

## 96. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe.

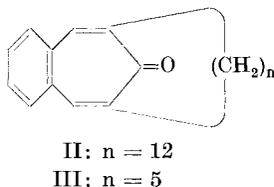
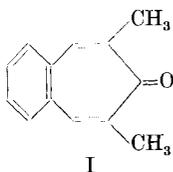
### IV<sup>1)</sup>. Die Bildungsenthalpien des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropions, des 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropions und des 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropions

von R. W. Schmid<sup>2)</sup>, Else Kloster-Jensen<sup>2)</sup>, E. Kováts und E. Heilbronner.

(9. III. 56.)

#### A. Bildungsenthalpien.

Die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0_{298,16}$  aus den Elementen im Standardzustand der dampfförmigen Verbindungen 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropion (I), 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropion (II) und 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropion (III), wurden aus den molaren Standard-Verbrennungsenthalpien  $\Delta H_c^0_{298,16}$  berechnet.



Diese wurden nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode bestimmt und beziehen sich auf die isotherme Verbrennung bei 298,16° K und bei 1 atm Druck. Die Werte der Grösse  $\Delta H_c^0_{298,16}$  für die Verbindungen I, II und III, die nötigen Korrekturterme und die daraus berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0_{298,16}$  (s bzw. g) finden sich in der Tab. I vereinigt. Die für  $\Delta H_c^0_{298,16}$  angegebenen Fehler beziehen sich auf eine Sicherheitsschwelle von 95%.

Schmelzenthalpien  $\Delta H_{sm}$  und Verdampfungsenthalpien  $\Delta H_{sd}$  wurden aus den Schmelztemperaturen und den Siedetemperaturen abgeschätzt und sind deshalb unter Umständen mit beträchtlichen Fehlern behaftet, die aber für die nachstehende Diskussion nicht ins Gewicht fallen. Für die Schätzung von  $\Delta H_{sm}$  wurde eine für alle drei Verbindungen konstante Schmelzentropie  $\Delta S_{sm}$  von 10 Entropie-Einheiten bei der Schmelztemperatur angenommen. Die Berechnung der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{sd}$  des Überganges Flüssigkeit  $\rightarrow$  Gas wurde mittels der Sdp. und einer für alle drei Verbindungen gleichen

<sup>1)</sup> Teil III: Else Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser & E. Heilbronner, *Helv.* **39**, 786 (1956).

<sup>2)</sup> Auszug aus den Dissertationen R. W. Schmid, ETH., Zürich 1955; Else Kloster-Jensen, ETH., Zürich 1956.

rechnet. Da von den Verbindungen II und III sich die Sdp. nicht *Trouton'schen* Konstante von  $\Delta S_{\text{Sdp.}} = 21$  Entropie-Einheiten experimentell bestimmen liessen, wurden sie nach der Methode von *Klages*<sup>3)</sup> aus dem Sdp. der Verbindung I extrapoliert.

Verbindung:	I: Smp. 85°	Sdp. 285° ± 15 <sup>4)</sup>
	II: 129°	450° <sup>3)</sup>
	III: 66°	345° <sup>3)</sup>

Zur Berechnung der Bildungsenthalpien  $\Delta H_{298,16}^0$  wurden für Kohlendioxyd und Wasser die folgenden Bildungsenthalpien verwendet:

$$\Delta H_{298,16}^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -94,052 \text{ kcal/Mol}^5)$$

$$\Delta H_{298,16}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -68,318 \text{ kcal/Mol}^5)$$

Tabelle I<sup>6)</sup>.

Verbindung	$\Delta H_{298,16}^0$ kcal/Mol	$\Delta H_{\text{Sm.}}$ kcal/ Mol	$\Delta H_{\text{Sd.}}$ kcal/ Mol	$\Delta H_{298,16}^0$ (s) kcal/Mol	$\Delta H_{298,16}^0$ (g) <sup>7)</sup> kcal/Mol
2,7-Dimethyl-4,5-benzotropen (I)	<b>-1615,2 ± 0,9</b>	3,6	11,7	<b>-17,4 ± 0,9</b>	- 2,1
2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropen (II)	<b>-3127,6 ± 2,7</b>	4,0	15,2 <sup>8)</sup>	<b>-60,4 ± 2,7</b>	- 41,2
2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropen (III)	<b>-2065,7 ± 1,5</b>	3,4	13,0 <sup>8)</sup>	<b>+14,4 ± 1,5</b>	+ 30,8

### B. Delokalisierungsenergien.

Die Bildungsenthalpien  $\Delta H_{298,16}^0$  (g) der hypothetischen, resonanzfreien Systeme I, II und III wurden nach dem Verfahren von *K. S. Pitzer*<sup>9)</sup> unter Verwendung der folgenden Parameter berechnet:

Bindungsenergien bei 0° K: C—H 98,2 kcal/Mol; C—C 80,5 kcal/Mol; C=O 173 kcal/Mol; C=C 145 kcal/Mol.

Enthalpien ( $H_{298,16}^0 - E_0^0$ ): H<sub>2</sub>(g) 2,02 kcal/Mol; O<sub>2</sub>(g) 2,07 kcal/Mol; C(Graphit) 0,25 kcal/Mol.

Dissoziationsenergien bei 0° K: ½ H<sub>2</sub>(g) → H(g) 51,6 kcal/Mol; ½ O<sub>2</sub>(g) → O(g) 58,6 kcal/Mol; C(Graphit) → C(g) 170,4 kcal/Mol.

<sup>3)</sup> *F. Klages*, Ber. deutsch. chem. Ges. **76**, 788 (1943).

<sup>4)</sup> Bestimmt nach *Emich*, s. z. B. *A. Meyer*, Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen, S. 10, Wien 1938.

<sup>5)</sup> Nat. Bur. Standards, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Series III.

<sup>6)</sup>  $\Delta H_{298,16}^0$ : Bildungsenthalpie aus den Elementen im Standardzustand bei 1 atm Druck und 25° C;  $\Delta H_{298,16}^0$ : Enthalpieänderung der isotherm, isobaren Verbrennung bei 1 atm Druck und bei 25° C;  $\Delta H_{\text{Sm.}}$ : Enthalpieänderung beim Übergang (s) → (l) (bei 25° C);  $\Delta H_{\text{Sd.}}$ : Enthalpieänderung beim Übergang (l) → (g) (beim Sdp.); (s): Feste Phase; (l): Flüssige Phase; (g): Gasförmige Phase.

<sup>7)</sup> Der Fehler in den Bildungsenthalpien  $\Delta H_{298,16}^0$  (g) beträgt schätzungsweise ± 3 kcal/Mol, bedingt vor allem durch die Unsicherheit von  $\Delta H_{\text{Sm.}}$  und  $\Delta H_{\text{Sd.}}$ .

<sup>8)</sup> Sdp. aus dem Sdp. von I extrapoliert.

<sup>9)</sup> *K. S. Pitzer*, Quantum Chemistry, New York 1953, Seite 169ff.

Für die Enthalpien ( $H_{298,16}^0 - E_0^0$ ) der Verbindungen I(g), II(g) und III(g) wurden pro translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrad je  $\frac{1}{2} R \cdot 298,16$  cal berechnet, während der Beitrag der vibratorischen Freiheitsgrade nach dem Verfahren von *C. J. Dobratz*<sup>10)</sup> abgeschätzt werden konnte. Dabei wurden die folgenden Schwingungszahlen in Rechnung gesetzt: <sup>11)</sup> C—C,  $\tilde{\nu}$  989  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\delta}$  390  $\text{cm}^{-1}$ ; C=C(aromatisch),  $\tilde{\nu}$  1618  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\delta}$  844  $\text{cm}^{-1}$ ; C=O,  $\tilde{\nu}$  1580  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\delta}$  390  $\text{cm}^{-1}$ ; C—H  $\tilde{\nu}$  3000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\delta}$  1247  $\text{cm}^{-1}$  (C aliphatisch),  $\tilde{\delta}$  1318  $\text{cm}^{-1}$  (C aromatisch).

Die so erhaltenen Bildungsenthalpien  $\Delta H_{298,16}^0$  (g) der hypothetischen, resonanzfreien Verbindungen I (g), II (g) und III (g) sind zusammen mit den experimentell bestimmten Bildungsenthalpien der Tab. I in der folgenden Tab. II vereinigt.

Tabelle II.

Verbindung	Experimentell: $\Delta H_{298,16}^0$ (g) in kcal/Mol	Resonanzfreies Modell: $\Delta H_{298,16}^0$ (g) in kcal/Mol	DE in kcal/Mol
2,7-Dimethyl-4,5-benzotropion (I)	– 2,1	+ 80,6	<b>82,7</b>
2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropion (II)	– 41,2	+ 43,4	<b>84,6</b>
2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropion (III)	– 30,8	+ 79,5	<b>48,7</b>

In der letzten Kolonne sind die sich aus den experimentell bestimmten und theoretisch ermittelten Bildungsenthalpien ergebenden Delokalisierungsenergien (DE) angegeben, deren Fehler etwa  $\pm 3$  kcal/Mol betragen dürfte. Da Delokalisierungsenergien als definierte Grössen wertmässig stark von der Definition des hypothetischen Referenzzustandes und des Berechnungsverfahrens abhängen, das man ihnen zugrunde legt, können die DE's der Tab. II höchstens untereinander und nur bedingt mit Delokalisierungsenergien anderer Verbindungen verglichen werden.

Es ergibt sich dabei, dass I und II praktisch die gleiche DE von ca. 83 kcal/Mol aufweisen, die dem im wesentlichen ungestörten, koplanaren  $\pi$ -Elektronensystem des 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropions zuzuordnen ist. Der starke Abfall der DE von III relativ zu I und II ist der durch die Polymethylenkette verursachten Verbiegung und der dadurch bedingten sterischen Hinderung der Konjugation (vgl. Formeln VIII (4) a, b des Teiles III<sup>1)</sup>) zuzuschreiben<sup>12)</sup>. Der Restbetrag

<sup>10)</sup> *C. J. Dobratz*, Ind. Eng. Chemistry **33**, 759 (1941).

<sup>11)</sup> *O. A. Hougen & K. M. Watson*, Chemical Process Principles, New York 1947, Seite 799.

<sup>12)</sup> Der Einfluss der konstellativen Wechselwirkungen in der Pentamethylenkette lässt sich nur schwer abschätzen, doch lässt sich anhand der theoretisch zu erwartenden Funktion der Abhängigkeit der DE von den Verbiegungswinkeln des 4,5-Benzotropion-Systems zeigen, dass dieser Einfluss die obigen Schlussfolgerungen nicht beeinflusst.

von 49 kcal/Mol entspricht grössenordnungsmässig der DE des Benzolkerns (42 kcal/Mol).

Ein Vergleich der DE von I und II mit den MO-theoretischen berechenbaren Grössen soll in einer späteren Arbeit vorgenommen werden.

### Experimenteller Teil.

Substanzen<sup>13)</sup>. Die untersuchten Verbindungen wurden nach der im Teil III<sup>1)</sup> beschriebenen Methode hergestellt, durch mehrfache Umkristallisation und Sublimation gereinigt und in Pillen von 0,5 bis 0,7 g Gewicht gepresst.

I: 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon. Smp. 84—85<sup>0</sup> 2)

$C_{13}H_{12}O$  Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 84,73 H 6,68%

II: 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropon. Smp. 66<sup>0</sup>

$C_{23}H_{30}O$  Ber. C 85,66 H 9,38% Gef. C 85,64 H 9,30%

III: 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon. Smp. 128,5<sup>0</sup>

$C_{16}H_{16}O$  Ber. C 85,68 H 7,19% Gef. C 85,67 H 7,27%

IV: Benzoesäure. Die als Standard verwendete Benzoesäure wurde in tablettierter Form (1 g-Pillen) von der Firma *Parr Instrument Company* (Moline, Ill., USA.) bezogen.

Kalorimeter. Die Bestimmung der Verbrennungswärmen wurde in einem modifizierten „plain jacket oxygen bomb calorimeter“ (Series 1300) der Firma *Parr Instrument Company* (Moline, Ill., USA.) ausgeführt. Die an diesem Instrument angebrachten Abänderungen, die Eichung desselben sowie die detaillierte Angabe der Messmethodik sind an anderer Stelle veröffentlicht worden<sup>14)</sup>. Die Messfehler für Einzelmessungen betragen bei der 95% Sicherheitsschwelle  $\pm 7,9$  cal für Benzoesäure, d. h.  $\pm 0,13\%$  des Gesamtwertes.

Versuchsplanung. 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon I, 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropon II und 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon III wurden zusammen mit Benzoesäure IV als Standard an 4 Tagen, entsprechend dem folgenden Schema verbrannt.

	j	1	2	3	4	5	6	Stellung im Tag
Tag	i							
1		IV	I	II	III	IV	I	
2		I	IV	III	II	I	II	
3		II	III	I	IV	II	III	
4		III	II	IV	I	III	IV	

Ausführung der Versuche. Über die Messergebnisse orientiert die Tab. III, die in ihrer Anordnung dem Schema der Versuchsplanung entspricht. Zu den einzelnen Daten sind die folgenden Bemerkungen zu berücksichtigen:

a) *Einwaage*: Alle Einwaagen (G) wurden auf Vakuum korrigiert.

b) *Verbrennungen*: Alle Verbrennungen wurden unter Berücksichtigung der üblichen standardisierten Bombenbedingungen<sup>16)</sup> ausgeführt. Die Temperatur ( $T_M$ ) des thermostatisierbaren Kalorimetermantels wurde jeweils so gewählt, dass sie  $T_A + 0,6 \cdot \Delta T$  bis auf 0,05<sup>0</sup> entsprach, wobei  $T_A$  die Temperatur des Kalorimeters im Zeitpunkt der Zündung und  $\Delta T$  die zu erwartende Exkursion bedeuten.

c) *Bestimmung der Exkursion  $\Delta T$* . Die Exkursion  $\Delta T$  wurde nach zwei verschiedenen Verfahren (entsprechend den in Tab. III angegebenen Grössen  $\Delta T_D$  und  $\Delta T_f$ ) bestimmt.

<sup>13)</sup> Alle Smp. sind korrigiert.

<sup>14)</sup> E. Kováts, E. Heilbronner & Hs. H. Günthard, *Helv.* **38**, 1904 (1955).

<sup>16)</sup> E. W. Washburn, *Nat. Bur. Standards, J. of Research* **10**, 525 (1933).

**Tabelle III.**  
Resultate der Versuche (i, j).

i \ j		1	2	3	4	5	6
1	g	1,10303	0,69582	0,61672	0,66999	1,01775	0,70398
	° C	2,888	2,524	2,478	2,525	2,666	2,556
	° C	2,885	2,526	2,475	2,525	2,665	2,557
	cal.	29,6	25,8	28,1	33,0	27,3	28,7
	cal. g <sup>-1</sup>	6314,0	8747,7	9685,3	9077,7	6317,1	8752,2
	cal. g <sup>-1</sup>	6306,8	8754,0	9673,6	9073,6	6315,6	8754,4
2	g	0,69843	0,96091	0,69226	0,61983	0,69094	0,67592
	° C	2,535	2,517	2,609	2,493	2,512	2,718
	° C	2,536	2,518	2,610	2,492	2,512	2,714
	cal.	26,9	25,9	28,6	27,0	30,5	29,4
	cal. g <sup>-1</sup>	8751,6	6316,7	9086,0	9697,0	8760,7	9695,1
	cal. g <sup>-1</sup>	8754,3	6318,4	9089,8	9693,0	8760,0	9681,0
3	g	0,66914	0,69436	0,69867	0,94309	0,61275	0,69970
	° C	2,683	2,619	2,534	2,469	2,459	2,638
	° C	2,682	2,621	2,533	2,463	2,461	2,639
	cal.	23,2	26,4	20,9	19,7	22,9	26,5
	cal. g <sup>-1</sup>	9675,9	9096,6	8753,6	6319,4	9681,4	9092,8
	cal. g <sup>-1</sup>	9673,3	9104,9	8749,2	6320,1	9688,9	9095,5
4	g	0,70064	0,61731	0,93807	0,58857	0,69544	0,99813
	° C	2,643	2,477	2,456	2,140	2,625	2,613
	° C	2,642	2,479	2,456	2,144	2,623	2,616
	cal.	26,8	2,65	24,0	27,6	27,1	29,6
	cal. g <sup>-1</sup>	9097,4	9674,7	6315,0	8758,7	9102,3	6310,4
	cal. g <sup>-1</sup>	9094,0	9684,1	6316,1	8775,5	9095,7	7317,6

Die Anordnung der Messresultate in den einzelnen Feldern der Tab. III ist von oben nach unten die folgende:

- G: Einwaage in g.  
 $\Delta T_D$ : Exkursion, berechnet nach *Dickinson*, in ° C.  
 $\Delta T_J$ : Exkursion, berechnet nach einem Integrationsverfahren, in ° C.  
 $Q_I$ : Korrekturen erster Art, in cal.  
 $-\Delta U_B^D$ : Verbrennungswärme, berechnet aus  $\Delta T_D$  in cal g<sup>-1</sup>.  
 $-\Delta U_B^J$ : Verbrennungswärme, berechnet aus  $\Delta T_J$  in cal g<sup>-1</sup>.  
 (Für weitere Einzelheiten, vergleiche Text.)

1. Bestimmung nach dem Verfahren von *Dickinson*<sup>17)</sup>. Bedeutet  $T_A$  die zur Zeit  $t_A$  der Zündung, und  $T_E$  die im Endpunkt  $t_E$  der Hauptperiode gemessene Temperatur des Kalorimeters, so lässt sich jene, auf die Zeit  $t_M$  (siehe weiter unten) extrapolierte Exkursion  $\Delta T_D$  berechnen, die mittels der aus der Vorperiode berechenbaren Konstanten für den Wärmeübergang zwischen Kalorimeter und Mantel korrigiert ist. Dabei ist es üblich,  $T_E$  und

<sup>17)</sup> *H. C. Dickinson*, Bull. Nat. Bur. Standards **11**, 189 (1914). Vgl. Parr Manual No. 120, *Parr Instrument Company*, Moline, Ill. USA. (1948).

$t_E$  als Temperatur und Zeitpunkt der maximalen Thermometerablesung zu definieren<sup>18)</sup>. Dieses Verfahren liefert nur dann gut reproduzierbare Werte, wenn die Manteltemperatur  $T_M$  auf  $T_M = T_A + 0,6 (T_E - T_A)$  eingestellt wird. Diese Temperatur  $T_M$  definiert auch jenen Moment  $t_M$ , in dem die Temperatur des Kalorimeters mit  $T_M$  identisch wird.

2. Bestimmung nach einem Integrationsverfahren<sup>19)</sup>.  $T_A$  wurde durch Extrapolation der Temperaturen der Vorperiode auf den Zeitpunkt  $t_A$  der Zündung bestimmt und  $t_E$  als jener Punkt definiert, von dem ab keine signifikante Abweichung von einem linearen Zusammenhang zwischen der Temperatur des Kalorimeters und der Zeit beobachtet werden konnte. Zwischen diesen beiden Zeitpunkten  $t_A$  und  $t_E$  wurde aus der durch Temperaturmessungen in Intervallen von 15 Sek. definierten Kurve der Hauptperiode und aus den Wärmeübergangszahlen  $r_A$  und  $r_E$  der Vor- und Nachperiode die Exkursion  $\Delta T_J$  berechnet.

Sowohl an  $\Delta T_D$  als auch an  $\Delta T_J$  wurden die Eichkorrekturen und die Fadenkorrektur des *Beckmann*-Thermometers angebracht.

Der Wasserwert des Kalorimeters ergab sich, in guter Übereinstimmung mit einer vorangehenden Eichung, aus der als Kontrolle mitverbrannten Benzoesäure zu  $2421,8 \pm 0,8$  cal/Grad (95% Sicherheitsschwelle), wobei für Benzoesäure die Verbrennungswärme von  $6317,8 \pm 0,6$  cal/g entsprechend  $26429,4 \pm 2,6$  int. Joule/g<sup>20)</sup> angenommen wurde und die Exkursion der Definition  $\Delta T_J$  entspricht.

d) *Korrekturen erster Art*. Die in Tab. III angegebenen Werte für  $Q_I$  (in cal) umfassen die Korrekturen für den verbrannten Anteil des Zünddrahtes und die Wärmetönung der sich bildenden Stickoxyde, wobei angenommen wurde, dass einzig die durch elektrometrische Titration leicht erfassbare Salpetersäure entsteht<sup>21)</sup>.

e) *Verbrennungswärmen*  $\Delta U_B$ . Die Verbrennungswärmen  $\Delta U_B$  entsprechen der von *Washburn*<sup>16)</sup> gegebenen Definition, wobei der obere Index in  $\Delta U_B^D$  und  $\Delta U_B^J$  darauf hinweisen soll, dass sich diese Werte auf die Exkursionen  $\Delta T_D$  bzw.  $\Delta T_J$  stützen. Die in Tab. III angegebenen Werte sind mit den folgenden Fehlern behaftet (95% Sicherheitsschwelle):

$\Delta U_B^D$ : Verbindung	I	$\pm 5,1$ cal	$\Delta U_B^J$ : Verbindung	I <sup>23)</sup>	$\pm 4,7$ cal
„	II	$\pm 9,9$ cal	„	II	$\pm 8,4$ cal
„	III	$\pm 7,6$ cal	„	III	$\pm 6,8$ cal
„	IV <sup>22)</sup>	$\pm 6,6$ cal	„	IV <sup>22)</sup>	$\pm 3,6$ cal

Berechnung der Verbrennungsenergie  $\Delta U_{298,16}^0$  und der Verbrennungsenthalpie  $\Delta H_{298,16}^0$ . Aus den gemessenen  $\Delta U_B$ -Werten wurden nach den üblichen Verfahren die Verbrennungsenergie  $\Delta U_{298,16}^0$  und die Verbrennungsenthalpie  $\Delta H_{298,16}^0$  bei Standardbedingungen berechnet. Die *Washburn*-Korrekturen wurden angebracht, wobei sich die folgenden Werte ergaben: Verbindung I: 1,0 kcal/Mol. Verbindung II: 1,5 kcal/Mol und Verbindung III 1,2 kcal/Mol. Die so erhaltenen Grössen sind in Tab. IV zusammengestellt:

<sup>18)</sup> Bleibt  $T_E$  innerhalb der Ablesegenauigkeit über mehrere Minuten erhalten, dann wird  $t_E$  als der Beginn dieser Periode definiert.

<sup>19)</sup> *W. Jaeger & H. v. Steinwehr*, Verh. physikal. Ges. **5**, 50 (1903); Ann. Physik **21**, 23 (1906); Z. physikal. Chem. **53**, 153 (1905). Vgl. *Ostwald-Luther*, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Leipzig 1931.

<sup>20)</sup> *R. S. Jessup*, Nat. Bur. Standards, J. of Research **29**, 247 (1942).

<sup>21)</sup> Die *Joule*'sche Wärme der Zündung, die Rührwärme und analoge Korrekturen wurden im Wasserwert berücksichtigt. Dieses Verfahren rechtfertigt sich, wenn die Exkursionen durch Variation der Einwaage von gleicher Grössenordnung sind.

<sup>22)</sup> Ohne den Messwert (1,1).

<sup>23)</sup> Ohne den Messwert (4,4).

Tabelle IV.

Verbindung	Alle Werte in kcal/Mol		
	$\Delta U_B$	$\Delta U_{C_{298,16}}^0$	$\Delta H_{C_{298,16}}^0$
I $C_{13}H_{12}O$	$-1612,8 \pm 0,9$	$-1613,8 \pm 0,9$	$-1615,2 \pm 0,9$
III $C_{16}H_{16}O$	$-2062,6 \pm 1,5$	$-2063,8 \pm 1,5$	$-2065,7 \pm 1,5$
II $C_{23}H_{30}O$	$-3122,3 \pm 2,7$	$-3123,8 \pm 2,7$	$-3127,6 \pm 2,7$

(Fehler 95% Sicherheit).

*E. H.* dankt der *Rockefeller Foundation* in New York, *E. K.* der Firma *Hoffmann-La Roche & Cie. A.G.* in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, *E. K.-J.* dem *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd* in Oslo für die Gewährung eines Auslands-Stipendiums. Herrn Prof. Dr. *Hs. H. Günthard* sei für die Erlaubnis zur Benützung des Verbrennungskalorimeters unser bester Dank ausgesprochen.

## SUMMARY.

The enthalpies of formation of 2,7-dimethyl-4,5-benzotropone (I), 2,7-pentamethylene-4,5-benzotropone (III) and 2,7-dodecymethylene-4,5-benzotropone (II) have been determined by combustion calorimetric methods. The loss of 36 kcal/moles in delocalisation energy for III relative to I and II is due to the steric inhibition of coplanarity of the 4,5-benzo-tropone-system in III.

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

## 97. Études sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs

### II. Contribution à l'étude des semi-conducteurs<sup>1)</sup>

par Jean Decrue.

(21 I 56)

#### § 1. Introduction.

On sait que la conductibilité électrique des corps solides est due au transport d'ions et d'électrons sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Dans le premier cas on parlera de conductibilité ionique, dans le second de conductibilité électronique. Cette dernière peut, en principe, exister dans tout corps solide, quelle que soit la nature des forces liant ses constituants.

Isolants, semi-conducteurs et métaux sont généralement caractérisés par l'ordre de grandeur de leur conductibilité électrique spéci-

<sup>1)</sup> Mémoire I: *J. Decrue & B. P. Susz*, *Helv.* **39**, 619 (1956).