilon$ 31,6/3,15/3,11; IR (CCl₄) 1767 (Phenolester), 1701 (ArCO), 1610/1585/1503 (Furan?).

Die Doppelbindung in III ist reaktionsfähig: Br₂/Methanol ergibt ein einheitliches Brommethoxyderivat $C_{17}H_{17}BrO_5$, F. 174 bis 175°, welches bezüglich UV- (λ_{max} 357 m μ , $\log \epsilon$ 4,12) und IR-Spektren (KBr) 1706 (ArCO), 1656 (cisoides Endion), 1585/1538 (Furan?) dem Ausgangsmaterial noch weitgehend entspricht. Bei der katalytischen Hydrierung von III mit Pd/C werden sowohl Doppelbindung als auch der Furanring reduziert.

Somit ergibt sich auf diesem Wege ein glatter Zugang zu Hydronaphthochinonderivaten.

Direkt in die Naphthochinonreihe gelangten wir durch Verwendung des 2-Acetyl-1,4-naphthochinons IX³ als Reaktionspartner für die Furanadditionen:

Die Verbindung IX, $C_{12}H_8O_3$, ist hellgelb mit λ_{max} 335 m μ , $\log \epsilon$ 3,62, IR (CCl₄) 1706 (ArCO), 1672/Schulter 1653 (Chinon), 1595 (Aromatenbande).

3,4-Dimethoxyfuran reagiert erwartungsgemäß recht glatt. Es entsteht wiederum wie in der Benzochinonreihe ein Hydrochinon (X), $C_{18}H_{18}O_6$, F. 120 bis 122°, λ_{max} 397 m μ , $\log \epsilon$ 3,71; IR (Chlf) 1626 (ArCO cheliert), 1577/1499 (Aromat bzw. Furan).

Milde Oxydation ergibt das hellbraunrote Chinon XI, $C_{18}H_{14}O_6$, F. 140 bis 142°, λ_{max} 460 m μ , $\log \epsilon$ 3,77; IR (Chlf) 1715 (ArCO), 1678/1647 (Chinon), 1621/1595/1567 (Aromat bzw. Furan).

Daneben entsteht ein schwerlösliches Produkt, das wahrscheinlich wie in der Benzochinonreihe das Doppel-

additionsprodukt darstellt. Es wurde nach der Oxydation als Chinon gefaßt (XII?), $C_{30}H_{20}O_9$, F. 201 bis 204° (Zersetzung).

Auch Silvan kondensiert unschwer mit Acetylnaphthochinon. Im Gegensatz zum analogen Versuch in der Benzochinonreihe läßt sich hier aber das Hydrochinon aus der Reaktionslösung isolieren, XIII, $C_{17}H_{14}O_4$, F. 129 bis 130°, tief gelb, λ_{max} 401 m μ , $\log \epsilon$ 3,80; IR (CCl₄) 1618 (ArCO cheliert), 1577/1553/1497 (Aromat bzw. Furan). Das leicht zu gewinnende Chinon XIV, $C_{17}H_{12}O_4$, F. 125 bis 126°, kristallisiert aus Methanol hellorange, λ_{max} 456 m μ , $\log \epsilon$ 3,85.

Aus den Mutterlaugen wurde ein offenbar isomeres rotes Chinon isoliert, das in Lösung dieselben UV- und IR-Spektren aufweist.

Reaktion zwischen Furan und Acetylnaphthochinon ergibt direkt das Chinon XVI, $C_{16}H_{10}O_4$, F. 123 bis 124°; gelbe Modifikation aus Toluol, hellfleischrötliche aus Methanol mit identischen UV- und IR-Spektren in Lösung: λ_{max} 423 m μ , $\log \epsilon$ 3,80.

Bemerkungen

Die Addition von Furanen an Acetylbenzochinon kann naturgemäß nur in *ortho*-Stellung zur Acetylgruppe erfolgen. Daraus ergibt sich indirekt ein weiterer Beweis für die in der Benzochinonreihe ablaufende Reaktionsart.

Die offensichtlich ebenfalls mögliche Addition anderer π -exzessiver Heterozyklen bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. Ebenso sollen Chinone mit anderen negativen Substituenten zu Kondensationsversuchen herangezogen werden.

NMR-Spektren sind von Dr. W. VON PHILIPSBORN an der Verbindung XIII gemessen worden. Sie stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur. Eine Besprechung ist der ausführlichen Publikation vorbehalten.

Die Naphthohydrochinone dieser Reihe stellen stabile Verbindungen dar. In verdünnter Lösung oxydieren sie sich leicht zu den Chinonen.

Die langwelligen Absorptionsbanden der beschriebenen 1-Acetyl-2-(α -furyl)-hydrochinone liegen etwa 20 bis 30 m μ kürzerwellig als die der analogen Naphthohydrochinone, wohingegen beim Übergang in die Chinone eine bathochrome Verschiebung um 10 bis 17 m μ eintritt, d.h. die Chinone der Benzoreihe absorbieren längerwellig. Bei den unsubstituierten Acetylchinonen ist der Unterschied größer (25 m μ). Alle Absorptionsspektren wurden in äthanolischer Lösung aufgenommen.

Hinzuweisen ist auf die abnorm hohe Frequenz der Acetylcarbonylabsorption der Chinone im IR, was auf eine bedeutende sterische Hinderung der Acetylgruppe durch den benachbarten Furanring hinweist.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

² O. DIELS und K. ALDER, *Chem. Ber.* 62 (1939) 2337.

³ C. J. P. SPRUIT, *Recueil* 66 (1947) 655.