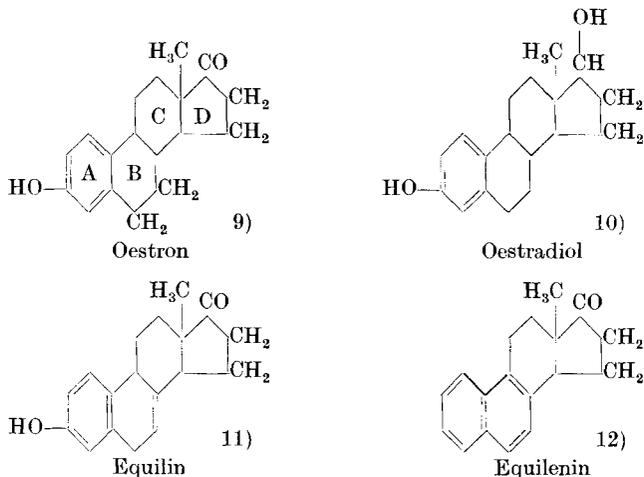


Der Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbenreaktion geht in diesem Falle eindeutig aus den folgenden Formelbildern 9, 10, 11, 12 der vier genannten weiblichen Sexualhormone hervor.



Es wird besonders interessant sein, zu prüfen, welche Verschiebung die erwähnten Farbenreaktionen durch die vollständige oder teilweise Hydrierung des Ringes A erfahren. Wir behalten uns vor, in dieser Hinsicht die Körper der Androsteron-, Testosteron- und Progesterongruppe in der angegebenen Weise zu untersuchen und die Auswertbarkeit der betreffenden Reaktionen in Körperflüssigkeiten usw. zu prüfen.

Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie  
der Universität Bern.

## 6. Les celluloses régénérées.

(Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose VII)<sup>1)</sup>

par Kurt H. Meyer, Lore Misch et N. P. Badenhuizen.

(10. XII. 38.)

### 1. Forme et arrangement des chaînes dans les modifications de la cellulose.

Comme Herzog et Jancke l'ont démontré en 1920, la cellulose, régénérée à partir de l'alcali-cellulose, ne montre pas le même diagramme de rayons X que la cellulose native. On appelle la cellulose qui fournit ce diagramme, l'*hydrate de cellulose*, bien qu'il ne s'agisse

<sup>1)</sup> VI<sup>me</sup> communication Helv. **20**, 232 (1937).

pas d'un hydrate, mais d'une forme allotropique de la cellulose même. Le réseau de l'hydrate de cellulose est monoclinique; la maille élémentaire qui est traversée par deux chaînes de cellulose, a les dimensions suivantes:

$$a = 8,14 \text{ \AA}; \quad b = 10,30 \text{ \AA} \text{ (axe de la fibre)}; \quad c = 9,14 \text{ \AA}; \quad \beta = 62^\circ.$$

Andress<sup>1)</sup> a tenté d'établir un modèle spatial de l'hydrate de cellulose. Dans son modèle, toutes les chaînes sont dirigées dans le même sens, ce qui est très improbable, si l'on considère certains faits qui ont été discutés ailleurs<sup>2)</sup>. D'autre part, son modèle se base sur des constantes de distances et d'angles qui ne sont pas très satisfaisantes.

On peut toutefois conserver les indications suivantes: l'angle  $\beta$  beaucoup plus aigu que pour la cellulose native indique que les couches de chaînes plates, dont la projection sur le plan équatorial vient sur l'axe  $a$ , ont été déplacées le long de  $a$ , relativement aux couches voisines qui se projettent au centre de la maille. En outre, la diminution du rapport des intensités de (002) et de (10 $\bar{1}$ ) laisse conclure que les plans des chaînes presque planes ou encore mieux des rubans sont tournés en dehors du plan  $ab$ . Les figures 1 et 2 représentent schématiquement la situation des chaînes dans la maille élémentaire pour la cellulose native et pour l'hydrate de cellulose; les ovales indiquent les coupes perpendiculaires à l'axe  $b$  à travers les anneaux de glucose.

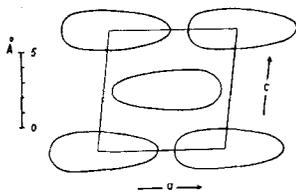


Fig. 1.

Cellulose native

$$a = 8,35 \text{ \AA}, \quad c = 7,9 \text{ \AA}, \quad \beta = 84^\circ.$$

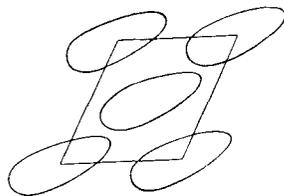


Fig. 2.

Hydrate de cellulose

$$a = 8,14 \text{ \AA}, \quad c = 9,14 \text{ \AA}, \quad \beta = 62^\circ.$$

La forme des chaînes est probablement la même dans les deux modifications. Les restes de glucose se suivent dans chaque chaîne après une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe de la chaîne.

En dehors de ces deux formes, il existe encore une troisième modification, la cellulose III que Hess et Gundermann<sup>3)</sup> obtinrent par régénération de la cellulose à partir de sa combinaison avec l'ammoniac. Dans cette modification aussi, les chaînes ont probablement une forme semblable à celle que l'on trouve dans les

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **122**, 26 (1926).

<sup>2)</sup> VI<sup>me</sup> communication Helv. **20**, 232 (1937).

<sup>3)</sup> B. **70**, 1788 (1937).

deux autres modifications. Les intensités des interférences équatoriales semblent indiquer que les rubans de cellulose sont encore plus fortement tournés en dehors du plan *ab* que dans l'hydrate de cellulose: ils se trouvent disposés environ parallèlement au plan diagonal ( $10\bar{1}$ ).

On peut obtenir d'autres celluloses dont le réseau est fortement perturbé: *Hess et Gundermann*<sup>1)</sup> ont observé une modification semblable après décomposition à basse température d'une seconde combinaison de la cellulose avec l'ammoniac. Une autre modification à réseau perturbé s'obtient par dénitrification prudente de la nitrocellulose.

## II. Stabilité des différentes modifications.

La cellulose III se transforme, d'après *Hess et Gundermann*<sup>1)</sup>, par chauffage dans l'eau en cellulose native; la cellulose III est donc une forme instable. Par contre, il est moins facile de déterminer, si la cellulose naturelle ou bien l'hydrate de cellulose que l'on obtient à partir de la plupart des combinaisons, représente la forme la plus stable. Cette question a été discutée à plusieurs reprises sans que les auteurs soient arrivés à une conclusion définitive. Voici ce que nous avons observé<sup>2)</sup>.

Après chauffage à 140° durant une demi-heure dans la formamide de l'hydrate de cellulose sous forme d'une soie visqueuse fortement étirée (soie *Lilienfeld*), le diagramme des rayons X montre à côté des interférences de l'hydrate de cellulose, l'apparition de celles de la cellulose native. Par chauffage à 200° dans l'eau sous pression ou dans la formamide, les interférences de la cellulose native deviennent plus marquées; après un traitement d'une demi-heure dans la glycérine à 250°, l'hydrate de cellulose se transforme en grande partie en cellulose native.

L'hydrate de cellulose préparé à partir de la ramie par traitement avec de l'alcali et décomposition consécutive de l'alcali-cellulose par l'eau, se transforme dans les mêmes conditions beaucoup plus lentement en cellulose native.

La visqueuse sèche reste intacte jusqu'à 200°; à 300° il se forme en 10 minutes un peu de cellulose native. L'eau et d'autres liquides dipolaires accélèrent donc la transformation.

La cellulose native n'est pas affectée par un traitement de ce genre. D'autre part cependant, l'hydrate de cellulose une fois formé, ne se transforme plus à des températures inférieures à 120° en la modification native avec une vitesse mesurable.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Une note préliminaire sur ces expériences a été publiée dans *Nature* **140**, 281 (1937). Des résultats analogues ont été obtenus par *Kubo et Kanamaru* presque simultanément. (*Z. physikal. Ch.* [A] **182**, 347 (1938)).

Ces expériences montrent qu'une *transformation spontanée* de l'*hydrate de cellulose* en *cellulose naturelle* est possible entre 100 et 300°. Par conséquent, dans cet intervalle de température la *cellulose native est la forme stable*. Pour les températures plus basses, les observations suivantes semblent donner une indication:

Hess et Gundermann<sup>1)</sup> observèrent lors de la décomposition par l'eau à 100° de la cellulose sodée la formation d'un peu de cellulose native; nous avons observé cette modification après décomposition par de l'eau à 60° de la cellulose sodée I et avec la cellulose sodée III même à la température ordinaire.

L'ensemble de ces résultats s'explique si l'on admet que la décomposition prudente de la cellulose sodée conduit à l'*hydrate de cellulose, instable à la température ordinaire*, mais dont la vitesse de transformation en cellulose native stable est très faible à cette température. La vitesse de transformation est d'autant plus petite que les cristallites sont plus grands (ex. l'hydrate de cellulose préparé, à partir de la ramie); elle est au maximum, lorsque le réseau de l'hydrate de cellulose est en état naissant. *La cellulose native serait donc la modification stable à la température ordinaire.*

### III. La formation de l'hydrate de cellulose.

Nos résultats semblent donc montrer que la cellulose naturelle est la forme stable. Cependant, c'est l'hydrate de cellulose qui se forme à partir de la plupart des combinaisons qui permettent une régénération de la cellulose. Cette contradiction apparente s'éclaircit lorsqu'on considère le *mécanisme de la formation de l'hydrate de cellulose* en comparant le réseau des différents dérivés.

Les dérivés de la cellulose se laissent grouper en plusieurs familles. Une première famille de dérivés montre la même période d'identité que la cellulose: 10,3 Å. La forme des chaînes de ces dérivés est grosso modo la même que chez la cellulose. La projection sur le plan équatorial *ac* de deux restes voisins d'une même chaîne est représentée schématiquement dans la figure 3.

Dans une deuxième famille, on trouve une période d'identité de 15,3 Å. D'après Gundermann<sup>2)</sup> les chaînes possèdent probablement des trigyles héliocoidaux. La projection de trois restes glucose adjacents d'une chaîne sur le plan équatorial se présente par conséquent comme l'indique schématiquement la figure 4.

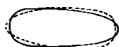


Fig. 3.

Projection de la chaîne sur le plan *ac*.  
Famille 10,3 Å.

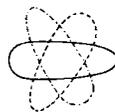


Fig. 4.

Projection de la chaîne sur le plan *ac*.  
Famille 15,3 Å.

<sup>1)</sup> B. 70, 527 (1937).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. [B] 37, 387 (1937).

A cette famille appartient la *cellulose sodée II*. Sur le diagramme que donne cette substance, on peut reconnaître sans difficulté trois interférences équatoriales, qui correspondent à des distances de 5,93 Å, 5,36 Å et 3,89 Å.

Chez *tous* les dérivés on retrouve une interférence équatoriale qui correspond à une distance d'environ 4 Å. Dans la cellulose native et dans l'hydrate de cellulose, cette interférence a l'indice 002. En outre on trouve deux autres interférences dont les positions varient d'une substance à l'autre (101 et 10 $\bar{1}$ ). Cette variation correspond à l'agrandissement du réseau, dû à la pénétration du réactif et au déplacement des couches de rubans qui en résulte. D'ailleurs, les intensités relatives de (10 $\bar{1}$ ) et (002) indiquent que les rubans ne restent pas dans le plan *ab*.

Les projections sur le plan *ac* des rubans de cellulose dans la première famille de composés, projections que l'on peut déduire de ces considérations, sont représentées dans la figure 5 pour la *cellulose sodée I*, la figure 6 pour la *cellulose sodée III*, la figure 7 pour la *cellulose sodée IV*. Le diagramme de cette dernière substance ne diffère pas de celui de la « *Wassercellulose* » décrite par *Sakurada*<sup>1)</sup>. La figure 8 représente la combinaison d'addition de la cellulose avec l'acide nitrique (composé de *Knecht*).

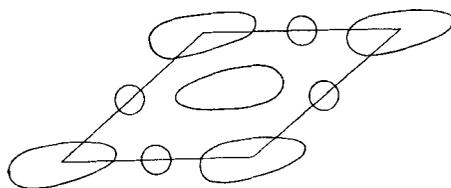


Fig. 5.

Cellulose sodée I (*Schramek*, Koll. Beih. **40**, 129 (1934)).  
 $a/2 = 12,8 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 40^\circ$ .

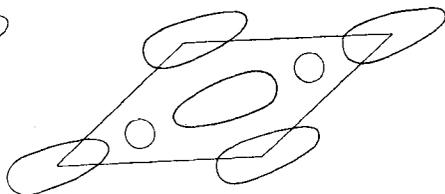


Fig. 6.

Cellulose sodée III (*Hess et Trogus*, Zellulosechemie **15**, 3 (1934)).  
 $a = 12 \text{ \AA}$ ,  $c = 14 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 40^\circ$ .

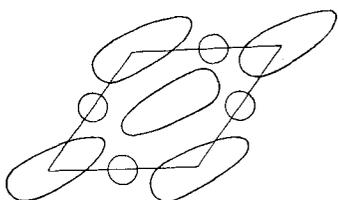


Fig. 7.

Cellulose sodée IV (*Hess et Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **11**, 381 (1931)).  
 $a = 10,0 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,98 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 52^\circ$ .

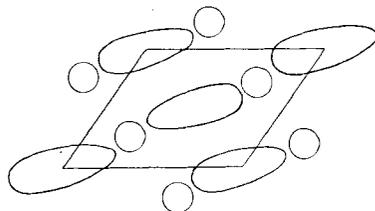


Fig. 8.

Composé de *Knecht* (cellulose -HNO<sub>3</sub>) (*Andress*, Z. physikal. Ch. **136**, 279 (1928)).  
 $a = 12,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,28 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 53^\circ$ .

<sup>1)</sup> Koll. Z. **77**, 346 (1936).

On reconnaît que la structure de l'hydrate de cellulose est jusqu'à un certain point *préformée* dans ces combinaisons. Le réactif en pénétrant entre les chaînes, les *sépare* les unes des autres et les couches de chaînes se *déplacent* en même temps le long de l'axe *a*. Si le réactif est éliminé, les *chaînes se rapprochent* de nouveau les unes des autres, *tandis que le déplacement le long de a persiste*: il se forme ainsi le réseau de l'hydrate de cellulose.

Notons ici que dans un important travail *Sakurada*<sup>1)</sup> a montré qu'il est possible de déplacer dans la cellulose sodée I l'alcali par de l'eau. Par une décomposition très prudente de la première substance, on peut obtenir ainsi un vrai hydrate de la cellulose à maille agrandie. Le diagramme de ce dérivé est pratiquement identique à celui de la cellulose sodée IV.

#### IV. *Décomposition de différentes alcali-celluloses.*

Nous avons effectué un certain nombre d'essais sur le passage de différentes celluloses sodées en cellulose au moyen d'eau ou d'alcool; les échantillons obtenus furent examinés chimiquement et à l'aide des rayons X.

La *cellulose sodée I*, qui se forme par l'action d'une solution de soude caustique à 17%, donna après lavage avec l'alcool jusqu'à abaissement de la teneur en soude caustique de la fibre à 11%, le diagramme de la cellulose sodée IV, identique au diagramme de la « Wassercellulose ». Lorsqu'on continue le lavage ensuite avec l'eau, le diagramme ne change pas, bien que l'alcali soit extrait. En continuant par contre de laver avec de l'alcool, on obtient finalement l'hydrate de cellulose. Il semble donc, comme le pense *Sakurada*, que dans le réseau l'eau se substitue à la soude caustique.

Le réseau de la *cellulose sodée II* (période de fibre 15,3 Å), qui se forme lors du traitement par la soude caustique à 27%, subsiste si on lave à l'alcool, même encore pour une teneur des fibres d'environ 10% de soude caustique. Si on lave à fond avec l'eau jusqu'à l'élimination de l'alcali, on obtient un réseau défectueux de la « Wassercellulose » qui, par séchage, se transforme en celui de l'hydrate de cellulose. On ne peut conserver la structure trigonale de la chaîne telle qu'on la trouve dans la cellulose sodée II que par la présence dans le réseau d'un réactif; l'élimination du réactif rétablit aussitôt la forme ordinaire (digonale) de la chaîne.

La *cellulose sodée III* s'obtient par mercerisation à température plus élevée. Les rubans sont semblables à ceux de la cellulose III, leur plan est parallèle au plan 10 $\bar{1}$  (fig. 6). Par décomposition avec de l'eau ou de l'alcool, il se forme l'hydrate de cellulose à côté de la cellulose native. Il se peut que la cellulose III se forme intermédiairement; n'étant pas stable, elle se transforme spontanément pour une part en cellulose native, pour l'autre en hydrate de cellulose.

<sup>1)</sup> l. c.

D'autres essais de lavage montrent que l'on peut trouver certains réseaux caractéristiques pour des teneurs très différentes en soude caustique; p. ex. les fibres contenant 22 % d'alcali ont le diagramme de cellulose sodée II à peine plus net que le diagramme obtenu avec des préparations dans lesquelles l'alcali avait été éliminée jusqu'à une teneur de 10 %. Le diagramme de la cellulose sodée IV (= « Wassercellulose »), pour prendre un autre exemple, a été observé pour des teneurs de la fibre comprise entre 0 et 7 % de soude caustique. Ces observations montrent en outre la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit, phénomène qui a été souvent observé par *Hess*<sup>1)</sup>.

D'une manière générale, on peut dire que les chaînes (rubans) de cellulose tentent à conserver la situation qui a résulté d'une réaction déterminée; on peut même introduire de l'eau dans les espaces laissés libres dans le réseau par l'élimination du réactif.

On peut supposer avec *Mark* et *Mathieu*<sup>2)</sup> que dans les stades intermédiaires les chaînes seulement sont ordonnées tandis que les réactifs se répartissent statistiquement le long des chaînes.

Nous tenons à remercier M. *Hohenemser* de l'exécution d'une série d'essais.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique  
de l'Université de Genève.

## 7. Über Ester des $\alpha$ -Tocopherols

von V. Demole, O. Isler, B. H. Ringier, H. Salomon und P. Karrer.

(13. XII. 38.)

Über die Wirksamkeit von Tocopherol-estern als Vitamin-E-Präparate ist bisher wenig bekannt geworden. Während nach *Evans* und *Burr*<sup>3)</sup> die Vitamin-E-haltigen, unverseifbaren Anteile aus Weizenkeimlingsöl durch Acetylierung ihre Wirksamkeit einbüßen, fand *H. S. Olcott*<sup>4)</sup> solche Präparate nach der Acetylierung und Benzoylierung immer noch voll wirksam.

Die leichtere Zugänglichkeit des synthetischen *d,l*- $\alpha$ -Tocopherols erlaubte es nun, verschiedene Ester dieser Verbindung rein herzustellen und der biologischen Prüfung zuzuführen. Zum Vergleich wurde auch ein Ester des natürlichen Tocopherols beigezogen.

<sup>1)</sup> Voir p. ex. *K. Hess*, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II. Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Untersuchung der Zellulose. Leipzig 1934.

<sup>2)</sup> *H. Mark*, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932; *Mathieu*, Réactions topochimiques. Paris, Hermann 1936; voir aussi *Meyer-Mark*, Aufbau der Hochpolymeren, Leipzig 1932, page 141.

<sup>3)</sup> Mem. Univ. California **8**, 123 (1927).

<sup>4)</sup> J. Biol. Chem. **104**, 423 (1934); **110**, 695 (1935).