

Läge die Verbindung in der Form IVb vor, so würde der Einfluss der benachbarten Azogruppe eine Verschiebung des Signals nach ca. 8,00 ppm verursachen [4].

Im Gegensatz zu IV liegt 1,3-Diphenyl-5-*p*-methoxyphenyl-formazan (VI) vorwiegend in der Form VIb vor. Die beobachtete ^{15}N -H Aufspaltung ist mit jener an ^{15}N -markierten Aminen und verwandten Verbindungen vergleichbar. Trotzdem gibt die kleine Abweichung von ca. 3,5 Hz vom erwarteten Wert der Kopplungskonstanten (90 Hz) Hinweise auf die Anwesenheit von etwa 4% der Form VIa. Das Übergewicht von VIb (in CDCl_3) wird durch die Lage des *o,o'*-Protonendubletts der *p*-Methoxyphenylgruppe bei 7,90 ppm bestätigt. Die benachbarte Azogruppe übt auf diese Protonen einen starken Verschiebungseffekt aus [4].

Die Beobachtungen stimmen mit den für diese Verbindungen zutreffenden Erwartungen überein. Da das sp^2 -hybridisierte Stickstoffatom elektronegativer ist als das sp^3 -hybridisierte, stabilisiert ein relativ starker Elektronendonator in einem der beiden Phenylringe die benachbarte Azogruppe, während ein Elektronenakzeptor-Substituent diesem Einfluss entgegenwirkt.

Experimentelles. – Die Darstellung der Formazane erfolgte nach NINEHAM *et al.* [5] unter Verwendung von Anilin- ^{15}N (95,66% ^{15}N) der Firma MERCK SHARP & DOHME OF CANADA LTD. Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN A 60-Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Für das Spektrum der Verbindung IV wurde ein CAT-HA 100 VARIAN-Gerät verwendet. Wir danken der Firma VARIAN ASSOCIATES, Zürich, für die Aufnahme dieses Spektrums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. W. NINEHAM, Chem. Rev. *55*, 355 (1955), daselbst frühere Literatur; D. JERCHEL & W. WOTICKY, Liebigs Ann. Chem. *605*, 191 (1957); C. SCHIELE, Chimia *21*, 413 (1967), daselbst frühere Literatur.
 [2] G. V. D. TIERS, S. PLOVAN & S. SEARLES JR., J. org. Chemistry *25*, 285 (1960).
 [2a] L. MESTER, A. STEPHEN & J. TARELLO, Tetrahedron Letters *1968*, 4119.
 [3] B. SUNNERS, L. H. PIETTE & W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chemistry *38*, 681 (1960); G. BINSCH, J. B. LAMBERTI, B. W. ROBERTS & J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5564 (1964); A. K. BOSE & I. KUGAJEVSKY, *ibid.* *88*, 2325 (1966).
 [4] B. L. KAUL, A. V. RAMA RAO, P. M. NAIR & K. VENKATARAMAN, Tetrahedron Letters *1966*, 3897.
 [5] J. N. ASHLEY, B. M. DAVIS, A. W. NINEHAM & R. SLACK, J. chem. Soc. *1953*, 3881.

162. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires. Volume et énergie interne de formation des solutions de l'hexadécane dans les isomères de l'hexane

par J. G. Fernández-García, M. Guillemin et Ch. G. Boissonnas
 Laboratoire de Chimie-Physique, Institut de Chimie l'Université, Neuchâtel

(25 VI 68)

Summary. The volumes of mixing of hexadecane and each of the isomers of hexane have been measured for the equimolar mixtures at 20°C. The results have been used together with previously measured values of ΔH to obtain ΔU_v .

A very good correlation is found between the energy of mixing and the properties of the pure alkanes.

Nous avons mesuré précédemment [1] les chaleurs de formation, à partir des composants purs, des mélanges binaires de l'hexadécane avec les quatre isomères de l'hexane, ceci à 10°, 20° et 30°. Nous avons alors constaté que l'absorption de chaleur croît avec le nombre de groupes CH₃ de l'isomère. Ceci est aussi valable si l'hexadécane est remplacé par le dodécane. De plus, elle diminue lorsqu'on élève la température, suivant la relation :

$$\partial \Delta H / \partial (1/T) = \text{constante}.$$

Nous complétons ici ce travail par des mesures du volume de formation de ces mêmes mélanges à 20° et pour la composition équimoléculaire. De ces mesures nous tirons les valeurs des énergies internes, ce qui nous permet de constater plusieurs régularités.

Les discussions théoriques concernant les énergies de mélange se rapportent aux énergies internes ΔU . Celles-ci peuvent être déduites de la valeur expérimentale de l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

MACGLASHAN a montré [2] que $\Delta(PV)$ peut être évalué à partir de ΔV et des valeurs de $(\partial P / \partial T)_V$ de chacun des composants :

$$\Delta U = \Delta H - T \Delta V (x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2), \quad (1)$$

$$\text{où } \gamma = (\partial P / \partial T)_V = - (\partial V / \partial T)_P / (\partial V / \partial P)_T = - \alpha / K.$$

Pour les systèmes que nous avons étudiés, le mélange est accompagné d'une diminution de volume de l'ordre de 0,2 à 0,4 % pour des mélanges équimoléculaires. Ceci a pour effet, comme nous le verrons plus loin, que $\Delta(PV)$ est parfois égal ou même supérieur à ΔH . Une mesure des contractions est donc indispensable.

Le système hexadécane-hexane ayant déjà été étudié [3] [4], nos mesures se rapportent aux solutions de l'hexadécane dans les quatre isomères de l'hexane, soit le méthyl-2-pentane, le méthyl-3-pentane, le diméthyl-2,2-butane et le diméthyl-2,3-butane à 20°.

L'appareil ainsi que la méthode de mesure ont déjà été décrits en détail [3].

En résumé, le dilatomètre comprend un corps central rempli de mercure et deux branches latérales dans la partie supérieure desquelles sont introduits les liquides à mélanger. Un bouchon rodé porte un tube capillaire sur lequel on peut mesurer le déplacement du niveau du mercure accompagnant le mélange. Le dilatomètre est placé dans une enceinte étanche et l'ensemble immergé dans un thermostat à eau qui maintient la température à 20° ± 0,02°. Après un délai de 8 h pour assurer l'équilibre thermique, le mélange est effectué par renversement du dilatomètre. De la différence des positions du mercure dans le tube capillaire on déduit le volume de formation d'une mole de solution à partir des composants purs.

La pureté des substances utilisées était comprise entre 99,0 et 99,9%. Entre ces limites elle ne modifie pas les résultats. Cependant le mode de dégazéification a une légère influence sur les résultats. Dans le tableau 1 les valeurs de ΔV munies d'un astérisque correspondent à des substances dégazéifiées à la température de l'azote liquide; les autres, à des échantillons chauffés à reflux. Pour ces derniers les contractions sont légèrement plus faibles. On calcule que l'écart sur ΔV ne dépasse pas 2%, cet écart étant dû à la difficulté de dégazéification. En effet, l'écart sur les masses des composants est inférieur à 0,05%. De même, l'écart sur les différences de niveaux du

mercure n'atteint pas 0,5%. Les écarts de température sont négligeables, ainsi que ceux qui pourraient être dus à un manque d'homogénéité du mélange.

Tableau 1. *Volumes de mélange, à 20°, des systèmes formés par l'hexadécane et les isomères de l'hexane (ml/mole)*

C ₁₆ -méthyl-2		C ₁₆ -méthyl-3		C ₁₆ -diméthyl-2, 3		C ₁₆ -diméthyl-2, 2	
X _{hexadéc.}	-ΔV ml/ mole	X _{hexadéc.}	-ΔV ml/ mole	X _{hexadéc.}	-ΔV ml/ mole	X _{hexadéc.}	-ΔV ml/ mole
0,508	0,635*	0,506	0,452	0,517	0,535	0,521	0,720
0,507	0,622	0,500	0,461*	0,508	0,533	0,511	0,738*
0,507	0,623	0,498	0,453	0,505	0,530	0,504	0,740*
0,501	0,613	0,496	0,465*	0,501	0,522*	0,502	0,723
0,497	0,633*	0,495	0,460*	0,499	0,526*	0,494	0,728
0,492	0,636*	0,485	0,450	0,493	0,534	0,483	0,735
0,485	0,659	0,473	0,464	0,491	0,531	0,478	0,733
0,483	0,673						
0,482	0,646						
0,454	0,660						

Le tableau 1 contient, pour les quatre mélanges, les volumes de formation en regard des fractions molaires. Il s'agit toujours d'une diminution de volume. Les fractions molaires ont été choisies voisines de 0,5 afin d'assurer la valeur de la contraction pour les mélanges équimoléculaires. Par interpolation au moyen de la relation

$$\Delta V = -x_1 x_2 (a + b(x_1 - x_2))$$

on obtient la valeur de la contraction pour $x = 0,5$. Cette dernière est portée dans le tableau 2, ainsi que les constantes a et b .

Tableau 2. *ΔV de mélange pour les solutions équimoléculaires et constantes a et b d'interpolation*

Système	-ΔV	a	b
C ₁₆ +hexane	0,515	2,06	0,225
C ₁₆ +méthyl-2-pentane	0,633	2,53	0,153
C ₁₆ +méthyl-3-pentane	0,457	1,83	0
C ₁₆ +diméthyl-2, 3-butane	0,532	2,13	0
C ₁₆ +diméthyl-2, 2-butane	0,732	2,93	0

Nous avons montré [3] que, pour les alcanes normaux, ΔV est déterminé par le nombre de groupes CH₃ et CH₂ des composants du mélange. Il n'en est pas de même pour les alcanes ramifiés. Ainsi le mélange équimoléculaire d'hexadécane, avec du méthyl-2-pentane d'une part et du méthyl-3-pentane d'autre part, donne une contraction très différente, soit respectivement 0,633 et 0,470 ml/mole, alors que les nombres de groupes resp. CH₃ et CH₂ sont identiques.

Accessoirement nous avons constaté que la contraction augmente linéairement avec le volume molaire des isomères (fig. 1).

Au moyen de la relation (1) nous avons calculé l'énergie interne de mélange ΔU à partir de l'enthalpie de mélange ΔH et des valeurs de α et K interpolées pour 20° à partir des tables [5], et ceci pour des mélanges équimoléculaires.

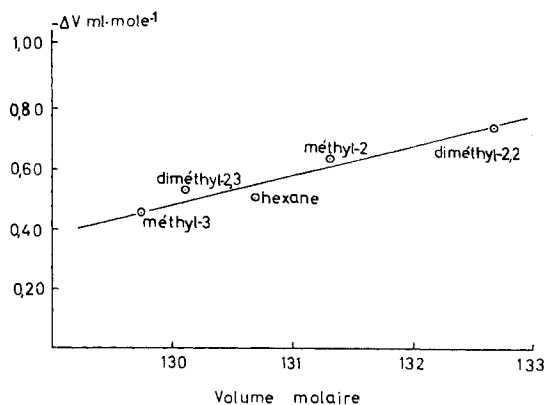


Fig. 1. Contraction en fonction du volume molaire des isomères de $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$

Le tableau 3 contient ces valeurs ainsi que ΔU_{th} prévu par la théorie de SCATCHARD HILDEBRAND suivant:

$$\Delta U_{th} = (x_1 V_1 + x_2 V_2) (\partial_1 - \partial_2)^2 \phi_1 \phi_2, \quad (2)$$

où x et V sont les fractions et volumes molaires du composant pur, ϕ la fraction en volume

$$\phi_1 = x_1 V_1 / (x_1 V_1 + x_2 V_2)$$

et δ le «paramètre de solubilité»

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}} - RT}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta U_{\text{vap}}}{V} \right)^{1/2}.$$

Tableau 3. Energies internes de mélanges équimoléculaires

	α [10^5 deg^{-1}]	K^{-1} [J ml^{-1}]	$-\Delta V$ [ml mole^{-1}]	ΔH [J mole^{-1}]	ΔU [J mole^{-1}]	ΔU_{th} [J mole^{-1}]
hexadécane	88,5	1189,0				
hexane	135,0	684,0	0,515	130,0	267	103
méthyl-2-pentane	137,0	639,5	0,633	191,8	370	175
méthyl-3-pentane	135,5	555,1	0,457	186,6	307	142
diméthyl-2, 2-butane	141,0	687,0	0,732	255,1	472	318
diméthyl-2, 3-butane	131,5	671,0	0,532	203,8	354	192

On constate que ΔU_{th} est très différent de la valeur expérimentale.

La prévision des propriétés des mélanges binaires à partir d'une théorie générale conduit le plus souvent à un échec. Sous sa forme la plus simple, proposée par GUGGENHEIM [6] la théorie cellulaire est, en particulier, incapable d'expliquer la grande différence d'enthalpie de formation entre les mélanges de l'hexadécane avec le méthyl-2-pentane ou avec le méthyl-3-pentane, ni non plus la différence de contraction signalée plus haut. En raison de ces échecs il est intéressant d'établir pour les hydrocarbures saturés une corrélation entre les propriétés des mélanges et celles des composants purs.

La figure 2 montre que l'énergie de formation des mélanges de l'hexadécane avec les isomères de l'hexane est une fonction linéaire de la température critique de l'iso-

mère. Il en est de même pour les mélanges de l'hexadécane avec d'autres *n*-alcane, la droite ayant alors une pente différente.

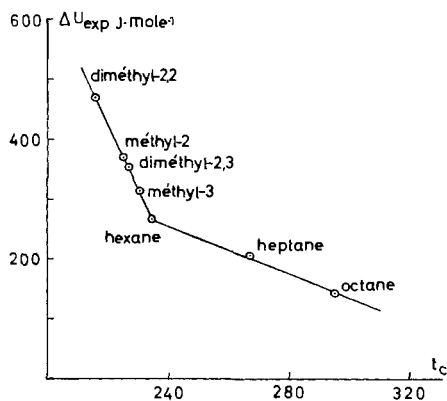


Fig. 2. Energies internes en fonction de la température critique

Nous avons tenté d'introduire les températures critiques (en degrés centigrade) dans une expression empirique de la forme de l'équation (2), soit :

$$\Delta U' = k(x_1 V_1 + x_2 V_2) [t_1^{1/2} - t_2^{1/2}]^2 \phi_1 \phi_2 = k \frac{x_1 V_1 \cdot x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} [t_1^{1/2} - t_2^{1/2}]^2. \quad (5)$$

Sur la figure 3 nous avons porté les valeurs expérimentales de ΔU en fonction de $\Delta U'$. On constate que l'énergie de mélange des *n*-alcane est toujours plus petite que celle des isomères et que les mélanges de *n*-alcane se placent sur une même droite passant par l'origine. Par contre les isomères d'un même *n*-alcane déterminent entre eux une droite de pente nettement différente, mais ayant son origine au point correspondant au *n*-alcane considéré.

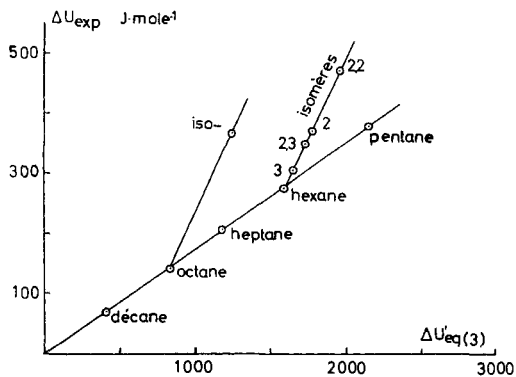


Fig. 3. Valeur expérimentale de ΔU en fonction de $\Delta U'$

Il semble bien qu'il s'agisse d'un cas général, car la droite liant l'octane et l'isooctane (seul isomère étudié par d'autres auteurs [7]) est approximativement parallèle à celle qui passe par l'hexane et ses isomères. On peut penser que les isomères des

autres *n*-alcanes se placeraient sur des droites de même pente. Le tableau 4 montre pour les *n*-alcanes la concordance entre la valeur expérimentale de ΔU et celle qui est donnée par l'équation (3) pour $k = 0,1732$. En utilisant les températures critiques absolues on obtient des résultats peu différents.

Tableau 4. *Energies internes de mélanges équimoléculaires obtenues à partir des températures critiques et volumes molaires des composants purs*

$$k = 0,1732 \text{ J [ml}^\circ\text{C]}^{-1}$$

	t_c	$V_m 20^\circ$	$\Delta U'_{\text{eq. (3)}}$ [J mole ⁻¹]	$\Delta U_{\text{exp.}}$ [J mole ⁻¹]
hexadécane	452,0	292,76		
pentane	196,6	115,20	375	381
hexane	234,8	130,69	276	267
heptane	267,1	146,54	205	207
octane	295,8	162,59	143	143
décane	346,0	194,89	71	71

Nous avons constaté que les énergies de mélange des hydrocarbures en général (*n*-alcanes ou isomères) peuvent être représentées par l'expression $\Delta U'' = k'' x_1 x_2 \times [\delta_1 - \delta_2]$, où k'' est une constante qui dépend du composant le plus lourd (hexadécane) et de la température, x_1, x_2 sont les fractions molaires, et δ_1, δ_2 , les paramètres de solubilité (Tableau 5).

Tableau 5. *Energies internes de mélanges équimoléculaires obtenues à partir des paramètres de solubilité*

$$k'' = 1421 \text{ J}^{1/2} \text{ ml}^{1/2} \text{ mole}^{-1}$$

	$\delta 20^\circ$	$\delta_1 - \delta_2$	$\Delta U''$ [J mole ⁻¹]	$\Delta U_{\text{exp.}}$ [J mole ⁻¹]
hexadécane	8,03			
décane	7,74	0,29	103	71
octane	7,57	0,47	167	143
heptane	7,45	0,58	206	207
hexane	7,29	0,74	263	267*)
pentane	7,00	1,03	367	381
méthyl-2-pentane	7,07	0,96	342	370*)
méthyl-3-pentane	7,16	0,87	310	307*)
diméthyl-2, 3-butane	7,01	1,02	363	354*)
diméthyl-2, 2-butane	6,74	1,27	452	472*)

*) nos mesures

Il est important de remarquer qu'une expression ne contenant que des propriétés des liquides purs (k, δ_1 et δ_2) est capable de rendre compte de comportements très différents, tels que ceux des mélanges hexadécane – hexane ou hexadécane – diméthyl-2,2-butane.

Il est donc permis d'écrire que les propriétés intrinsèques des composants purs, ignorées dans les traitements conventionnels des solutions, permettent de prévoir le comportement des mélanges, ceci tout au moins dans le cas des alcanes, de leurs homologues et de leurs isomères.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 50, 1059 (1967).
 [2] M. L. MCGLASHAN & K. W. MORCOM, *Trans. Faraday Soc.* 57, 588 (1961); M. L. MCGLASHAN, «The Use and Misuse of the Laws of Thermodynamics», p. 16, Devon Printing Services, Exeter 1965.
 [3] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, F. STOECKLI & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 49, 1983 (1966).
 [4] A. DESMYSTER & J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 77, 53 (1958).
 [5] EGLOFF, «Physical Constants of Hydrocarbons», Amer. chem. Soc. Monograph., Series 78, V. Reinhold Publishing Corp., New York 1953; Beilstein 1, III, 378.
 [6] E. A. GUGGENHEIM, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 135, 181 (1932).
 [7] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 69, 949 (1950).

163. Stereochemie des Übergangszustandes aliphatischer CLAISEN-Umlagerungen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von P. Vittorelli [1], T. Winkler, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(22. VII. 68)

Summary. The stereochemistry of the transition state in the CLAISEN rearrangement of crotyl propenyl ethers (**2**) has been established. By heating *trans*, *cis*-, *cis*, *cis*- and *trans*, *trans*-crotyl propenyl ether at 142,5°, *erythro* and *threo* 2,3-dimethylpent-4-en-1-al (**3** and **4**) were obtained. From the ratio **3/4** it was shown that the rearrangement of the three ethers largely involves (97–98%) a chair-like transition state.

Für suprafaciale-suprafaciale sigmatropische Umlagerungen der Ordnung [3,3] (z. B. COPE- und CLAISEN-Umlagerung) lassen sich *zwei* Konformationen für den Übergangszustand diskutieren, nämlich die eines Sessels oder die einer Wanne. In bezug auf die sechs an der Umlagerung beteiligten Zentren gehört erstere zur Symmetriegruppe C_{2h} , letztere zur Gruppe C_{2v} ²⁾. Die bei der Umlagerung eingehaltene Übergangszustandssymmetrie folgt aus den stereochemischen Beziehungen von Edukt und Produkt (Tabelle 1). In dieser Arbeit wurde nach Methode B verfahren.

Thermische Zersetzung von Propionaldehyd-dicrotylacetal (**1**), bereitet aus einem Crotylalkohol, der ca. 20% an *cis*-Isomerem enthielt, mittels einer Spur Phosphorsäure nach BRANNOCK [4] lieferte in 77% Ausbeute ein Gemisch, das zu ca. 40% aus den vier stereoisomeren (I bis IV) Crotyl-propenyläthern (**2**) und zu ca. 60% aus *erythro*- und aus *threo*-2,3-Dimethyl-pent-4-en-1-al (**3** und **4**) im Verhältnis 1:1 bestand³⁾. Aus dem Enoläthergemisch **2** (I:II:III:IV = 58:20:15:8) liessen sich die drei Hauptkomponenten I, II und III durch präparative Gas-Chromatographie in reiner Form isolieren. Die Stereochemie der Äther **2** liess sich auf Grund der Kopp-

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Eine «kirchenstuhl»-artige (C_{2h}) bzw. eine dachartige (C_{2v}) Konformation als Alternative für den sessel- bzw. wannenartigen Übergangszustand sollte wegen der stärkeren sterischen Wechselwirkung zwischen den zwei pseudoradikalischen Hälften wohl ausscheiden (vgl. [2] [3]).

³⁾ Alle neuen Substanzen wurden durch C,H-Analysen und IR-, NMR.- und Massenspektren charakterisiert.