

sieren mit Ammoniak destillierten wir das Aceton ab und nahmen den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung trocknete man mit gechl. Natriumsulfat, verdampfte das Lösungsmittel und strich den zurückbleibenden, etwas öligen Krystallbrei auf Ton. Den auf diese Weise erhaltenen weissen, krystallinen Körper behandelten wir nochmals in der gleichen Weise mit Aceton, arbeiteten das Reaktionsgemisch wie oben auf und gewannen so ein Glykol vom Schmelzpunkt 230–231°.

4,442 mg Subst. gaben 11,458 mg CO₂ und 4,240 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%

Gef. „ 70,39 „ 10,68%

Polarisation¹⁾.

0,9607 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,75°	+0,86°	+0,94°	+1,11°	+1,31°	+1,47°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+7,8°	+8,9°	+9,8°	+11,6°	+13,7°	+15,3°

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Labor. der Universität Basel ausgeführt.

Der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques-Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir für ihre Unterstützung bestens.

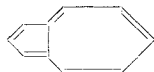
Anstalt für organische Chemie, Basel.

122. Spektrographische und thermochemische Untersuchungen an dampfförmigem Azulen

von E. Heilbronner und K. Wieland.

(28. III. 47.)

Über Azulen mit der Bruttoformel C₁₀H₈ und der Strukturformel



dessen bemerkenswerteste Eigenschaft wohl seine tiefblaue Farbe ist, sind wir durch die Arbeiten von *Plattner* und Mitarbeitern²⁾ recht genau orientiert. In Ergänzung zu diesen Arbeiten, nach Verständigung mit Prof. *Plattner*, schien es uns lohnend, das Absorptions-

¹⁾ Siehe Fig. 10.

²⁾ A. St. *Pfau* und Pl. A. *Plattner*, *Helv.* **23**, 780 (1940).

spektrum dieses Stoffes in Dampfphase zu photographieren und im Zusammenhang damit auch die Dampfdruckkurve von Azulen zu ermitteln.

I. Das Absorptionsspektrum von Azulendampf.

Das Absorptionsspektrum von Azulen und seinen Derivaten in Lösung ist gut bekannt. Es besteht aus mehreren starken Banden unterhalb $3600 \text{ \AA}^1$ sowie, bei merklich grösseren Konzentrationen, aus einer Reihe von regelmässig angeordneten Banden zwischen 4800 und $7000 \text{ \AA}^2$, welche die blaue Farbe bedingen.

In Dampfphase, unter Benützung von 10 cm langen Absorptionsrohren aus Quarz, treten die sichtbaren Banden bei einem Sättigungsdruck von ca. 20 mm Hg bzw. bei einer Sättigungstemperatur von 130° C deutlich in Erscheinung. Bei dieser relativ hohen Temperatur haben die Banden ein merklich flaueres Aussehen als in Lösung bei Zimmertemperatur, so dass unter diesen Bedingungen eine nähere Untersuchung des Dampfspektrums im sichtbaren Spektralgebiet wenig sinnvoll erscheint.

Das ultraviolette Spektrum im Gebiet von $3600\text{--}2800 \text{ \AA}$ ist bei gleicher Absorptionslänge bereits bei einem Druck von etwa $0,1 \text{ mm}$ bzw. bei 40° C Sättigungsdruck gut erkennbar und besteht teilweise aus recht scharfen, nach Rot abgeschattigten Banden. Fig. 1 gibt eine Vergrösserung von Spektralaufnahmen wieder, die mit dem mittleren Quarzspektrographen von *Hilger* (Type E_2) photographiert worden sind.

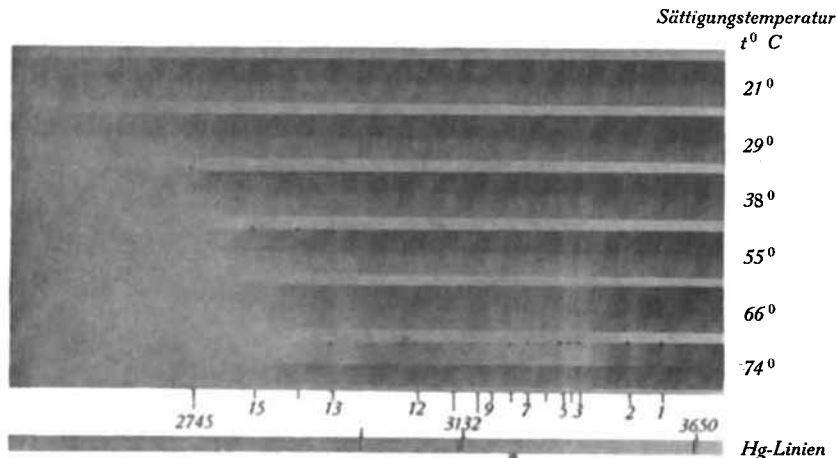


Fig. 1.
Absorptionsspektrum von Azulendampf.

¹⁾ B. Susz, A. St. Pfau und Pl. A. Plattner, *Helv.* **20**, 469 (1937).

²⁾ Pl. A. Plattner, *Helv.* **24**, 283 E (1941); Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, *Helv.* **30**, 920 (1947).

Die Wellenlängenwerte der Bandkanten finden sich in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Nr.	λ in Å	Nr.	λ in Å
1	3561 (us)		3288,8
	3491,6	6→	3287,7
	89,7	7	3254,2
	87,3	8	3220,4
	82,3	9	3180,1
	80,2	10	3154*
	78,0		
2→	3476,3	11	3115*
	3372,1	12	3079*
	70,6	13	2927*
	69,0	14	2875*
	65,8	15	2825*
	63,8		
	62,0		
3→	3360,2		
4	3343,8		
	3341,8		
	38,8		
	37,2		
	32,8		
	29,5		
5→	3326,2		
	24,2		

Die stärksten Banden am langwelligen Ende des Spektrums zeigen stellenweise Auflösung in Rotationsstruktur. Umgekehrt zeigen die kurzwelligen, mit * bezeichneten Banden eine vermutlich durch Prädissoziation bedingte Unschärfe, weshalb hier die Wellenlängenwerte nur auf ± 1 Å genau vermessen werden können. Das starke, von etwa 2745 Å nach kurzen Wellenlängen sich erstreckende Absorptionsgebiet lässt keine eigentliche Bandenstruktur, sondern lediglich ein welliges Kontinuum erkennen.

Die Extinktionskoeffizienten in Dampfphase weichen nicht merklich von den entsprechenden Werten in flüssiger Phase ab. Dies geht aus Fig. 2 hervor, in welcher die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der stärksten Banden des Dampfes (bei 127° C) mit der Absorptionskurve der Lösung (in Petroläther als Lösungsmittel) verglichen werden.

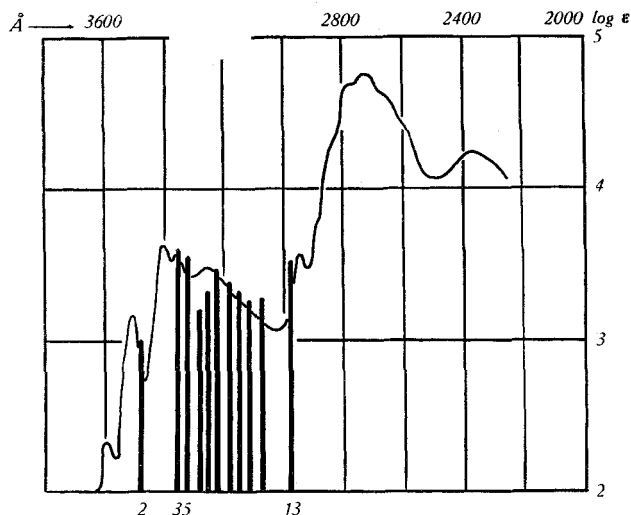


Fig. 2.

Absorptionswerte von Azulen in Lösung (Kurve) und in Dampfphase (Striche).

Mit zunehmender Temperatur, bei gleichbleibender Konzentration, werden alle Banden merklich unschärfer, was deutlich aus den in Fig. 3 wiedergegebenen Mikrophotometerkurven hervorgeht. Diese beziehen sich auf eine molare Konzentration von $2,83 \times 10^{-5}$ g Mol/Liter an Azulendampf und eine Schichtlänge von 10 cm.

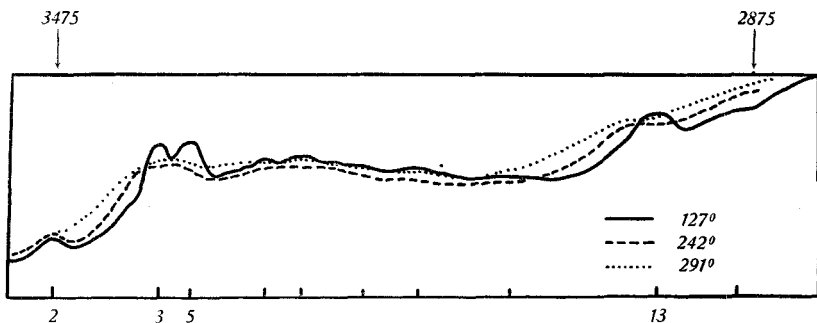


Fig. 3.

Mikrophotometerkurven der ultravioletten Absorptionsbanden von Azulen bei verschiedenen Temperaturen.

Unsere Spektralaufnahmen zeigen, dass Aussicht auf eine erfolgreiche Strukturanalyse des Absorptionsspektrums von Azulendampf nur bei Verwendung von Spektrographen grosser Dispersion und vor allem bei Benützung von möglichst langen Absorptionsschichten (und entsprechend niederen Sättigungstemperaturen) besteht. Eine derartige umfangreiche spektrographische Untersuchung liegt aber ausserhalb unseres Arbeitsprogramms.

II. Thermische Umlagerung von Azulen in Naphthalin¹⁾.

Steigert man die Temperatur eines mit überhitztem Azulendampf von konstanter Konzentration gefüllten Absorptionsrohres auf ca. 270° C und mehr, so tritt eine allmähliche Umlagerung in das isomere Naphthalin ein, was sich im Spektrum aus der Abnahme der Intensität der Azulenbanden und im Auftreten von neuen Banden feststellen lässt. Die Wellenlängen dieser neuen Banden liegen bei 2784, 2778, 2746, 2730 und 2703 (± 3) Å und stimmen gut überein mit den in diesem Spektralbereich liegenden intensivsten Banden des Naphthalins²⁾. Bei Temperaturen von 270° C und höher sind die Banden sowohl des Azulens als auch des Naphthalins fast völlig verwischt, weshalb ihre Lage erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (bei ca. 80° C und tiefer) festgestellt werden kann.

Die Umlagerung von Azulen in Naphthalin lässt sich auch chemisch nachweisen. Hierzu wurde eine grössere Menge von Azulen (ca. 5 mg) während etwa 48 Stunden auf 330° C erhitzt. Die so behandelte Probe bestand neben Spuren von öligen Produkten aus Naphthalin, welches nach zweimaliger Sublimation durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, sowie durch das Absorptionsspektrum der in Alkohol gelösten Probe identifiziert werden konnte.

III. Sättigungsdruck und Sublimationswärme.

Da Azulen schon bei niederen Temperaturen, oberhalb etwa 50° C merklich zu sublimieren beginnt, so war es gegeben, die Dampfdruckkurve mittels eines Quecksilbermanometers, das weiter unten näher beschrieben wird, zu ermitteln. Die auf ca. $\pm 0,025$ mm genau abgelesenen Druckwerte finden sich in Tabelle 2 tabelliert.

Die Logarithmen der gemessenen Dampfdruckwerte in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur lassen sich für die feste und die flüssige Phase befriedigend durch je eine lineare Gleichung darstellen, was beweist, dass innerhalb des gemessenen Temperaturintervalls Sublimations- und Verdampfungswärme als temperaturunabhängig angesehen werden dürfen:

$$\text{a) fest (s)} \rightarrow \text{gasf. (g)} \quad \log p_{\text{mm}} = 10,256 - \frac{16150}{4,574 T}; 320^{\circ}\text{—}373^{\circ}\text{ K}$$

$$\text{b) flüssig (l)} \rightarrow \text{gasf. (g)} \quad \log p_{\text{mm}} = 8,565 - \frac{13260}{4,574 T}; 373^{\circ}\text{—}429^{\circ}\text{ K}$$

Den Grad der Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten erkennt man aus Tabelle 2.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung siehe Exper. 3, 70 (1947).

²⁾ V. Henri und H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. London [A] 105, 662 (1924).

Tabelle 2.
Sättigungsdrucke von Azulen.

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \times 10^{+3}$ abs.	p mm Hg beob.	log p beob.	log p ber.
fest	47,8	3,115	0,14	-0,854
	59,8	3,003	0,44	-0,357
	67,8	2,933	0,81	-0,092
	71,3	2,903	1,00	-0,000
	76,1	2,863	1,39	0,143
	81,0	2,823	2,01	0,303
	85,3	2,789	2,58	0,411
	89,6	2,756	3,26	0,513
	92,4	2,735	3,96	0,597
	97,8	2,695	5,28	0,722
flüssig	102,4	2,662	7,28	0,862
	105,4	2,642	7,99	0,902
	111,9	2,597	10,93	1,038
	117,3	2,561	13,78	1,139
	120,0	2,543	15,49	1,190
	126,2	2,504	19,75	1,295
	134,7	2,452	28,42	1,453
	143,0	2,403	39,37	1,595
	148,5	2,371	49,30	1,692
	155,5	2,333	63,44	1,802

Aus den Dampfdruckformeln erhält man somit unmittelbar:

die Sublimationswärme $A_{s,g} = 16,15 \text{ kcal/Mol}$

die Verdampfungswärme $A_{l,g} = 13,26 \text{ kcal/Mol}$

die Schmelzwärme $A_{s,l} = 2,89 \text{ kcal/Mol}$

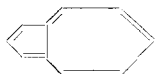
Aus der bis $p = 760 \text{ mm}$ extrapolierten Dampfdruckkurve findet man die Siedetemperatur $t_{sd} = 237^{\circ}\text{C}$, während eine direkte Bestimmung im offenen Röhren auf den Wert 231°C führt. Der durch den Schnittpunkt zwischen Sublimations- und Verdampfungskurve bestimmte Schmelzpunkt beträgt 101°C , gegenüber dem im Schmelzpunktröhren direkt ermittelten Wert von 99°C . Der zugehörige Druck liegt bei $6,4 \text{ mm}$. Zusammenfassend werden in Tabelle 3 die thermischen Daten von Azulen mit denjenigen des isomeren Naphtalins verglichen.

Tabelle 3.

Azulen	Naphtalin
$A_{s,g}$ 16,15 kcal/Mol	14,21 kcal/Mol
$A_{l,g}$ 13,26 kcal/Mol	9,65 kcal/Mol
$A_{s,l}$ 2,89 kcal/Mol	4,56 kcal/Mol
t_{sd} 234°C	218°C
t_{sm} 99°C	80°C

IV. Resonanzenergie.

Die mesomere Resonanzenergie von Azulen lässt sich nach *Pauling*¹⁾ als Differenz der atomaren Bildungswärmen Q_a des wirklichen und eines hypothetischen resonanzfreien Azulens mit der Grenzstrukturformel



berechnen. Die (normale) Bildungswärme Q_f von Azulen ist von *Perrottet*, *Taub* und *Briner*²⁾ aus derjenigen des isomeren Naphtalins in Verbindung mit den Verbrennungswärmen von Guajazulen und Cadalin bestimmt worden. Unter Benützung dieser Verbrennungswärmen sowie der von uns bestimmten Sublimationswärme von Azulen können wir nun dessen atomare Bildungswärme Q_a wie folgt berechnen:

Die Differenz der Verbrennungswärmen der isomeren Verbindungen Guajazulen und Cadalin ($C_{15}H_{18}$), welche $2022,9 - 1993,4 = 29,5$ kcal/Mol beträgt²⁾, muss gleich der Differenz ihrer Bildungswärmen Q_f sein und darf ferner auch gleichgesetzt werden der Differenz der Bildungswärmen Q_f der entsprechenden isomeren Grundstoffe Azulen und Naphtalin ($C_{10}H_8$). Bei Kenntnis der Bildungswärme Q_f von Naphtalin, welche $15,1$ kcal/Mol beträgt³⁾, berechnet sich dann diejenige von Azulen zu: $15,1 + 29,5 = 44,6$ kcal/Mol. Die gesuchte atomare Bildungswärme Q_a von Azulen ergibt sich daraus folgendermassen:

Wärmetönung ΔH

$$\begin{array}{rcl}
 10 [C] + 4 H_2 & = & [C_{10}H_8]; + \quad 44,60 \text{ kcal/Mol} \\
 [C_{10}H_8] & = & (C_{10}H_8); + \quad 16,15 \text{ kcal/Mol} \\
 8 H & = & 4 H_2 ; - \quad 413,6 \text{ kcal/Mol}^4) \\
 10 (C) & = & 10 [C] ; - 1243 \quad \text{kcal/Mol}^4) \\
 \hline
 10 (C) + 8 H & = & (C_{10}H_8); - 1595,85 \text{ kcal/Mol}
 \end{array}$$

[] bedeutet feste, () bedeutet gasförmige Phase.

Die atomare Bildungswärme Q_a der resonanzfreien Grenzstruktur ist nach *Pauling* gegeben durch die Summe aller Einzelbindungswerte⁴⁾, in unserem Falle also durch:

$$\begin{aligned}
 6 (C-C) + 8 (C-H) + 5 (C=C) &= Q_a \\
 6 \times 58,6 + 8 \times 87,3 + 5 \times 100 &= 1550 \text{ kcal/Mol}
 \end{aligned}$$

Die Resonanzenergie von Azulen beträgt somit:

$$1596 - 1550 = 46 \text{ kcal/Mol}$$

1) *L. Pauling*, „The Nature of the Chemical Bond“, N. Y. 1939 und 1940.

2) *E. Perrottet*, *W. Taub* und *E. Briner*, *Helv.* **23**, 1260 (1940).

3) *Handbook of Chemistry and Physics*, 29. ed. (1945).

4) *L. Pauling*, „The Nature of the Chemical Bond“, N. Y. 1939 und 1940.

Unter Benützung des Näherungsverfahrens von *Sklar*¹⁾ lässt sich die Resonanzenergie von Azulen auch quantentheoretisch (nach der HLSP-Methode) abschätzen. Für den Grundzustand von Azulen findet *Sklar* den Energiewert $3,14 \times \alpha$ (α = Energieparameter). Da die Energie der resonanzfreien Grenzform von Azulen 2α beträgt, ergibt sich für die Resonanzenergie der theoretische Wert $(3,14 - 2) \times \alpha = 1,14 \times \alpha$. Unter Benützung des von *Wheland* empirisch ermittelten Wertes von $\alpha = 38$ kcal/Mol²⁾ berechnet sich somit die Resonanzenergie von Azulen zu 43 kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit unserem obigen Wert. Vergleichshalber seien in Tabelle 4 die thermochemisch ermittelten Resonanzenergiewerte einiger aromatischer Stoffe sowie einiger Cycloolefine zusammengestellt. Die letzteren wurden von *Wheland*³⁾ auf Grund der von *Kistiakowsky* und Mitarbeitern berechneten Hydrierungswärmen berechnet:

Tabelle 4.

Molekel	Resonanzenergie
Benzol	41 kcal/Mol
Naphtalin	77 kcal/Mol
Azulen	46 kcal/Mol
Anthracen	116 kcal/Mol
Cycloheptatrien	7 kcal/Mol
Cyclopentadien	3 kcal/Mol
Inden	39 kcal/Mol
Indan	37 kcal/Mol

V. Experimenteller Teil.

1. Spektrographische Messungen. Die Absorptionenaufnahmen wurden im sichtbaren Spektralgebiet unter Verwendung einer Wolframbandlampe mit einem Zweiprismen-Glasspektrographen von Halle (20 Å_{mm} bei 5000 Å), im UV. unter Benützung einer Wasserstofflampe mit dem mittleren Quarzspektrographen (Type E₂) von *Hilger* photographiert.

Die von den Absorptionenaufnahmen angefertigten Photometerkurven wurden am *Mollschen* Mikrophotometer aufgenommen und zur Bestimmung der Extinktionswerte ϵ mit Schwärzungsmarken geeicht. Für quantitative Absorptionsmessungen wurden folgende Einwägungen von Azulen vorgenommen und in mit planen Fenstern versehene Quarzküvetten von je 10 cm Länge und bekanntem Volumen eingefüllt:

¹⁾ A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 5, 669 (1937).

²⁾ Um den Vergleich mit den von *Pauling* und *Wheland* berechneten Resonanzenergiewerten zu erhalten, müssen wir natürlich auch ihren Wert für α und nicht den merklich höheren Wert $\alpha = 44,3$ von *Sklar* benützen.

³⁾ G. W. Wheland, „The Theory of Resonance“, N. Y. 1944.

Quarzküvette Nr.	Vol. in cm ³	Einwaage in mg
1	31,5	0,114
2	30,5	0,522
3	30,8	0,982
4	30,7	1,971
5	31,0	5,001
6	31,5	11,970

Die Einfüllung geschah derart, dass die in eine kleine hochevakuierte Ampulle eingeschmolzene Menge an Azulen, welches mit der Ampulle zusammen abgewogen wurde, zunächst in ein geeignetes Ansatzrohr der Quarzküvette geschoben wurde. Nachdem Ansatz und Küvette hochevakuiert und mit der Flamme erwärmt bzw. ausgeglüht worden waren, wurde die Ampulle mittels eines in Glas eingeschmolzenen Metallkügelchens unter Vakuum zertrümmert, hierauf wurde das Azulen bei ca. 60° C in die Quarzküvette hinein sublimiert und diese dann vom Ansatzrohr und von der Pumpe abgeschmolzen. Die zertrümmerte leere Ampulle wurde nachher nochmals gewogen.

Die so gefüllte Quarzküvette wurde zusammen mit einer identischen leeren, als Vergleichsrohr dienenden Küvette in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt und dann spektrographisch untersucht. Die ganze Anordnung war wesentlich dieselbe, wie sie von dem einen von uns (*W*) bei anderen thermo-optischen Untersuchungen mehrfach benützt und kürzlich ausführlich beschrieben worden ist¹).

2. Dampfdruckmessung. Das für die Dampfdruckmessung dienende Quecksilber-Differentialmanometer ist in Fig. 4 abgebildet. Das Manometer wurde für die Messung wie folgt hergerichtet. Nachdem das in eine hochevakuierte Ampulle eingeschmolzene

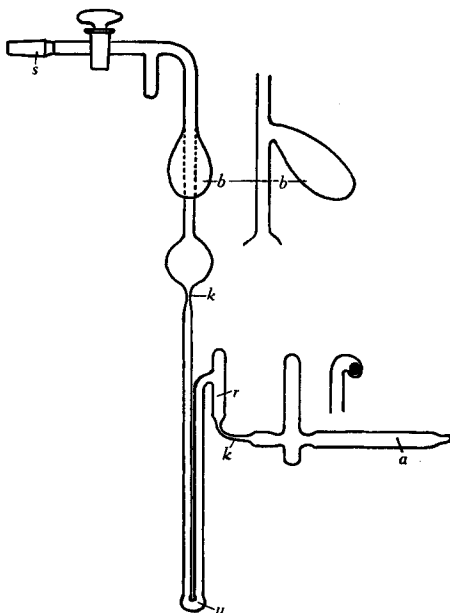


Fig. 4.

Quecksilbermanometer.

¹) K. Wieland und A. Herczog, Helv. **29**, 1702 (1946).

Azulen in den seitlichen Ansatz a und ca. 50 g reines Quecksilber in die Retorte b gebracht worden waren, wurde das ganze aus Hartglas gefertigte Manometer hochevakuiert und mit der Flamme stark erwärmt. Hierauf wurde das Quecksilber durch Drehen des Schliffes s in den U-förmigen Schenkel u gegossen, das Azulen nach Zertrümmerung der Ampulle in das Reservoir r sublimiert und dann das Manometer bei den Kapillaren k abgeschmolzen.

Das so fertig gestellte Manometer wurde in einen mit Schwefelsäure gefüllten und mit Glasfenstern versehenen Thermostaten eingetaucht, dessen Temperatur auf $\pm 0,2^{\circ}$ konstant gehalten werden konnte. Die Messung erfolgte mit einem Kathetometer, die Ablesungsfehler, bedingt durch die Einstellung der Quecksilbermenisken im Manometer, betrugen $\pm 0,025$ mm.

Herrn Professor *Pl. A. Plattner* möchten wir für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Überlassung von Azulen, Herrn *Dr. J. Waser* für helfende Diskussionen bestens danken.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule, Zürich.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

123. Sur la présence d'ionones dans les produits végétaux

par *Y.-R. Naves*.

(4 IV 47)

Les ionones et plus particulièrement des mélanges d'ionones ou des écarts de la fabrication des ionones pures riches en β -ionone sont utilisés, souvent illicitement, pour renforcer des parfums naturels ou des arômes de fruits, notamment ceux de framboise (*Rubus idaeus* L.). C'est pourquoi l'identification des ionones et plus particulièrement celle de la β -ionone dans des parfums ou arômes naturels présente un vif intérêt pour le chimiste et pour le légiste.

En collaboration avec *G. R. Parry*, j'ai récemment confirmé¹⁾ la présence de β -ionone dans le distillat d'essence concrète de boronia brun d'Australie (*Boronia megastigma* Nees.) où *Penfold* l'avait précédemment caractérisée; nous avons rencontré en outre, dans ce produit, un mélange de *d,l*- α -ionone et de *d*- α -ionone. A ma connaissance, aucune identification sûre d'ionones dans d'autres produits naturels n'avait été effectuée jusqu'à présent.

Or, à la suite de la susdite communication, *H. Bohnsack* vient de me faire connaître (14 mars 1947) en me priant de le divulguer, qu'au cours de l'étude de l'essence obtenue en traitant des marcs de framboise, il a rencontré en très petite proportion la β -ionone. Il a identifié cette cétone par la préparation de la semicarbazone de p. de f. = 148–149° et par l'épreuve du p. de f. du mélange avec la préparation synthétique. Par ébullition avec une solution aqueuse d'acide oxalique, cette semicarbazone dégagait l'odeur caractéristique de la β -ionone. Dans la pensée de ce chimiste, la présence de β -ionone dans l'essence de framboise doit vraisemblablement être liée à une dégradation de carotène ou d'un corps voisin.

J'ajoute que cette dégradation de caroténoïdes a souvent été invoquée pour expliquer l'odeur d'ionones qui s'affirme au cours de l'oxydation ou sous l'influence de traite-

¹⁾ Helv. **30**, 419 (1947).