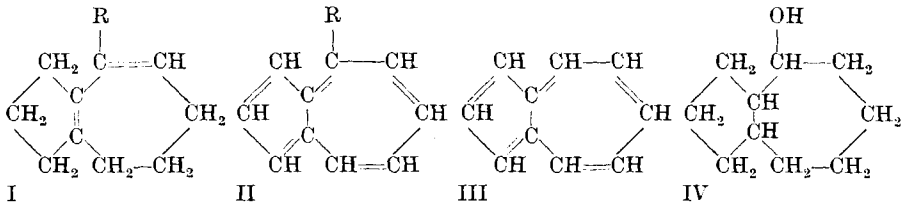


30. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe V¹⁾.
 Über die Darstellung des Grundkörpers der Azulen-Reihe
 von Pl. A. Plattner und Alexander St. Pfau.
 (12. II. 37)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ zeigten wir, dass durch Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen der Bicyclo-[0,3,5]-decan-Reihe der allgemeinen Formel I Produkte II erhalten werden können, die in ihren Eigenschaften den unter dem Namen Azulene bekannten blauen Kohlenwasserstoffen vollständig entsprechen. Es war jedoch damals nicht möglich, den Grundkörper der Reihe, das Bicyclo-[0,3,5]-decapentaen-(1,3,5,7,9) III, das wir kurz als Azulen bezeichnen²⁾, rein darzustellen.

Nachdem nun auf die bei der Isolierung von Azulenen allgemein übliche Säurebehandlung verzichtet wurde, gelang es, das Azulen III aus dem blau gefärbten Produkt der katalytischen Dehydrierung von Cyclo-pentano-cyclo-heptanol IV als Trinitrobenzolat abzuscheiden. Diese Additionsverbindung fiel dabei in feinen Nadeln an, welche nach Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Smp. 166,5 bis 167,5° aufwiesen. Die Analyse der Verbindung entsprach der erwarteten Zusammensetzung von 1 Mol Trinitrobenzol: 1 Mol Kohlenwasserstoff C₁₃H₈.



Die je nach Krystallgrösse hellbraunen bis braunschwarzen Nadeln zeigten unter dem Mikroskop schon nach wenigen Stunden deutliche Verwitterungserscheinungen, und nach einigen Tagen blieben infolge der Flüchtigkeit der Azulen-Komponente nur mehr blassgelbe Nadeln von reinem Trinitrobenzol zurück. Dieses Verhalten legte den Gedanken nahe, das Azulen aus seiner Additionsverbindung durch fraktionierte Sublimation in Freiheit zu setzen. In der Tat gelang es leicht, im Kohlendioxydstrom bei ca. 150° die Molekularverbindung zu spalten und das Azulen in Form kobaltblauer, glänzender Blättchen zu erhalten. Da allerdings auch Trinitrobenzol

¹⁾ IV. Mitteilung, Helv. 19, 858 (1936).

²⁾ Zur Nomenklatur s. S. 228.

unter diesen Bedingungen eine geringe Flüchtigkeit zeigt, war es nicht möglich, das Präparat von den letzten Spuren von Trinitrobenzol zu befreien.

Völlig rein wurde das Azulen erhalten, wenn die Lösung des Trinitrobenzols in Cyclo-hexan an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Das Trinitrobenzol wurde dabei im obersten Teil des Chromatogramms zurückgehalten, während der Kohlenwasserstoff fast ungehindert durchlief. Nach Abdestillieren des Cyclohexans verblieb ein fester Rückstand, der aus Alkohol umkristallisiert tiefblaue Blättchen vom Smp. 98,5—99° bildete. Das Präparat besass einen intensiven Naphtalingeruch, und auch der blättrige Krystallhabitus erinnert an diesen Kohlenwasserstoff. Zur weiteren Charakterisierung des Azulens wurde noch das Trotylat dargestellt, das aus Alkohol in schwarzen Nadeln vom Smp. 99,5—100° kristallisierte.

Azulen selbst ist, wie alle bekannten Azulene, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Seine Lösungen sind in bezug auf Farbton und Intensität von entsprechenden Guajazulen-Lösungen kaum zu unterscheiden. In Hexanlösung wurden im sichtbaren Teile des Spektrums 9 Absorptionsbanden gemessen, die bei 699, 668, 660, 633, 604, 580, 557, 536 und 516 m μ liegen. Die intensivsten Banden sind schätzungsweise diejenigen von 699, 633 und 580 m μ . Die Absorptionskurve im ultravioletten Teile des Spektrums zeigt einen analogen Verlauf wie diejenige des Guajazulens, ist aber im Mittel um ungefähr 20 m μ nach kürzeren Wellenlängen verschoben¹).

Wie alle bisher bekannten Azulene ist auch der Grundkörper der Reihe in konz. Mineralsäuren leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Im Gegensatz zum Verhalten der anderen von uns bisher untersuchten Azulene ist jedoch diese Lösung ziemlich unbeständig, und schon nach kurzer Zeit kann der Kohlenwasserstoff daraus nicht mehr unverändert zurückgewonnen werden. Es ist deshalb verständlich, dass die präparative Reindarstellung des Azulens nach der üblichen Methode der Säurebehandlung früher nicht gelang²). Jedoch muss betont werden, dass sich Azulen gegen konz. Säuren prinzipiell gleich verhält wie die bekannten Azulene.

Da auf Grund des typischen Geruches die Anwesenheit von Naphtalin in unseren Azulen-Präparaten vermutet werden konnte, haben wir dieselben eingehend auf die Gegenwart dieses Kohlenwasserstoffes geprüft. Nachdem in neuerer Zeit bei Dehydrierungs-

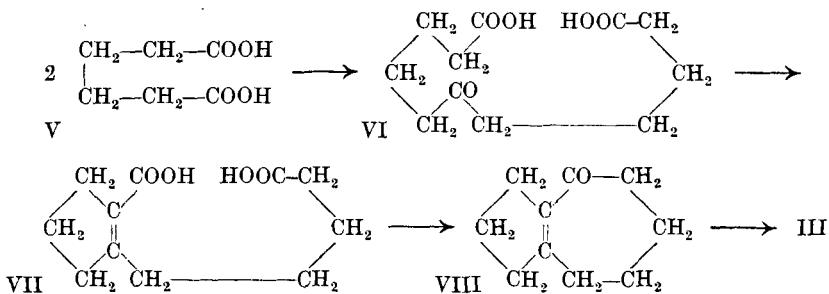
¹) Vgl. dazu eine demnächst erscheinende Abhandlung. — Diese Messungen verdanken wir der frdl. Mitarbeit von Dr. B. Susz, Assistent am Laboratorium für theoretische Chemie der Universität Genf.

²) Helv. 19, 870, 876 (1936).

reaktionen häufig Umlagerungen beobachtet worden sind, sowie nach den Erfahrungen, die wir vor kurzem selbst gemacht hatten¹⁾, lag die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffes durchaus im Bereiche der Möglichkeit; dies um so mehr, als sich eine Beimischung des isomeren Naphtalins in den Analysen des Azulens und seiner Additionsverbindungen nicht ausdrücken kann.

Es ergab sich bei diesen Versuchen, dass ein Gemisch von Azulen und Naphtalin durch Sublimation nur schwer getrennt werden kann. Naphtalin ist zwar noch etwas leichter flüchtig als Azulen; jedoch sind bereits die ersten Naphtalin-Flitter durch beigemishtes Azulen blau angefärbt²⁾. Die Trennung der beiden Trinitrobenzolate gelingt hingegen durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei das leichter lösliche Naphtalin-trinitrobenzolat in den Mutterlaugen verbleibt. Auf Grund dieser Erfahrung konnte festgestellt werden, dass Naphtalin bei der Dehydrierung von Cyclo-pentano-cyclo-heptanol unter den von uns eingehaltenen Bedingungen in nennenswerten Mengen nicht entsteht. Der naphtalin-ähnliche Geruch unseres Präparats ist also dem Azulen selbst zuzuschreiben.

Durch die Isolierung des Azulens findet eine Beobachtung von *W. Hentzschel* und *J. Wislicenus*³⁾ aus dem Jahre 1893 jetzt ihre Aufklärung. Diese beiden Forscher haben bei der Darstellung von Cyclo-pentanon durch trockene Destillation von adipinsaurem Calcium einen blau destillierenden Nachlauf vom Sdp. 135—145° (30 mm) erhalten, der der Analyse nach in der Hauptsache aus Cyclo-pentyliden-cyclo-pentanon bestand⁴⁾. Als blaufärbenden Bestandteil könnte diese Fraktion Azulen enthalten haben, dessen Bildung sich nach folgendem Schema leicht deuten lässt:



¹⁾ Helv. 19, 865 (1936).

²⁾ Die Mischungen der beiden Kohlenwasserstoffe gaben jedoch beträchtliche Schmelzpunkts-Depressionen.

³⁾ A. 275, 312 (1893).

⁴⁾ S. a. *P. Sabatier* und *A. Mailhe*, C. r. 158, 987 (1914), die bei der Cyclisierung von Adipinsäure mit Thoriumoxyd einen braungrünlichen Nachlauf erhielten.

Dass neben der monomolekularen Cyclisierung der Adipinsäure V zu Cyclo-pentanon in untergeordnetem Masse auch die bimolekulare Reaktion eintreten kann, ist zu erwarten. Die dabei entstehende 5-Oxo-nonan-dicarbonsäure-(1,9) VI kann sich über die hypothetische Zwischenstufe VII zum Cyclo-penteno-cyclo-heptanon VIII kondensieren, eine Reaktionsfolge, die bei der homologen 4-Oxo-octan-dicarbonsäure-(1,8) von *W. Hückel* und *R. Schlüter*¹⁾ durchgeführt wurde²⁾. Wie wir anderseits vor kurzem zeigten, gibt Cyclo-penteno-cyclo-heptanon VIII bei der Dehydrierung leicht die blaue Farbe des Azulens III³⁾. Im vorliegenden Falle mögen wohl Verunreinigungen des Calciumhydroxyds oder eine eintretende Verkohlung die Dehydrierung katalysiert haben. Es wäre sodann verständlich, warum *S. Ruhemann* und *K. Lewy*⁴⁾ bei der Nacharbeitung der Versuche von *W. Hentzschel* und *J. Wislicenus* aus fertig gebildetem Cyclo-pentanon keine blauen Fraktionen erhielten. Wenn dieselben auch bei der Destillation von adipinsäurem Calcium ein negatives Resultat verzeichneten, so lag der Grund wohl in dem zufälligen Fehlen von dehydrierenden Reagentien.

Um diese Überlegungen zu prüfen, haben wir adipinsäures Calcium in Gegenwart einer geringen Menge von Nickel-Katalysator der trockenen Destillation unterworfen. Aus dem Destillate konnte nach zweimaliger Fraktionierung eine blaugrüne Fraktion vom Siedepunkt des Cyclo-pentyliden-cyclo-pentanons 113—118° (10 mm) abgetrennt werden, deren Absorptionsspektrum folgende Banden deutlich erkennen liess: 697, 662, 631, 602, 578, 553, 534 m μ . Gleichzeitig haben wir auch eine Lösung von reinem Azulen in Cyclo-pentyliden-cyclo-pentanon ausgemessen, um den eventuellen Einfluss des Lösungsmittels festzustellen. Es ergab sich, dass dieses Lösungsmittel im Vergleich zu Hexan alle Absorptionsbanden des Azulens um 2—3 m μ nach kürzeren Wellenlängen verschiebt, so dass die Maxima nun vollkommen mit den oben gemessenen übereinstimmten: 697, 662⁵⁾, 631, 602, 578, 554, 532. Demnach kann wohl kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass der farbgebende Bestandteil im Versuche von *W. Hentzschel* und *J. Wislicenus* tatsächlich Azulen gewesen ist.

Die bisher benutzte Methode zur Spaltung der Trinitrobenzolate durch Reduktion mit Ammoniumsulfid ist ziemlich umständlich;

¹⁾ B. 67, 2107 (1934). Diese Autoren haben mit Essigsäure-anhydrid gearbeitet. Die Cyclisierung mit Kalk dürfte jedoch prinzipiell analog verlaufen.

²⁾ Eine andere Reaktionsfolge: Adipinsäure \rightarrow Cyclo-decandion \rightarrow Cyclo-penteno-cyclo-heptanon [vgl. dazu *Ruzicka, Brugger, Seidel* und *Schinz*, Helv. 11, 496 (1928)] scheint infolge der geringen Bildungstendenz des 10-Ringes weniger wahrscheinlich.

³⁾ Helv. 19, 876 (1936).

⁴⁾ B. 60, 2462 (1927).

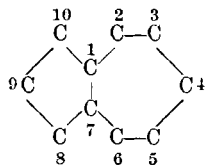
⁵⁾ Entspricht der Doppelbande 668, 660 des Azulens in Hexan, die in diesem Falle nicht getrennt werden konnte.

auch die fraktionierte Sublimation dürfte nur in besonderen Fällen zur Zerlegung von Trinitrobenzolaten anwendbar sein. Dagegen ist die oben beschriebene Methode der Spaltung im Chromatogramm allgemeiner Anwendung fähig und dürfte bei geeigneter Variation des Adsorptions- und des Lösungsmittels häufig gute Dienste leisten. Besonders beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen hat sie sich bestens bewährt und ist in diesem Falle auch bei Pikraten der üblichen Zersetzung mit Ammoniak vorzuziehen.

Wir haben Vetivazulen, das bis jetzt nur in Form seiner Derivate analysiert und näher beschrieben war¹⁾, nach diesem Verfahren aus seinem Pikrat in Freiheit gesetzt. Das so erhaltene violette Öl erstarrte beim Abkühlen in Kohlendioxyd-Aceton und schmolz dann bei 32—33° wieder. Aus wenig Alkohol krystallisiert es in kurzen, violetten Nadelchen vom gleichen Schmelzpunkt.

Zur Nomenklatur-Frage: Nach Rücksprache mit Herrn Dr. *Fr. Richter*, Redaktor des *Beilstein'schen* Handbuches, wird für die Azulene folgende Nomenklatur vorgeschlagen: Der Grundkohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ III wird in Analogie zu bekannten Beispielen (Fulvene usw.) als Azulen bezeichnet. Die Bezeichnung der natürlichen Azulene durch aus ihrer Herkunft abgeleitete Präfixe²⁾ soll beibehalten werden. Synthetische Azulene sollen nach der von uns früher³⁾ angegebenen Bezifferung klassiert werden, die sich an die Bezifferung des Naphtalins und Indens anlehnt. Hydrierte Systeme sind wohl am einfachsten als Hydro-azulene (mit derselben Bezifferung) zu bezeichnen.

Wird jedoch die *Baeyer'sche* Nomenklatur (Bicyclo-[0, 3, 5]-decan) verwendet, so muss die Bezifferung wie folgt lauten:



Azulen muss dann als Bicyclo-[0, 3, 5]-decapentaen (1, 3, 5, 7, 9) bezeichnet werden⁴⁾.

Experimenteller Teil.

Die Mikroanalysen sind von Frl. *Dorothee Hohl* ausgeführt worden.

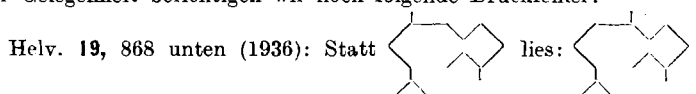
Dehydrierung des Cyclo-pentano-cyclo-heptanols.

20 g Cyclo-penteno-cyclo-heptanon wurden in alkoholischer Lösung mit Nickel katalytisch hydriert, wobei in 1½ Stunden die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff absorbiert wurde; die weitere Wasserstoffaufnahme verlief nur schleppend.

¹⁾ *Helv.* **19**, 870 (1936).

²⁾ *Ruzicka* und *Rudolph*, *Helv.* **9**, 125 (1926). ³⁾ *Helv.* **19**, 867 (1936).

⁴⁾ Die Überschrift in *Helv.* **19**, 876 (1936) ist in diesem Sinne zu korrigieren. Bei dieser Gelegenheit berichtigen wir noch folgende Druckfehler:



Helv. **19**, 878 unten (1936): statt Phenyl-naphtazulen lies: Phenyl-azulen.

20 g des so erhaltenen Cyclo-pentano-cyclo-heptanons wurden in 120 g absolutem Alkohol gelöst, mit 10 g Natrium innerhalb 5 Minuten versetzt und nach Aufarbeitung fraktioniert. Die Hauptfraktion des Alkohols (15 g) besass den Sdp. 126—128° (10 mm) und n_D^{20} 1,5041.

9,5 g Cyclo-pentano-cyclo-heptanol wurden bei 300—350° kontinuierlich während 16 Stunden über einen auf granulierten Tierkohle niedergeschlagenen Palladium-Katalysator geleitet. Das Dehydrierungsprodukt ergab bei der Destillation 2,0 g eines schwach gefärbten Vorlaufs und 1,8 g einer tiefblauen Fraktion vom Sdp. 115—135° (10 mm).

Die Versuche, aus der mit Petroläther verdünnten Fraktion das Azulen mit konz. Phosphorsäure auszuziehen, führten zwar zur Entfärbung der Lösung, jedoch gelang es nicht, aus der Säure durch Verdünnen mit Wasser das Azulen zu regenerieren.

Trinitrobenzolat des Azulens.

585 mg der obigen blauen Hauptfraktion wurden mit 90 mg Trinitrobenzol und 1 cm³ absolutem Alkohol versetzt, kurz aufgekocht und nach Erkalten die gebildeten Nadelchen abgesaugt: Ausbeute 46 mg. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Braune, feine Nadeln vom Smp. 166,5—167,5°. Auf Porzellan hellbrauner Strich¹⁾.

3,990 mg Subst. gaben 8,230 mg CO₂ und 1,130 mg H₂O

4,000 mg Subst. gaben 0,4488 cm³ N₂ (23°, 730 mm)

C₁₆H₁₁O₆N₃ Ber. C 56,28 H 3,25 N 12,32%

Gef. „ 56,37 „ 3,18 „ 12,43%

Trotylat des Azulens.

Aus dem (wie unten beschrieben) in Freiheit gesetzten Azulen mit der berechneten Menge Trinitrotoluol. Aus Alkohol schwarze Nadeln vom Smp. 99,5—100°. Brauner Strich.

4,040 mg Subst. gaben 8,500 mg CO₂ und 1,285 mg H₂O

4,195 mg Subst. gaben 0,4518 cm³ N₂ (23°, 734 mm)

C₁₇H₁₃O₆N₃ Ber. C 57,44 H 3,69 N 11,84%

Gef. „ 57,38 „ 3,55 „ 12,00%

Zerlegung des Azulen-trinitrobenzolats durch Sublimation.

Azulen-trinitrobenzolat wurde in einem Porzellanschiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht und unter Durchleiten eines Stromes

¹⁾ Die hellbraune Farbe des Trinitrobenzolats war uns zuerst unerwartet und schien auf Beimengung grösserer Mengen ungefärbter Produkte hinzudeuten. Es zeigte sich jedoch, dass das Produkt bei sehr langsamer Krystallisation in dickeren, fast schwarzen Nadeln erhalten werden kann. Bei der starken Abhängigkeit der Farbe von Krystallgrösse und Krystallform würde es sich daher ganz allgemein empfehlen, die Angaben über Farbe von Krystallen (wie in der Mineralogie üblich) auf den Strich auf mattem Porzellan zu beziehen. (Vgl. *Dilthey, ter Horst* und *Schommer*, J. pr. [2] 143, 190 (1935)).

von Kohlendioxyd bei 150° sublimiert. Das Sublimat bildete dünne, tiefblaue, metallisch glänzende Blättchen vom Smp. 98,5—99°. Das Produkt enthielt jedoch noch Spuren von Trinitrobenzolat, die durch Sublimation nicht abgetrennt werden konnten. Der analoge Versuch mit Naphtalin-trinitrobenzolat gab ein ähnliches Bild.

Zerlegung des Azulen-trinitrobenzolats im Chromatogramm. Azulen (III)

Das Absorptionsrohr besass einen Durchmesser von 17 mm und war mit einer Aluminiumoxydschicht (*Brockmann*) von 18 cm Höhe beschickt. Auf das Aluminiumoxyd wurden 400 mg Azulen-trinitrobenzolat aufgeschüttet und dann mit 50 cm³ Cyclo-hexan-Benzol (1 : 1), darauf mit 30 cm³ Cyclo-hexan ausgewaschen. Das Trinitrobenzol blieb als braune Zone hängen, während das Azulen leicht durchlief. Die angegebene Menge Absorptionsmittel genügt knapp; für grössere Mengen Trinitrobenzolat muss diese entsprechend vergrössert werden.

Aus dem tiefblauen Filtrat wurde das Cyclo-hexan abdestilliert; es muss dazu eine gut wirkende Kolonne verwendet werden, da sonst ein beträchtlicher Teil des leicht flüchtigen Azulens mitgerissen wird, was an der Färbung des Destillats erkannt werden kann. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieben 137 mg krystallisiertes Azulen. Ausbeute 92%.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert: Blaue Blättchen vom Smp. 98,5—99°. Violett-blauer Strich.

4,075 mg Subst. gaben 14,020 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O

0,255 mg Subst., 4,730 mg Campher, $\Delta = 17,5^\circ$ (*Rast*)

C₁₀H₈ Ber. C 93,71 H 6,29% Mol.-Gew. 128,1

Gef. „ 93,83 „ 6,38% „ 123

Verhalten des Azulens gegen konz. Schwefelsäure.

Azulen löst sich in einem grossen Überschuss von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Wird nach ungefähr einer Minute in Eiswasser gegossen und abgesaugt, so erhält man ein wasserklares Filtrat und einen Rückstand von blauem, krystallisiertem Azulen. Letzteres zeigt nach einmaliger Sublimation im Kohlendioxydstrome (wobei nur ein ganz geringer Rückstand hinterbleibt) den Smp. 98,5—99° und ist also unverändertes, reines Azulen. Lässt man die Lösung von Azulen in konz. Schwefelsäure einige Stunden stehen, so nimmt sie allmählich eine rotviolette Färbung an. Wasser fällt jetzt nur mehr rotbraune Flocken, die auf Zusatz von Natronlauge eine grüne Farbe annehmen. Wird die alkalische Lösung abgesaugt, so resultiert ein grünes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Bildung von Azulen bei der trockenen Destillation von adipinsaurem Calcium.

100 g Adipinsäure wurden in wenig heissem Wasser gelöst, 70 g technisches Calciumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und der entstandene Brei in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Das staubtrockene Produkt wurde darauf fein pulverisiert, mit 1 g Nickelkatalysator (*Raney*) verrieben und zusammen mit einer reichlichen Menge von Kupferdrahtspiralen in eine Pyrexretorte eingefüllt. Darauf wurde etwa 4 Stunden lang vorsichtig mit freier Flamme erhitzt, bis praktisch kein Destillat mehr überging. Das grünlichgelbe Destillat wurde mit Carbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach zweimaliger Fraktionierung wurde eine schmutzig blaugüne Fraktion (2 g) vom Sdp. 113—118° (10 mm) erhalten, die spektroskopisch untersucht wurde.

Absorptionsmaxima: 697, 662, 631, 602, 578, 553, 534 m μ . Die Konzentration an Azulen betrug schätzungsweise weniger als 1⁰/₁₀₀.

Zerlegung von Additionsverbindungen im Chromatogramm.

S-Guajazulen aus dem Trinitrobenzolat: Verfahren wie oben beschrieben. Aluminiumoxydsäule: Durchmesser 17 mm, Höhe 13 cm. 164 mg Guajazulen-trinitrobenzolat; mit 150 cm³ Cyclo-hexan gewaschen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 77 mg kristallisiertes Guajazulen = 98%.

S-Guajazulen aus dem Pikrat: 20 g Guajazulen-pikrat, 200 cm³ Benzol, 20 g technisches Calciumhydroxyd wurden $\frac{1}{4}$ Stunde gut durchgeschüttelt, dann abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Die benzolische Lösung wurde zur Entfernung der letzten Spuren Pikrinsäure durch eine 5 cm hohe Aluminiumoxydschicht filtriert, das Benzol verjagt und das Guajazulen im Vakuum destilliert. Ausbeute 8,5 g = 95%, festes Guajazulen vom Erstarrungspunkt 29°.

Vetivazulen aus dem Pikrat: Aluminiumoxydschicht 17 mm Durchmesser, Höhe 17 cm, 577 mg Vetivazulen-pikrat, auswaschen mit 40 cm³ Cyclo-hexan-Benzol (1:1). Die Pikrinsäure wird so stark adsorbiert, dass auch mit reinem Benzol nachgewaschen werden kann, was die Dauer der Operation wesentlich abkürzt, da das Pikrat in Benzol leichter löslich ist. Die Pikrinsäure-Zone war am Schluss nur 2 cm breit. Verjagen des Lösungsmittels und Destillation des Vetivazulens im Vakuum. Ausbeute 255 mg Vetivazulen = 95%. Rotvioletttes Öl, erstarrte in Kohlendioxyd-Aceton und schmolz wieder bei 32—33°.

3,905 mg Subst. gaben 13,035 mg CO₂ und 3,215 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₈	Ber. C 90,84	H 9,16%
	Gef. „ 91,04	„ 9,21%

Zusammenfassung.

1. Darstellung und Eigenschaften des Azulens, Bicyclo-[0,3,5]-decapentaen-(1,3,5,7,9), wurden beschrieben.

2. Azulen bildet sich in Spuren bei der trockenen Destillation von adipinsaurem Calcium. Damit findet eine Beobachtung von *W. Hentzschel* und *J. Wislicenus* aus dem Jahre 1893 ihre Aufklärung.

3. Die chromatographische Methode wurde mit Erfolg zur Spaltung von Trinitrobenzolaten und Pikraten der Azulene verwendet.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma
L. Givaudan & Cie.

**31. Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial¹⁾
de la cellulose**

(Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose VI)

par **Kurt H. Meyer** et **Lore Misch.**

(12 II. 37)

Dans la première communication, intitulée « Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose »²⁾, un modèle spatial de la cellulose, basé sur des données chimiques et roentgénographiques, a été établi. Des interférences observées, le calcul a conduit à une maille élémentaire monoclinique de dimensions suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 8,35 \text{ \AA} \\ b \text{ (axe de fibre)} &= 10,3 \text{ \AA} \\ c &= 7,9 \text{ \AA} \\ \beta &= 84^\circ. \end{aligned}$$

Les nouveaux diagrammes que nous avons obtenus, et que nous décrivons plus bas, sont en parfait accord avec ces chiffres. La maille contient deux restes de cellobiose. Le groupe spatial le plus vraisemblable était le groupe C_2^2 , qui contient deux faisceaux indépendants d'axes hélicoïdaux digonaux. La période d'identité dans l'axe b est, seule, assez longue pour pouvoir renfermer le reste de la cellobiose. Comme les axes hélicoïdaux sont tous parallèles à b et comme d'autre part la maille ne contient que 2 restes de cellobiose, les axes hélicoïdaux doivent passer par ces restes. Chaque groupe de glucose est donc identique à ses deux voisins sur l'axe b , après une rotation de 180° autour de cet axe. Il résulte ainsi de l'observation cristallographique que les groupes de glucose forment

¹⁾ B. 70, 266 (1937).

²⁾ B. 61, 593 (1928).