

1,879 mg Subst. gaben 4,895 mg CO<sub>2</sub> und 1,430 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> (388,48) Ber. C 71,10 H 8,30%  
 Gef. „ 71,09 „ 8,52%

Aus den vereinigten Mutterlaugen liessen sich durch chromatographische Reinigung über 0,6 g Aluminiumoxyd in bekannter Weise noch 13,5 mg reines Acetat gewinnen, sodass die Totalausbeute 17 mg, entsprechend etwa 50 % der Theorie, betrug. Als spez. Drehung wurde gefunden:  $[\alpha]_D^{19} = +116,33^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 0,5673$  in Aceton).

5,744 mg Subst. zu 1,0125 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +0,66^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Bei einer Wiederholung derselben Reaktionsfolge mit 400 mg Aldehyd (I) und nur 3-stündigem Kochen der Pyridinlösung von (III) wurden nur 110 mg S-Acetat erhalten.

Die Mikroanalyse wurde von Hrn. Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

### 143. Sur les états énergétiques comparatifs des noyaux azulénique et naphthalénique<sup>1)</sup>

par E. Perrottet, W. Taub et E. Briner.

(12. IX. 40.)

De récents travaux<sup>2)</sup> ont établi la constitution de l'azulène et de ses dérivés; d'après leurs résultats, l'azulène C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> est formé par la soudure d'un cycle heptanique et d'un cycle pentanique.

La question s'est posée alors de savoir quel est l'état énergétique du noyau azulénique par rapport à celui de son isomère, le noyau naphthalénique, formé de deux cycles hexaniques. Un moyen de parvenir, sur ce sujet, à des données, sinon d'ordre absolu, du moins de caractère comparatif, consiste à considérer les chaleurs de combustion de corps correspondants de la série azulénique et de la série naphthalénique. Ces chaleurs représentent, globalement il est vrai,

<sup>1)</sup> Les résultats communiqués dans cette note seront reproduits dans la thèse de W. Taub, Ing. chim. Cette thèse, dont l'achèvement est retardé par les circonstances, traite de divers points, d'ordre chimique et physico-chimique, relatifs aux azulènes. Le regretté A. St. Pfau, Pl. A. Plattner et Y. Naves ont bien voulu, en qualité de collaborateurs de la maison Givaudan & Cie., à Vernier, suivre et conseiller M. W. Taub pour la partie chimique de son travail. Nous remercions bien sincèrement la maison Givaudan & Cie. qui, obligeamment, et à titre gracieux, a mis à notre disposition les produits utilisés dans la présente étude.

<sup>2)</sup> A. St. Pfau et Pl. A. Plattner, Helv. **19**, 858 (1936), mémoire dans lequel il est dit que les azulènes comportent la squelette d'un cyclopentano-cycloheptane; Pl. A. Plattner et A. St. Pfau, Helv. **20**, 224 (1937). On trouvera dans ces mémoires les renvois bibliographiques relatifs aux recherches faites antérieurement sur le sujet par d'autres auteurs.

l'énergie de la réaction aboutissant à la production d'anhydride carbonique et d'eau; mais la différence, d'une série à l'autre, est en rapport avec la différence d'énergie dépensée pour vaincre les systèmes de liaisons. C'est ainsi que celui des deux isomères qui comporte les liaisons les moins solides et qui, de ce fait, est le moins stable, doit avoir la chaleur de combustion la plus élevée; on verra que c'est le cas des corps de la série azulénique par rapport à ceux de la série naphthalénique.

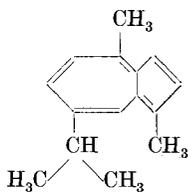
Rappelons, d'autre part, que des chaleurs de combustion, on déduit, par l'application, selon la méthode usuelle, du principe de *Hess*, la chaleur de formation de l'hydrocarbure, c'est-à-dire l'énergie dégagée dans la production de sa molécule à partir des atomes de carbone et des molécules d'hydrogène. On a calculé, pour les chaleurs de formation du benzène et du naphthalène, les valeurs respectives de  $-12,8$  et  $-13,7$  Cal. Le naphthalène, comme le benzène, est donc endothermique. Un isomère moins stable du naphthalène — comme en le verra c'est le cas de l'azulène — sera donc caractérisé par une endothermicité plus élevée.

Mais la valeur qui touche de plus près aux forces de liaison est la chaleur de formation d'un composé à partir des atomes, soit, dans le cas d'un hydrocarbure, à partir des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène; car, dans les molécules, ce sont les forces entre atomes qui agissent. Or les chaleurs de formation à partir des atomes se calculent facilement lorsqu'on connaît les chaleurs dégagées par la formation, à partir des atomes, des molécules d'éléments figurant comme telles dans les équations thermo-chimiques. En conduisant les calculs de cette manière, les molécules de tous les composés apparaissent alors comme fortement exothermiques<sup>1)</sup>.

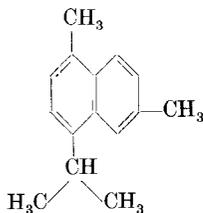
Le problème envisagé ici consisterait donc à tirer les indications cherchées de comparaisons portant, en premier lieu, sur les chaleurs de combustion ou les chaleurs de formation de l'azulène et du naphthalène. N'ayant pas à notre disposition les quantités d'azulène nécessaires aux déterminations des chaleurs de combustion, nous avons dû apporter une modification à ce programme dans ce sens que nous avons remplacé, comme point de départ, l'azulène par un de ses dérivés, le gaiazulène. Cela nous a tout naturellement conduits à déterminer la chaleur de combustion du dérivé naphthalénique correspondant, le cadalène. Ci-dessous, les formules de ces deux composés:

---

<sup>1)</sup> L'endothermicité des molécules résultant de ce que leur chaleur de formation est calculée à partir de molécules d'éléments qui, elles, sont fortement exothermiques à partir des atomes. Voir, sur les applications de la règle de *Hess* au calcul des chaleurs de formation à partir des atomes d'éléments et sur la forte exothermicité de toutes les molécules à partir des atomes, *E. Briner, J. Chim. phys.* **12**, 109 (1914).



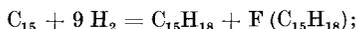
*Gaïazulène*<sup>1)</sup>  
(1,4-diméthyl-7-isopropyl-azulène)



*Cadalène*  
(3,8-diméthyl-5-isopropyl-naphtalène)

On a trouvé pour les chaleurs de combustion des molécules de gaïazulène et de cadalène respectivement les valeurs 2022,9 et 1993,4 Cal; différence 29,5 Cal. en faveur du gaïazulène; ainsi qu'il sera précisé plus loin, cette différence est de beaucoup supérieure aux erreurs de mesure. Le gaïazulène est donc moins stable que le cadalène.

De ces grandeurs, on déduit, selon ce qui a été exposé plus haut, les chaleurs de formation, données ci-après, des molécules des deux hydrocarbures à partir des atomes de carbone et des molécules d'hydrogène (F) et à partir des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène (F'). Ces chaleurs de formation pour le gaïazulène et le cadalène présentent naturellement toujours cette même différence de 29,5 Cal. fournie par l'expérience. L'équation thermochimique définissant la chaleur de formation F est:

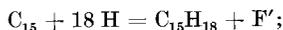


elle conduit aux valeurs:

$$F_{(gaïazulène)} = 5,9 \text{ Cal.}; \quad F_{(cadalène)} = 35,4 \text{ Cal.}$$

Comparant avec la valeur relative au noyau naphtalénique (F naphtalénique = -13,7 Cal.), on trouve, ce à quoi l'on pouvait s'attendre, que la présence des groupes substitués a fait passer la chaleur de formation d'une valeur négative (endothermicité) à une valeur positive (exothermicité). Il en sera naturellement de même et d'une manière plus marquée encore, comme on le verra, pour l'azulène comparé au gaïazulène.

L'équation thermochimique définissant la chaleur de formation F' est:



elle conduit aux valeurs:

$$F'_{(gaïazulène)} = 929,3 \text{ Cal.}; \quad F'_{(cadalène)} = 958,8 \text{ Cal.}$$

La stabilité supérieure du cadalène se manifeste par une exothermicité plus élevée.

Mais la présence de groupements substitués dans les molécules de gaïazulène et de cadalène atténue naturellement de beaucoup la différence qui caractérise les états énergétiques des noyaux azuléniques.

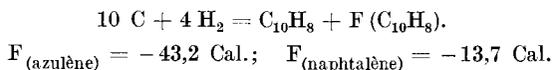
<sup>1)</sup> Formule la plus probable, *Pl. A. Plattner et A. St. Pfau*, loc. cit., et *Pl. A. Plattner et L. Lemay*, *Helv.* **23**, 897 (1940).

Ainsi, à défaut de la connaissance directe de la chaleur de combustion de l'azulène, on est conduit à procéder à une évaluation de cette dernière en défalquant, de la chaleur de combustion du gaïazulène, les valeurs relatives aux substitutions (2 méthyles et 1 isopropyle). Or on peut faire cette correction en se servant de la chaleur de combustion du cadalène, que nous avons déterminée, et de celle du naphthalène, qui est bien connue; la différence entre ces deux chaleurs caractérisera la part qui revient aux deux groupes méthyle et au groupe isopropyle dans la chaleur de combustion du gaïazulène. Retranchant la valeur ainsi trouvée de celle du gaïazulène, on parviendra à la valeur cherchée pour la chaleur de combustion de l'azulène. Naturellement, le résultat ainsi obtenu ne peut être tout à fait exact que si l'énergie mise en jeu dans la substitution est la même pour l'azulène et pour le naphthalène. Ceci constitue évidemment une incertitude; cependant, les données thermochimiques recueillies dans d'autres cas montrent bien que les substitutions d'un même groupement dans les différentes molécules provoquent à peu de chose près les mêmes différences dans les chaleurs de combustion. Ainsi, les accroissements de chaleur de combustion dûs à la substitution d'un méthyle dans les cycles pentanique, hexanique et heptanique, de même que dans les noyaux naphthalénique et benzénique<sup>1)</sup>, ne diffèrent que de quelques Calories, alors que la différence relative au passage du cadalène au gaïazulène est de près de 30 Cal.

La valeur, comptée en chaleur de combustion, relative aux deux groupes méthyle et au groupe isopropyle est donc donnée par la différence 763,7 Cal. entre les chaleurs de combustion du cadalène (1993,4) et du naphthalène (1229,7). Cette différence, retranchée de la chaleur de combustion du gaïazulène, conduit, pour la chaleur de combustion de l'azulène, à la valeur 1259,2 Cal. Elle se différencie évidemment de celle du naphthalène, 1229,7 Cal., par cette même différence, 29,5 Cal., trouvée expérimentalement par la comparaison entre le gaïazulène et le cadalène.

De cette grandeur, on déduira les chaleurs de formation F et F' de l'azulène; nous les transcrivons ci-après, à côté des valeurs relatives au naphthalène.

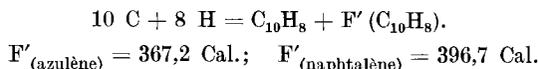
Chaleur de formation (F) à partir des atomes de carbone et de molécules d'hydrogène:



L'instabilité plus grande de l'azulène apparaît dans une endothermicité plus marquée.

<sup>1)</sup> Voir à ce sujet, les tables de constantes.

Chaleur de formation (F') à partir des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène:



Cette dernière comparaison permet de rapporter la différence de 29,5 Cal. à l'énergie d'ensemble de liaisons telle qu'elle est mesurée par la chaleur de formation à partir des atomes. Ainsi, lorsqu'on passe du noyau naphtalénique au noyau azulénique, cette énergie diminue de

$$\frac{29,5 \cdot 100}{396,7} = 7,8\%.$$

L'instabilité du noyau azulénique, plus grande que celle du noyau naphtalénique, est en accord avec les données que les chimistes organiciens ont retirées de l'examen des modèles de molécules. Selon ces données, les cycles en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> présentent une tension notable; cette tension est faible pour un cycle pentanique et inexistante pour les cycles supérieurs<sup>1</sup>).

Quant aux doubles liaisons, on peut penser que, si la présence de 5 d'entre elles ne fait pas apparaître une tension notable dans le noyau de la décaline, qui lui est sans tension, il n'en est pas de même pour un système azulénique. En effet, le cycle saturé (C<sub>5</sub>—C<sub>7</sub>) possédant déjà une légère tension dans le cycle pentanique, il est à présumer que la présence de 5 doubles liaisons doit accroître, dans une certaine mesure, cette tension. C'est à l'existence de ces tensions qu'il faudrait donc faire remonter l'origine de l'instabilité de l'édifice moléculaire de l'azulène et de ses dérivés par rapport à celle du naphtalène et de ses dérivés.

### Partie expérimentale et calculs.

1. *Préparation du gaiazulène.* — Le gaiazulène a été préparé par déshydrogénation d'une fraction d'essence d'eucalyptus globulus *Labill*<sup>2</sup>).

2. *Préparation du cadalène.* — Ce corps a été préparé à partir du cadinène préalablement soigneusement purifié<sup>3</sup>).

a) *Cadinène.* — Une importante fraction d'huile de cèdre est soigneusement fractionnée avec une colonne de *Widmer* (hauteur 40 cm.), la fraction passant à 127 à 136° C sous 12 mm. est retenue. Une solution éthérée du produit est traitée par de l'acide chlorhydrique gazeux et sec jusqu'à saturation à 0° C. Le dichlorhydrate formé est recristallisé dans de l'acide acétique; on obtient des aiguilles blanches de p. de f. 117° (corr.). Le produit est alors bouilli avec une solution alcoolique de sodium; le cadinène

<sup>1</sup>) *Ruzicka*, Helv. **9**, 230 (1926); *Ruzicka, Stoll et Schinz*, Helv. **9**, 249 (1926); *Ruzicka et Brugger*, Helv. **9**, 339 (1926); *Kandiah*, Soc, **1931**, p. 822 et 923; *Derx R.* **41**, 312 (1922).

<sup>2</sup>) La préparation complète est décrite par *A. St. Pfau et Pl. A. Plattner*, Helv. **19**, 858 (1936).

<sup>3</sup>) Pour cette préparation, voir *L. Ruzicka, J. Meyer et M. Mingazzini*, Helv. **5**, 315 (1922).

est récupéré, puis distillé sous 12 mm.; la fraction passant de 131—136° est conservée; son indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,5063^1$ ).

b) *Déshydrogénation du cadinène.* — 70 gr. de cadinène (fraction 131—136° sous 12 mm.) et 33,0 gr. de soufre pulvérisé sont chauffés pendant 6 heures et demie à 200 à 268°. De la masse visqueuse résultante, on obtient, par distillation, 43 gr. d'huile légèrement jaune, passant à 146—158° sous 12 mm. Cette huile est distillée trois fois sur du sodium; l'huile incolore obtenue est fractionnée avec une colonne de *Widmer*; on garde la partie passant à 152—158° sous 13 mm.

c) *Purification par le picrate.* — 25 gr. de cadalène (125 millimoles) sont versés dans une solution alcoolique saturée à chaud par 29,2 gr. d'acide picrique (125 millimoles). Par refroidissement, on obtient la plus grande partie du picrate; en concentrant les eaux-mères, on récupère encore une partie du produit; son point de fusion est 114—116° (corr.). Le picrate est ensuite chauffé au bain-marie avec un excès d'ammoniaque concentrée; on extrait l'huile à l'éther et distille deux fois sur du sodium. Point d'ébullition: 155 à 157° sous 12 mm. On obtient ainsi 13 gr. d'huile incolore, caractérisée par:

$$d_4^{20} = 0,9731; \quad n_D^{20} = 1,5572.$$

### *Détermination des chaleurs de combustion<sup>2)</sup>.*

Les élévations de température (mesurées à 0,001—0,002° près), dues à la combustion dans la bombe d'un poids donné de substance ont été corrigées, selon le procédé habituel de calcul, pour tenir compte des échanges de chaleur avec l'extérieur. La valeur en eau, 440 Cal. de la bombe et de ses accessoires a été mesurée préalablement en utilisant l'acide benzoïque comme étalon thermochimique. Le poids d'eau introduite dans le vase calorimétrique est 3000 gr. Le nombre de calories total dégagées a été corrigé de la chaleur développée par la combustion du fil de nickeline, servant d'amorce, et de la chaleur qui résulte de la formation de l'acide nitrique à partir de l'azote contenu dans l'oxygène comprimé (à 20 atm.) renfermé dans la bombe.

Nous avons procédé à deux mesures sur chacun des deux hydrocarbures; voici les résultats numériques essentiels extraits du journal de laboratoire:

*Gaïazulène.* —  $C_{15}H_{18}$ ; poids moléculaire = 198,13.

	1)	2)
Poids de la substance . .	0,8770 gr.	1,1247 gr.
Élévation de température corrigée . . . . .	2°, 610	3°, 340
Cal. dégagées par la combustion . . . . .	2,610 × 3,440 = 8978,4 cal.	3,340 × 3,440 = 11489,6 cal.
Correction pour fil de nickeline et form. de $HNO_3$	— 16,0	— 16,0
	<u>8962,4</u>	<u>11473,6</u>
Chaleur de comb. par gr. subst. . . . .	10219 cal.	10201 cal.
Chaleur de comb. par mol-gr. . . . .	2024,7 Cal.	2021,1 Cal.

<sup>1)</sup> *Semmler et Jonas*, B. **47**, 2072 (1914):  $n_D^{20} = 1,5065$ ; *Wallach*, A. **252**, 150 (1889):  $n_D^{20} = 1,5079$ .

<sup>2)</sup> Voir, pour la description de la méthode, les manuels de mesures physicochimiques et notamment les „*Physikalisch-chemische Übungen*“ de *W. A. Roth*, où les mesures calorimétriques sont exposées en détail.

Différence entre les deux valeurs, 3,7 Cal., d'où, pour la chaleur de combustion à volume constant, la valeur moyenne  $Q_v = 2022,9 \pm 1,8$  Cal.

*Cadalène.* —  $C_{15}H_{18}$ ; poids moléculaire 198,13.

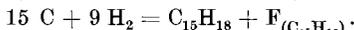
	1)	2)
Poids de la substance . . . . .	0,6598 gr.	0,5800 gr.
Élévation de température corrigée . . . . .	1°, 933	1°, 702
Cal. dégagées par la combustion . . . . .	$1,933 \times 3440 = 6649,12$ cal.	$1,702 \times 3440 = 5854,9$ cal.
Correction pour fil de nickeline et form. de $HNO_3$	$- 16,0$	$- 15,2$
	<u>6633,12</u>	<u>5839,7</u>
Chaleur de comb. par gr. subst. . . . .	10056 cal.	10069 cal.
Chaleur de comb. par mol-gr. . . . .	1992,4 Cal.	1994,4 Cal.

Différence entre les deux valeurs, 2 cal., d'où la chaleur de combustion, à volume constant, la valeur moyenne  $Q_v = 1993,4 \pm 1$  Cal.

La différence de 29,5 Cal. entre les moyennes des chaleurs de combustion du gaïazulène et du cadalène est donc de beaucoup supérieure aux erreurs de mesures.

*Calculs.*

Par l'application, selon la méthode usuelle, du principe de *Hess*, on déduit de ces chaleurs de combustion  $Q_v$  les chaleurs de formation  $F$  à partir des atomes C et des molécules  $H_2$ . Ces chaleurs de formation sont définies par l'équation thermochimique:

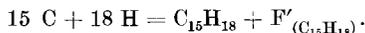


La relation tirée du principe de *Hess*:

$$Q_v = 15 F_{(CO_2)} + 9 (H_2O) - F_{(C_{15}H_{18})}$$

dans laquelle on a utilisé, pour  $F_{(CO_2)}$  la valeur 94,3 Cal. et pour  $F_{(H_2O)}$  la valeur 68,3 Cal., conduit aux chaleurs de formation  $F_{(gaïazulène)} = 5,9$  Cal. et  $F_{(cadalène)} = 35,4$  Cal.

La chaleur de formation  $F'$  à partir des atomes C et des atomes H, qui est une mesure d'ensemble de l'énergie de liaison, est définie par:



Elle se calcule<sup>1)</sup> à partir de  $F$  en appliquant toujours le principe de *Hess*, mais en faisant intervenir la chaleur de formation  $F'_{(H_2)}$  de la molécule d'hydrogène à partir des atomes<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir, pour ce calcul, *E. Briner*, loc. cit.

<sup>2)</sup> Pour  $F'_{(H_2)}$ , on a utilisé la valeur 102,6 Cal. Celle-ci se déduit du potentiel accélérateur que doit posséder l'électron pour dissocier la molécule en deux atomes à l'état normal; la valeur de ce potentiel ( $v$ ) représente en électrons-volts l'énergie de dissociation de la molécule. Pour passer à l'énergie de dissociation (exprimée en Cal.) de la molécule-gramme, le facteur à utiliser est 23,03; on a donc  $F' = 23,03 v$ . Pour  $H_2$ , on trouve, dans les tables,  $v = 4,455$  volts, valeur déduite des mesures spectroscopiques. Les chaleurs de formation obtenues par la voie spectroscopique concordent d'ailleurs avec les valeurs déterminées par d'autres méthodes.

$F_{(C_{15}H_{18})}$  se déduit alors de la relation:

$$F'_{(C_{15}H_{18})} = F_{(C_{15}H_{18})} + 9 F'_{(H_2)}$$

On obtient ainsi les valeurs:

$$F'_{(\text{gaïazulène})} = 929,3 \text{ Cal.}; \quad F'_{(\text{cadalène})} = 958,8 \text{ Cal.}$$

Pour passer du gaïazulène à l'azulène, on calcule la part qui, dans la chaleur de combustion, revient aux groupements substitués (2 méthyles et 1 isopropyle) en retranchant, de la chaleur de combustion trouvée pour la cadalène, celle du naphthalène (1229,7 Cal.). Soustrayant alors la différence 763,7 Cal. de la chaleur de combustion du gaïazulène, on obtient, pour la chaleur de combustion de l'azulène, la valeur 1259,2 Cal.

Des chaleurs de combustion de l'azulène et du naphthalène on déduit, comme il a été rappelé plus haut, les chaleurs de formation de ces deux corps à partir des atomes C et des molécules  $H_2$  (F) et à partir des atomes C et des atomes H (F'). On a trouvé les valeurs:

$$F_{(\text{azulène})} = -43,2 \text{ Cal.}; \quad F_{(\text{naphthalène})} = -13,7 \text{ Cal.}$$

$$F'_{(\text{azulène})} = 367,2 \text{ Cal.}; \quad F'_{(\text{naphthalène})} = 396,7 \text{ Cal.}$$

La différence de 29,5 Cal., rapportée à la chaleur de formation du naphthalène à partir des atomes, montre qu'en passant du noyau naphthalénique au noyau azulénique, l'énergie de liaison a diminué de 7,8 %.

#### RÉSUMÉ.

En vue de différencier l'énergie interne d'un système bicyclique azulénique (noyau cyclopentano-heptanique) de celle d'un système naphthalénique, on a préparé les deux isomères: gaïazulène (1,4-diméthyl-7-isopropyl-azulène) et cadalène (3,8-diméthyl-5-isopropyl-naphthalène) et déterminé les chaleurs de combustion de ces deux corps. On a trouvé respectivement, pour ces deux chaleurs de combustion, les valeurs

$$Q_v(\text{gaïazulène}) = 2022,9 \text{ Cal. et } Q_v(\text{cadalène}) = 1993,4 \text{ Cal.}$$

La différence de 29,5 Cal. est de beaucoup supérieure aux erreurs d'expérience.

De ces valeurs, on a déduit, par le calcul, les chaleurs de formation (F) à partir des atomes C et des molécules  $H_2$  et à partir des atomes C et des atomes H (F') du gaïazulène et du cadalène, puis de l'azulène et du naphthalène. Pour ces deux dernières valeurs, on a trouvé:

$$F'_{(\text{azulène})} = 367,2 \text{ Cal.}; \quad F'_{(\text{naphthalène})} = 396,7 \text{ Cal.}$$

De la comparaison de ces valeurs, on déduit qu'en passant du noyau naphthalénique au noyau azulénique, l'énergie de liaison a diminué de près de 8 %.

L'instabilité plus grande du noyau azulénique par rapport au noyau naphthalénique est en accord avec l'examen des modèles de molécules, selon lesquels les tensions qui s'exercent dans le noyau azulénique sont plus fortes que dans le noyau naphthalénique.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et  
d'Electrochimie de l'Université de Genève.  
Août 1940.

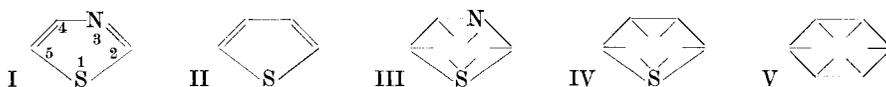
#### 144. Strukturchemische Untersuchungen II.

#### Über die Struktur der Thiazolverbindungen und zur Kenntnis der Fe<sup>++</sup>-spezifischen Gruppe

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

(12. IX. 40.)

Wie wir in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> bereits ausführten, lassen die üblichen Strukturformeln für Thiazol und Thiophen nicht die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur Reihe der „aromatischen“ Ringsysteme erkennen. Die mit der Formel I bzw. II gegebene Verteilung der Valenzen hebt die nach der Vorstellung von *Kekulé* für die aromatischen Ringe charakteristische und z. B. im Pyridin mögliche Oscillation der Bindungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen auf. *Bamberger*<sup>2)</sup> hatte seinerzeit versucht, durch eine hexazentrische Formel diesen Zusammenhang zwischen den „aromatischen“ Fünfringen (III, IV) und Benzol (V) zum Ausdruck zu bringen.



Die neueren Vorstellungen über das Wesen der aromatischen Struktur haben diese *Bamberger*'schen Formeln verdeutlicht. Man muss danach annehmen, dass die mit der klassischen Formelbildern zu beschreibenden Strukturen nur Grenzformen darstellen und dass z. B. die Formeln von *Kekulé*, *Dewar*, *Ladenburg* und *Claus* an dem mesomeren Zustand des Benzols nur als Grenzformen beteiligt sind<sup>3)</sup>.

Auf das Thiazol bzw. Thiophen übertragen, führt dies zur Annahme einer Mesomerie<sup>4)</sup>, die durch die wichtigsten Grenzformen<sup>5)</sup>:

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer, H. M. Weber, *Helv.* **21**, 863 (1938); H. Erlenmeyer, H. M. Weber und P. Wiessner, *Helv.* **21**, 1017 (1938). <sup>2)</sup> B. **24**, 1758 (1891).

<sup>3)</sup> Siehe B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“ 1938; L. Pauling: „The nature of the chemical bond“ 1939.

<sup>4)</sup> Elektronenformeln sind durch stärkeren Druck kenntlich gemacht.

<sup>5)</sup> Unter Weglassung z. B. der polaren Grenzformen.