

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).

des chaînes de longueur illimitée et que chaque groupe de cellobiose se compose de 2 restes de glucose en positions inversées.

Les 2 faisceaux d'axes hélicoïdaux étant indépendants, les chaînes peuvent être groupées selon deux possibilités :

1. Les 2 faisceaux dans le même sens.
2. Le second faisceau dans le sens opposé à celui du premier.

Dans la suite de leurs considérations, *Kurt H. Meyer* et *H. Mark* se sont basés sur la première possibilité, qui leur paraissait plus plausible par rapport aux phénomènes de croissance de la plante. Depuis lors, un certain nombre de faits ont été constatés, qui confèrent au modèle spatial à faisceaux orientés en sens opposés une plus grande probabilité.

En effet, on a constaté que l'hydrate de cellulose de la soie artificielle, obtenue par la précipitation d'une solution cellulosique, est identique à l'hydrate de cellulose qui se forme par action directe de la soude caustique sur la fibre de la ramie. Or, en solution, le réseau cristallin est entièrement détruit. Il semble exclu que l'on puisse obtenir, par une coagulation, des fils dans lesquels toutes les chaînes seraient dirigées dans le même sens. Au moment de la coagulation le fil devrait contenir un nombre égal de chaînes dans chaque direction. Lorsque, par étirage du fil, on oriente les chaînes parallèlement, le nombre de chaînes orientées dans un sens sera identique au nombre de celles orientées en sens opposé. Il faut donc admettre que les cristallites, formés lors du dégonflement subséquent, résultent du concours de deux familles de chaînes d'orientations opposées. L'identité de réseau de ces cristallites à ceux de la fibre de la ramie mercerisée impose pour ces derniers le même arrangement. Or, on ne saurait imaginer une inversion intégrale d'une des familles de chaînes au cours de la mercerisation, pendant laquelle la fibre conserve parfaitement sa forme. Il faut donc postuler pour les cristallites de la cellulose native, aussi bien que pour ceux de la cellulose mercerisée, un arrangement des chaînes cellulosiques en deux familles de directions opposées.

En outre, on a constaté, dans le cas de la chitine¹⁾ (qui assume, dans les champignons, les fonctions biologiques de la cellulose, en tant que squelette et fibre des tissus) que cette substance est formée de la juxtaposition de chaînes alternant dans le sens de leur orientation. C'est un argument de plus en faveur d'une disposition analogue dans la cellulose.

Puisque la maille élémentaire et le groupe spatial restent les mêmes, le changement de l'orientation des chaînes n'affecte pas les positions et les extinctions systématiques des interférences. Le présent travail a pour but d'étudier la possibilité d'établir, à l'aide

¹⁾ Helv. 18, 589 (1935).

de cette seconde possibilité d'arrangement des chaînes, un modèle spatial qui permet de rendre compte de l'intensité des interférences observées aux rayons X. Une étude de ce genre a été faite pour le premier modèle de *Meyer* et *Mark* par *Andress*¹⁾. Cet auteur a indiqué explicitement les positions des atomes en se basant sur les intensités que lui a données le diagramme de fibre.

Andress a été conduit au modèle du reste cellobiosique représenté dans la figure 2, planche I, ainsi qu'à l'arrangement dans la maille élémentaire de ces groupements, reproduit dans la figure 6, planche IV. Comme le montre la figure 2, ce modèle ne satisfait pas à l'état actuel de nos connaissances des distances interatomiques et de la constance des angles des valences. Nous savons aujourd'hui que, dans une liaison aliphatique, la distance entre 2 atomes de carbone ne s'écarte que très peu de 1,54 Å, que la distance C—O ne diffère que peu de 1,45 Å, et que l'angle des valences du carbone égale presque l'angle tétraédrique, soit 109°40'.

En outre, dans le modèle d'*Andress*, la distance entre l'atome O_V d'une chaîne et l'atome O_{III} de la chaîne voisine identique n'est que de 2,3 Å, chiffre qui paraît trop petit à la lumière des données actuelles que l'on possède sur les distances correspondant aux valences secondaires.

Un modèle sans tension du reste cellobiosique avec des distances interatomiques correctes nous a paru le point de départ le plus rationnel. Nous avons voulu voir si un pareil modèle permettait la construction d'un modèle spatial en harmonie avec les intensités observées dans le diagramme roentgénographique.

Pour l'appréciation de l'intensité relative des interférences, nous avons pensé préférable de nous adresser à des diagrammes pris par nous-mêmes. Nous avons commencé par le diagramme de fibre de la ramie. L'intensité des reflets 004 + 303, qui est « moyenne » d'après *Andress*, s'est montrée, d'après notre diagramme, sensiblement inférieure à celle des reflets 202 + 300 + 20 $\bar{2}$ + 301 + 103 + 30 $\bar{1}$ qu'*Andress* désigne par « faible ». Cette répartition des intensités montre qu'il n'est nullement indispensable de placer tous les atomes rigoureusement dans le plan *a, b*.

Dans un diagramme de fibre, les intensités des plans diatropes ne sont pas directement comparables à celles des autres plans. Pour cette raison, nous avons établi ensuite un diagramme de poudre (fig. 7, planche IV). Cette préparation a été obtenue en découpant au microtome un faisceau de fibres enrobé dans de la paraffine. La longueur des fragments découpés était à peu près égale au diamètre de la fibre. Le reflet de 040 ainsi que 6 autres reflets compris tous entre $\vartheta = 17^{\circ},3$ et $\vartheta = 17^{\circ},8$, apparaît sensiblement plus faible que les

¹⁾ Z. physik. Ch. [B] 2, 380 (1929).

Planche I.

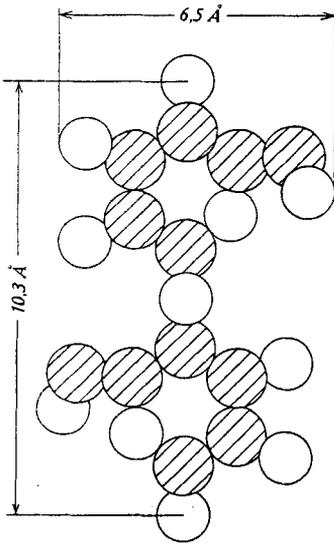


Fig. 1.

Modèle d'un reste de cellobiose
d'après Meyer et Mark.

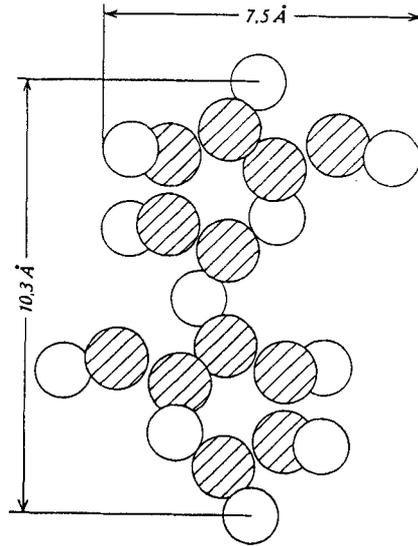


Fig. 2.

Modèle d'un reste de cellobiose construit
d'après les résultats d'Andress.

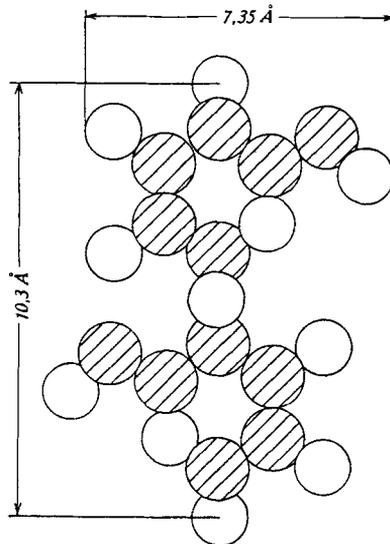


Fig. 3.

Nouveau modèle d'un reste de cellobiose.

Planche II.

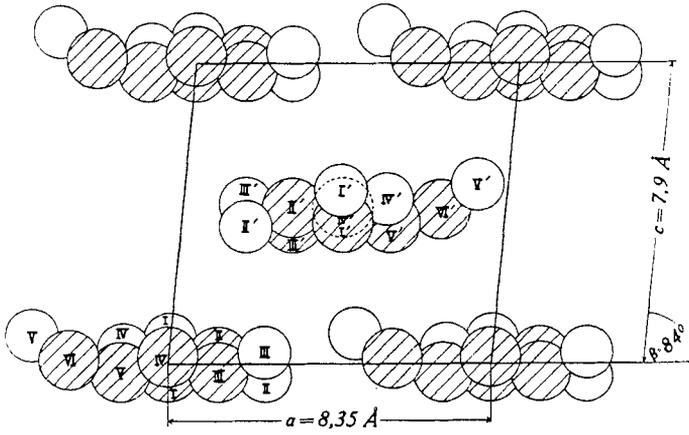


Fig. 4a.

Projection de la maille suivant l'axe b sur le plan $ac \perp b$.

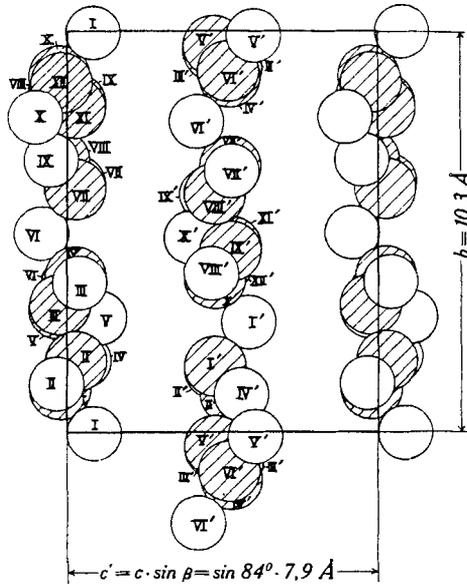


Fig. 4b.

Projection de la maille suivant l'axe a sur un plan $bc' \perp a$.

Planche III.

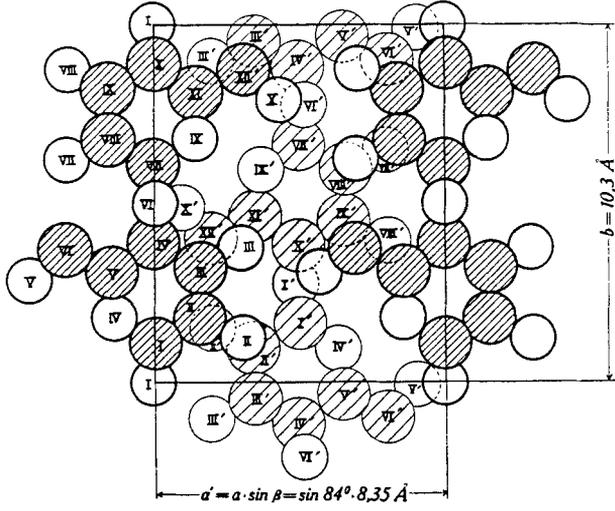


Fig. 4c.

Projection de la maille, suivant l'axe c, sur un plan $a b' \perp c$.

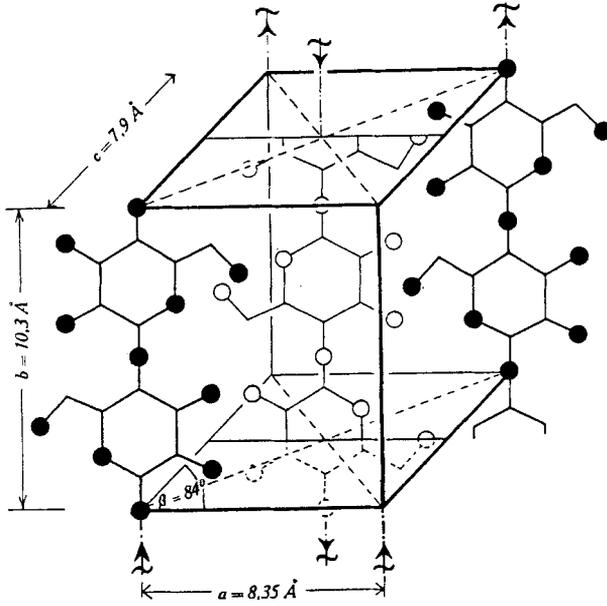


Fig. 5.

Représentation schématique de la maille de la cellulose native.

Planche IV.

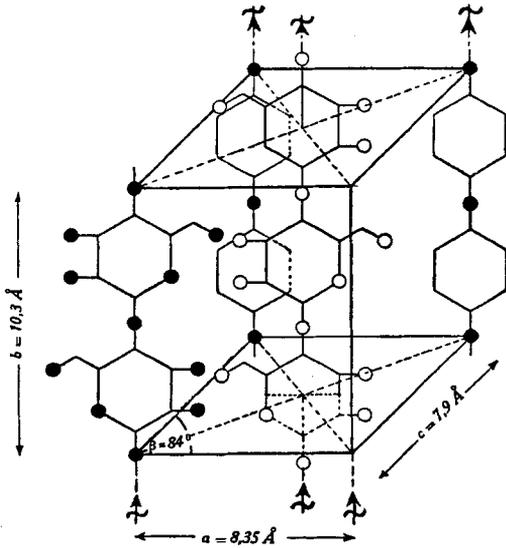


Fig. 6.
Représentation schéma-
tique de la maille de la
cellulose native d'après
Mark et Meyer.

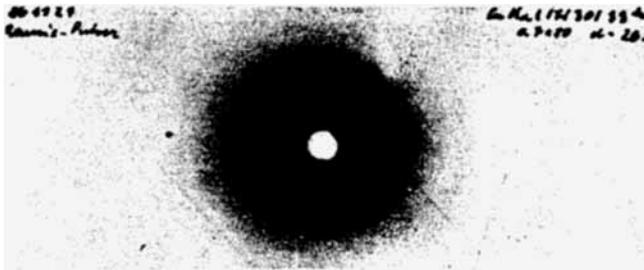


Fig. 7. Diagramme de poudre de ramie. Rayonnement CuK_α .
17 mA., 30 KV. 33 h. Collimateur $0,7 \times 80$ mm. $d = 26,8$ mm.

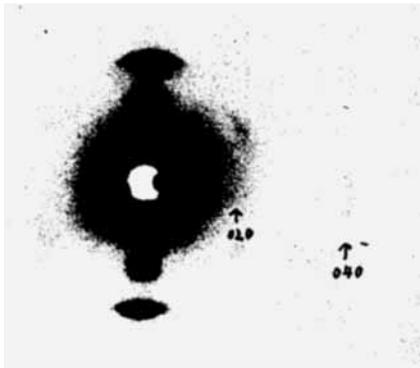


Fig. 8.
Diagramme oblique
de fibre de ramie.
Oscillations entre 0°
et 40° . Rayonnement
 CuK_α . 20 mA., 22
KV. 60 h.
 $d = 27,2$ mm.

reflets $101 + 10\bar{1} + 120 + 021$ et que 002 . En d'autres termes, l'intensité relative de 040 ne peut pas être aussi considérable qu'*Andress* l'a indiqué. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de tâcher de mettre un maximum de masse dans des plans normaux à l'axe des b , séparés par une distance d'un quart de la période d'identité dans cette direction. La raison qui imposait dans le modèle d'*Andress* la position anormale de l'atome d'oxygène O_V fixé au carbone C_{VI} cesse donc d'exister.

Pour pouvoir comparer directement 020 et 040 , nous avons pris un diagramme oblique en faisant osciller la fibre autour d'un axe normal à l'axe de fibre (fig. 8, planche IV). Ce diagramme nous sert en même temps à la recherche du reflet 030 (et éventuellement encore 010), dont *Meyer* et *Mark* ont supposé la présence dans les diagrammes. Ces deux reflets n'ont pas été observés. Si 030 existe néanmoins, son intensité doit être à coup sûr extrêmement faible (faible par rapport à celle de 020 , 020 faible par rapport à 040 , 040 faible par rapport à 002). Le groupe spatial C_2^2 , qui exige l'extinction systématique de $0i0$ (résultant de l'existence des axes hélicoïdaux diagonaux) est donc, pour le moins, une très bonne approximation.

En nous basant sur ces observations, nous aboutissons à un modèle cellobiosique dépourvu de tension, représenté dans la fig. 3, planche I. Il se distingue de celui d'*Andress* par les points suivants :

1. Les atomes du cycle ne sont pas rigoureusement dans un plan; le cycle est légèrement ondulé, ce qui permet de maintenir l'angle tétraédrique régulier. L'atome d'oxygène O_{IV} est celui qui s'écarte le plus du plan du cycle.

2. L'oxygène faisant pont entre les cycles (O_{VI}) est placé symétriquement par rapport aux atomes de carbone voisins. Cet arrangement a été choisi encore pour pouvoir obtenir un angle des valences constant; chez *Andress*, comme le montre la figure 2, l'angle $C_V - C_{IV} - O_{VI} \cong 140^\circ$, et l'angle $C_{VIII} - C_{VII} - O_{VI} \cong 85^\circ$.

3. La chaîne latérale $C_{VI} - O_V$ n'a plus la position tellement écartée du modèle d'*Andress*.

La position des atomes du groupe cellobiosique une fois fixée, on dispose de deux degrés de liberté dans la construction du modèle spatial de la cellulose :

1. Le glissement réciproque des deux familles de chaînes les unes par rapport aux autres, dans la direction de l'axe b .
2. La libre rotation de l'atome O_V autour de la liaison $C_V - C_{VI}$.

La discussion des intensités conduit aux paramètres des atomes figurant dans le tableau I. Les figures 4a à 4c, planches II et III, montrent les projections de la maille élémentaire selon les 3 axes sur des plans normaux à ces axes. En choisissant l'atome O_I comme origine,

les deux familles de chaînes paraissent déplacées les unes par rapport aux autres de 2,9 Å. Grâce à ce déplacement, l'atome O_V' d'une famille de chaînes se trouve placé exactement à la hauteur de l'atome O_I du cycle dans l'autre famille de chaînes. C'est dans cette position que l'espace est rempli de la façon la plus homogène. En outre, il en résulte pour la distance entre O_V d'une chaîne et O_{III} de la chaîne voisine, le chiffre de 2,6 Å en harmonie parfaite avec le chiffre de *Bernal*¹⁾. La fig. 5, planche III représente schématiquement la maille élémentaire à titre de comparaison avec le modèle spatial d'après *Mark et Meyer* (fig. 6, planche IV).

Tableau I.

Paramètres des atomes de la cellulose native.

N ^o de l'atome	a	b	c	N ^o de l'atome	a	b	c
Atomes de carbone.							
I	0,00	0,11	0,97	I'	0,50	0,18	0,47
II	0,16	0,18	0,03	II'	0,34	0,10	0,53
III	0,16	0,32	0,97	III'	0,35	0,96	0,47
IV	0,00	0,39	0,03	IV'	0,50	0,89	0,53
V	0,86	0,31	0,97	V'	0,65	0,97	0,47
VI	0,69	0,37	0,02	VI'	0,80	0,91	0,52
VII	0,00	0,61	0,03	VII'	0,50	0,68	0,53
VIII	0,84	0,68	0,97	VIII'	0,66	0,60	0,47
IX	0,84	0,82	0,03	IX'	0,65	0,46	0,53
X	0,00	0,89	0,97	X'	0,50	0,39	0,47
XI	0,14	0,81	0,03	XI'	0,35	0,47	0,53
XII	0,31	0,87	0,98	XII'	0,20	0,50	0,48
Atomes d'oxygène.							
I	0,00	0,00	0,08	I'	0,49	0,28	0,58
II	0,30	0,13	0,96	II'	0,20	0,16	0,46
III	0,30	0,38	0,04	III'	0,20	0,91	0,54
IV	0,86	0,18	0,05	IV'	0,63	0,10	0,55
V	0,57	0,29	0,11	V'	0,91	0,00	0,61
VI	0,00	0,50	0,92	VI'	0,51	0,78	0,42
VII	0,70	0,63	0,04	VII'	0,80	0,66	0,54
VIII	0,70	0,88	0,96	VIII'	0,80	0,41	0,46
IX	0,14	0,68	0,95	IX'	0,37	0,60	0,45
X	0,43	0,79	0,89	X'	0,09	0,50	0,39

Dans les tableaux II à IV, on trouvera les intensités estimées, et calculées à l'aide des paramètres du tableau I pour le diagramme

¹⁾ Proc. Roy. Soc., London [A] 151, 384 (1936).

Tableau II.
Intensités calculées et estimées sur le diagramme de fibre.

hkl	ϑ	Intensité		hkl	ϑ	Intensité	
		calc.	estim.			calc.	estim.
100	5,3°	<1	zéro	310	16,7°	43	m
001	5,6°	0		212	17,0°	14	
101	7,3°	390		311	17,1°	22	
101̄	8,1°	330	tr. fo	013	17,6°	12	tr. fa
200	10,7°	1	tr. fo	113	17,9°	2	
002	11,3°	1590	t. très fo	311̄	18,3°	18	
201	11,6°	4	t. très fa	113	19,0°	6	zéro
102	12,0°	23		312	19,4°	15	
201̄	12,6°	6		213	19,8°	14	
102̄	13,0°	21	m (flou)	312̄	21,4°	7	fo
202	14,8°	10		213	21,8°	11	
300	16,1°	1		120	10,1°	100	
202̄	16,5°	14	fa	021	10,3°	132	zéro
301	16,6°	38		121	11,3°	24	
003	17,1°	0		121̄	11,9°	33	
103	17,4°	61	fa	220	13,8°	<1	m—fa
301̄	17,7°	33		022	14,3°	2	
103̄	18,5°	48		221	14,5°	41	
302	18,8°	17	tr. fa	122	14,8°	15	zéro
203	19,3°	2		221̄	15,4°	30	
302̄	20,9°	11		122̄	15,7°	15	
203̄	21,3°	9	fa	222	17,2°	4	m—fa
400	21,8°	<1		320	18,4°	104	
401	21,9°	1		222̄	18,7°	3	
303	22,5°	5	tr. fa	321	18,8°	21	zéro
004	23,1°	51		023	19,2°	10	
104	23,1°	5		123	19,5°	3	
401̄	23,2°	4	fa	321̄	19,8°	25	m—fa
402	23,6°	<1		123̄	20,3°	3	
110	6,8°	32	fa	130	14,0°	158	m—fo
011	7,1°	21		031	14,2°	<1	
111	8,5°	3		131	14,9°	47	
111̄	9,3°	2	cachée par 002	131̄	15,4°	44	m—fa
210	11,6°	4		230	16,9°	1	
012	12,1°	42		032	17,3°	51	
211	12,3°	11	tr. fa	231	17,5°	45	zéro
112	12,8°	57		132	17,8°	12	
211̄	13,4°	11		231̄	18,2°	42	
112̄	13,6°	12	zéro	132̄	18,5°	10	m—fo
212	15,4°	9		zéro			

de fibre, le diagramme de poudre et le diagramme de fibre à incidence variable. Les intensités du diagramme de fibre ont été calculées à l'aide de la formule:

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \tau |S|^2 \quad 1)$$

D'après les Tables internationales¹⁾, le facteur de rotation pour des photographies sur films plans, est exprimé par:

$$\tau = \frac{1}{\sin \beta} \quad 2)$$

où β est égale à l'angle formé par les traces des plans de réflexion et de la direction de la fibre sur la plaque. Les facteurs de diffraction atomique ont également été relevés dans ces Tables internationales.

Tableau III.

Intensités calculées et estimées sur le diagramme de poudre.

hkl	Intensité		hkl	Intensité		hkl	Intensité	
	calc.	estim.		calc.	estim.		calc.	estim.
100	1	zéro	211	19	zéro	300	<1	zéro
001	0		20 $\bar{1}$	5	fa	20 $\bar{2}$	10	fa
110	85		112	99		301	27	
011	53		10 $\bar{2}$	19	310	58		
101	610	t. tr. fo (flou)	21 $\bar{1}$	18	zéro	230	1	
10 $\bar{1}$	470		11 $\bar{2}$	19		21 $\bar{2}$	19	
111	6		220	<1	311	29		
020	14		130	99	003	0		
11 $\bar{1}$	4	zéro	031	<1	fa	222	5	m
120	116		022	2		032	44	
021	161		221	52	103	41		
200	1		202	8	040	43		
121	32	t. tr. fo	122	20	fa	231	39	m
002	1610		131	37		013	15	
210	8		22 $\bar{1}$	37	(flou)	30 $\bar{1}$	21	
201	4		131	36	132	11		
12 $\bar{1}$	45	zéro	212	13	fa	113	3	m
102	22		12 $\bar{2}$	20				
012	75							

Pour le diagramme de poudre, les intensités ont été calculées d'après la formule:

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot s |S|^2 \quad 3)$$

où s est le facteur de multiplicité des plans.

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, *Bornträger*, Berlin 1935.

Les intensités calculées sont en bon accord avec l'observation. En d'autres termes, *l'analyse aux rayons X apporte une confirmation de notre modèle spatial de la cellulose native, comportant deux familles de chaînes d'orientations opposées.*

Tableau IV.

Intensités des diatropes calculées et estimées sur le diagramme oblique.

h k l	ϑ	Intensité	
		calc.	estim.
010	4,3°	0	zéro
020	8,6°	11	fa
030	13,0°	0	zéro
040	17,4°	65	fo
050	21,9°	0	zéro

Nous pouvons donc décrire comme suit la structure de la cellulose native: elle est formée de deux familles de chaînes cellobiosiques, d'orientations opposées, parallèles à la direction de fibre (axe *b*). Dans chaque chaîne, toutes les distances interatomiques correspondent à des liaisons par valence principale: distance C — C = $1,54 \pm 0,01$ Å, distance C — O = $1,45 \pm 0,03$ Å (*premier élément de structure: chaînes*).

Dans la direction de l'axe des *a*, ces chaînes sont associées par les valences résiduelles très fortes se manifestant chaque fois entre deux fonctions hydroxyles (« Hydroxylbonds » de Bernal). On trouve donc des réticules parallèles au plan *a, b*, formés de chaînes identiques; distance OH — OH entre deux chaînes 2,6 Å (*2ème élément de structure: réticules*). Ces réticules sont réunis par le jeu de valences secondaires en un réseau. Les orientations par rapport à l'axe des *b* de réticules voisines sont toujours de sens opposé. La plus petite distance entre deux réticules se trouve entre l'atome O_v d'un premier réticule et les atomes, respectivement C_i' et C_x' d'un second réticule. Elle est de 3,1 Å. La plus petite distance entre deux fonctions hydroxyles (entre O_v et O_i') est de 3,8 Å. Les atomes de carbone se trouvent tous à des distances supérieures à 3,5 Å les uns des autres (*3ème élément de structure: réseau spatial*).

Nous devons encore signaler que la position attribuée à O_v (tableau I) ne représente peut-être qu'une moyenne. Nous avons déjà rappelé plus haut la libre rotation de cet atome d'oxygène autour de la liaison C_v—C_{vi}, qui précède immédiatement, ce qui confère à cet atome d'oxygène un maximum de mobilité dans la chaîne. Il pourra donc exécuter des oscillations autour d'une position d'équilibre, oscillations que sa position dans le modèle spatial adopté rend possible sans qu'elles entraînent des variations appréciables des distances interatomiques.

Il va de soi que cet arrangement en deux familles de chaînes à orientations opposées doit se retrouver dans tous les dérivés de la cellulose. Ceci s'applique en particulier à ce qu'on appelle l'hydrate de cellulose, qui n'est qu'une modification allotropique de la cellulose. Les indications d'*Andress*¹⁾ concernant les positions des atomes dans l'hydrate de cellulose devront donc également être soumises à une révision.

RÉSUMÉ.

Partant d'un modèle de la cellobiose, dans lequel les angles et les distances interatomiques sont en harmonie avec les données actuelles, un nouveau modèle spatial de la cellulose a été construit. Dans ce modèle, les deux chaînes cellobiosiques qui traversent la maille élémentaire parallèlement à l'axe *b*, ont des directions opposées. Les paramètres des atomes ont été trouvés à l'aide des intensités relatives des interférences aux Rayons X.

Remarque. Pendant la correction des épreuves de ce travail, une publication de *Sauter* a paru dans le *Z. physikal. Ch.* [B] 35, 83 (1937). Cet auteur croit arriver à un modèle qui diffère en plusieurs points de celui décrit ci-dessus. Ses conclusions, dont une partie est purement hypothétique, sont, dans une large mesure, le résultat d'une technique défectueuse et d'une méconnaissance de la théorie. Nous reviendrons en un autre endroit sur les nombreuses erreurs contenues dans la publication citée.

Genève, Laboratoires de chimie inorganique
et organique de l'Université.

32. Sexualhormone XX²⁾. Herstellung von Oxyden aus Δ^5 -Cholestenon und aus Δ^5 -Androstendion

von L. Ruzicka und Werner Bosshard.

(12. II. 37.)

Als Ausgangsstoffe für weitere Umwandlungen benötigten wir die Oxyde des Δ^5 -Cholestenons und des Δ^5 -Androstendions. Die Herstellung des ersteren durch vorsichtige Oxydation von Cholesterin-oxyd mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur war nicht möglich. Wir erhielten dabei das schon öfters beschriebene 5-Oxy-cholestandion-(3,6)³⁾. Es wurde daher die Einwirkung von Benzopersäure auf Δ^5 -Cholestenon und Δ^5 -Androstendion (I)⁴⁾ untersucht, wobei in der Tat die entsprechenden Oxyde (II) entstanden.

¹⁾ *Z. physik. Ch.* [B] 4, 190 (1929).

²⁾ *XIX. Mitt. Helv.* 19, 1407 (1936).

³⁾ *Mauthner und Suida*, *M.* 17, 579 (1896); *Pickard und Yates*, *Soc.* 93, 1678 (1908); *Windaus*, *Arch. Pharm.* 246, 117 (1908).

⁴⁾ *Butenandt und Schmidt-Thomé*, *B.* 69, 882 (1936).