

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Enpony and Enchesry

There are five functions of great importance in thermodynamics: the energy, entropy, enthalpy, and the free energies of HELMHOLTZ and LEWIS. The two first functions have no other names, the third one was formerly called heat content, but the name enthalpy, from $\vartheta\delta\lambda\nu\sigma\zeta$, heat, seems to win. HELMHOLTZ' free energy is a rather awkward name for a very useful function, and the matter was worse when GILBERT LEWIS unfortunately used the same name for another still more useful function. The latter one has also been called thermodynamic potential and GIBBS' ξ -function.

I think everyone who has been teaching thermodynamics or written textbooks in physical chemistry has felt the need for not bigger, but better names for the two last mentioned functions. May I suggest that HELMHOLTZ' free energy, which measures the work obtainable from a system at a constant temperature, be called *enpony*, from $\delta\pi\nu\sigma\zeta$, work. Part of this work is done by the system against the pressure of the surroundings and in many processes only the rest (German *Nutzarbeit*) is made use of. This "useful work" is measured by LEWIS' free energy, which might be called *enchesry*, from $\eta\chi\nu\sigma\zeta$, use, utility. I think these new terms are not less euphonious than the three old ones and that they are not liable to cause any confusion. ARNE ÖLANDER

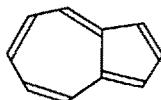
Stockholm, September 23, 1948.

Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, die Freie-Energie-Funktionen von HELMHOLTZ und GILBERT LEWIS als *Enponie* und *Enchesry* zu bezeichnen.

Über die Kristallstruktur des Azulens¹

L. MISCH und A. J. A. VAN DER WYK² haben 1937 die Kristallstruktur des Azulens



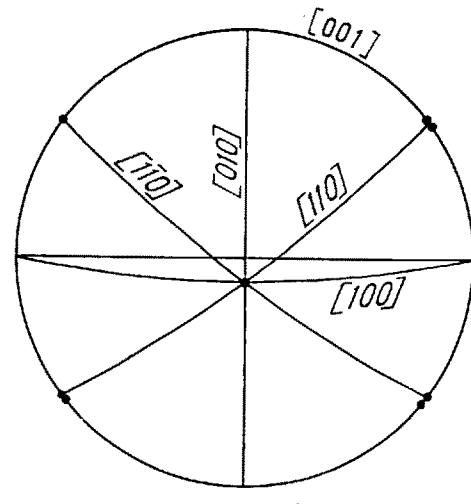
untersucht und die Dimensionen des Elementarkörpers, das Kristallsystem, die mutmaßliche Raumgruppe und die Molekelpzahl im Elementarbereich ermittelt. Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen an Azulen und dessen Homologen haben wir die Röntgenstrukturanalyse des Azulens wiederholt. Gleichzeitig wurden die makroskopischen Symmetrieelemente von in Lösung gezüchteten Azulenkristallen sowie deren Dichte bestimmt. Die Ergebnisse der Arbeiten von L. MISCH und A. J. A. VAN DER WYK² wurden im wesentlichen bestätigt.

¹ Erstmals hergestellt von PL. A. PLATTNER und A. ST. PFAU, Helv. chim. acta 20, 224 (1937).

² L. MISCH und A. J. A. VAN DER WYK, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 54, 106 (1937). Chem. Zentralbl. 1939, I, 388.

Azulen kristallisiert (aus alkoholischer Lösung bei 35° in Stickstoffatmosphäre) monoklin; die Kristalle scheinen der Klasse C_{2h} anzugehören und zeigen als Wachstumsformen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$. An zwei relativ gut ausgebildeten Individuen goniometrisch gemessene Flächenwinkel sind in folgender stereographischer Projektion eingetragen.

An denselben Kristallen wurde durch Ausmessen und Wägen eine Dichte von $1,18 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ gefunden. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden Dreh-



$$a : 1 = 1,34 \pm 0,05 : 1 \quad \beta = 102^\circ \pm 1^\circ$$

kristall- und Goniometeraufnahmen um die $[100]$ -, $[010]$ - und $[001]$ -Zone aufgenommen, ferner Drehkristallaufnahmen um $[110]$. Aus diesen ergaben sich die Abmessungen des Elementarkörpers, die mit den von MISCH und VAN DER WYK (l. c.) gefundenen Werten in nachstehenden Tabellen zusammengestellt sind.

a Å	b Å	c Å	β Grad	Elementar- volumen Å ³
7,86	6,02	7,91	105	363 ^{1*}
$7,79 \pm 0,02$	$6,01 \pm 0,01$	$7,91 \pm 0,02$	$101,7 \pm 0,5$	$363 \pm 5^{**}$
Molekelpzahl pro Zelle			Dichte g/cm ³	
		gemessen		röntgenographisch
2^*		$1,18$	$1,18 \pm 0,02$	
2^{**}		$1,18 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,02$	

* MISCH und VAN DER WYK.

** Diese Arbeit.

Die Koeffizienten der quadratischen Form wurden mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus ca. 200 Interferenzen zu

¹ Von uns berechnet. Der Unterschied in der Messung von β kann nicht durch eine andere Wahl der Maßachsen a und c erklärt werden.

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} = (10,46 \pm 0,28) \cdot 10^{-3}$$

$$B = \frac{\lambda^2}{4b^2} = (16,69 \pm 0,27) \cdot 10^{-3}$$

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} = (10,19 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$$

$$D = -\frac{\lambda^2 \cos \beta}{2ac \sin^2 \beta} = (4,20 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$$

berechnet ($\lambda = 1,539 \text{ \AA}$).

Die Indizierung aller auf Drehkristall-, Goniometer- und zur Kontrolle hergestellten Pulveraufnahmen auftretenden Interferenzen ist mit dieser quadratischen Form innerhalb der Fehlerngrenzen möglich. Aus der Statistik der beobachteten Reflexe ergab sich:

- (hk1) tritt in allen Ordnungen auf
- (h01) tritt nur mit $h = 2n$ auf
- (0k0) tritt nur mit $k = 2n$ auf
- (040), (041) und (042) sind außerordentlich schwach.

Die einzige monokline Raumgruppe, die diese Auslöschungen fordert, ist C_{2h}^5 —P 2₁/a. Da im Elementarbereich zwei Moleküle vorhanden sind, würde hieraus folgen, daß die Azulenmolekel ein Symmetriezentrum besitzt, da sie eine der Punktlagen (a), (b), (c) oder (d) besetzen müßte. Aus dem umfangreichen chemischen Erfahrungsmaterial (Substitutionsprodukte) geht jedoch wohl unzweideutig das Fehlen eines Symmetriezentrums hervor. Es sind dementsprechend die beobachteten Auslöschungen nicht im Sinne von Raumgruppenkriterien zu bewerten — die zonale Auslöschung erzeugt durch die Gleitspiegelung a und die seriale durch die Schraubung 2₁ —, sondern es darf den festgestellten Auslöschungen einzig die generelle Aussage entnommen werden, daß einem Streuzentrum in $x\ y\ z$ ein äquivalentes in $x'\ y + \frac{1}{2}z'$, $x + \frac{1}{2}y'\ z$ und $x' + \frac{1}{2}y' + \frac{1}{2}z'$ entsprechen muß. Dabei wäre $x' \neq -x$, $y' \neq -y$ und $z' \neq -z'$ zu setzen, so daß mindestens zwei der Symmetrieeoperationen 1, a, 2, dahinfallen. Eine Rotation der Moleküle im Gitter scheint aus Gründen der Raumbeanspruchung nicht möglich.

MISCH und VAN DER WYK¹ leiteten aus den auf ihren Aufnahmen beobachtbaren Interferenzen die Raumgruppen C_2^2 —P 2₁ oder C_{2h}^2 —P 2₁/m ab, die röntgenographisch ununterscheidbar sind. Es gibt in der Raumgruppe C_{2h}^2 eine zweizählige Punktlage, die die Symmetrieforderung C_s besitzt und gegen die die chemische Erfahrung nicht spricht. MISCH und VAN DER WYK zogen ihren Schluß auf die Raumgruppe C_{2h}^2 bzw. C_{2h}^2 aus dem Fehlen des Reflexes (010) bzw. (0k0) mit ungeradem k, während das Fehlen der Reflexe (h01) mit ungeradem h von ihnen nicht erwähnt wird. Eine Erklärung für diese Unterschiede der Auslösungsstatistik und damit der Raumgruppe konnten wir nicht geben. Die Wiederholung der Goniometeraufnahmen mit verschiedenen Kristallen ergab stets dieselbe Auslösungsstatistik, so daß an der Auslöschung der (h01)-Reflexe mit ungeradem h kein Zweifel möglich scheint.

Azulen wird an der Luft unter Einfluß von Röntgenstrahlung in eine weiße Substanz verwandelt; ein Teil der Goniometerdiagramme wurde daher an Kristallen aufgenommen, die in sehr feine Glasrohre unter Stickstoff eingeschmolzen waren.

¹ L. MISCH und A. J. A. VAN DER WYK, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève, 54, 106 (1937). Chem. Zentralbl. 1939, I, 388.

Über die Orientierung der Moleküle im kristallisierten Azulen werden wir später berichten.

H. GÜNTHARD und PL. A. PLATTNER

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, und E. BRANDENBERGER

Röntgenographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 16. Juli 1948.

Résumé

La structure du réseau spatial de l'azulène cristallisé a été déterminée à l'aide des rayons X. Les valeurs des constantes du réseau sont en général les mêmes que celles trouvées par MISCH et VAN DER WYK. Au contraire, la statistique des interférences observées montre des différences importantes et conduit au groupe spatial P 2₁/a, à la place de P 2₁ et P 2₁/m indiqué par les auteurs cités.

Über die Konstitution des Tribrom-koprostanons

Nachdem aus Cholestan- und Ätio-allo-cholan-Verbindungen Stoffe mit aromatischem Ring A dargestellt werden konnten¹, schien es wünschenswert, eine gleiche Aromatisierung auch mit solchen Steroidabkömmlingen durchzuführen, bei denen die Ringe A und B cis-verknüpft sind. Diese Aufgabe erscheint deswegen reizvoll, weil die natürlich vorkommenden Steroide vorwiegend Vertreter der cis-Reihe sind. Schließlich erwarteten wir speziell in der Reihe der Gallensäuren partiell aromatische Substanzen mit einer Methylgruppe in 1-Stellung und hieraus gegebenenfalls kanzerogene Stoffe bis zum entsprechenden Dimethyl-cholanthen.

In Analogie zu den Aromatisierungen in der trans-Reihe sollten in der cis-Reihe 3-Keto-steroide dargestellt werden, die an C₂ und C₄ halogensubstituiert waren. Nach Abspaltung von Halogenwasserstoff wollten wir schließlich $A^{1,4}$ -Dienone darstellen und diese in bekannter Weise mit konz. Schwefelsäure-essigsäureanhydrid unter Methylwanderung aromatisieren. Da in der cis-Reihe das erste Halogenatom nicht in 2-, sondern in 4-Stellung eintritt, war beabsichtigt, zunächst zwei Atome in der bevorzugten 4-Stellung einzuführen und anschließend die Bromsubstitution in 2-Stellung zu erzwingen. Einen solchen Körper beschreiben Ruzicka und Mitarbeiter² im «Tribrom-koprostanon» (I), das entstehen soll, wenn auf 4,4-Dibrom-koprostanon 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung über 48 Stunden unter starker Belichtung bei einer Temperatur von etwa 12° zur Einwirkung kommt. Wir erwarteten aus diesem 2,4,4-Tribrom-koprostanon nach der Halogenwasserstoffabspaltung mit Collidin ein $A^{1,4}$ -Brom-cholestadien-on-3 (II). Aus diesem sollte das Brom an der Doppelbindung mit Zink herausgenommen werden und das entstandene bekannte Cholestadienon (III) wie üblich aromatisiert werden (IV).

Wir stellten das Tribrom-keton aus Koprostanon dar und erhielten es mit einem Schmelzpunkt von 178° (nicht korrig.), Ruzicka 180° (korrig.). Als dieses Produkt 45 Minuten mit Collidin bei 170–180° gekocht wurde, erhielten wir ein Kristallisat, das bei 159° scharf schmolz, in der Analyse aber noch ~1½ Atome Brom aufwies. Das UV-Spektrum war nicht wie erwartet das

¹ H. H. INHOFFEN, Z. Angew. Ch. 53, 471 (1940); Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 604 (1941).

² L. RUZICKA, W. BOSSHARD, W. H. FISCHER und H. WIRZ, Helv. chim. acta 19, 1147 (1936).