

several days. It was found that a single phase, well-crystallized material was produced using this technique, whereas some unreacted material was present in the dry fired materials.

$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ has the garnet structure. The X-ray diffraction powder pattern is given in the Table. The cell size, determined from this pattern is $12.804 \pm 0.002 \text{ \AA}$. The index of refraction is 1.805 ± 0.003^2 .

Zusammenfassung. $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ wurde in chemisch homogener Form auf hydrothermale Weg hergestellt.

Es besitzt eine Garnet-Struktur mit dem Gitterparameter $a_0 = 12,804 \text{ \AA}$.

THELMA ISAACS

Westinghouse Research Laboratories,
Pittsburgh (Pennsylvania 15235, USA),
4 November 1968.

¹ B. V. MILL, Soviet Phys. Dokl. 10, 1015 (1966).

² Appreciation is expressed to G. HARKNESS for her help in the synthesis of this compound.

Sur la pyrolyse d' α -acétoxy cétones. Pyrolyse du tétraacétyl-7,12,15,32 nor-16 glaucanol

Dans le cadre de l'étude des substances amères des Simarubacées, nous nous sommes proposés de réaliser une corrélation expérimentale entre les constituants caractéristiques de *Simaruba glauca*¹ et ceux de *Samadera indica*². Dans ce but, nous envisagions de préparer un dérivé commun de la glaucarubine I (1a) et de la samaderine II (2). A cet effet, il s'agissait de transformer la glaucarubine I en dérivé VI.

L'aldéhyde formiate III (1b), produit de dégradation de la glaucarubine, traité par le diborane, conduit au tétrol IVa qui, par acétylation, fournit le composé IVb, $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_9$, que nous appelons tétraacétyl-7,12,15,32 nor-16 glaucanol. Les spectres de RMN des composés IVa et IVb montrent l'absence de fonction aldéhydique alors que la présence de la cétone en C-11 est confirmée par l'effet Cotton notable du composé IVb en dichroïsme circulaire (D.C.) ($\Delta\epsilon_{283} = -0,05$, $\Delta\epsilon_{314} = +0,52$, $\Delta\epsilon_{325} = +0,36$).

Nous pensions préparer le composé VI par réduction du triacétate V que l'on devait obtenir par pyrolyse du tétraacétate IVb, mettant en jeu une élimination *cis* du groupe-ment acétoxy α -axial en C-7.

Or, la décomposition thermique du tétraacétate IVb conduit à un mélange complexe duquel nous isolons, en plus de tétraacétate de départ IVb, un composé non cristallisé homogène en chromatographie sur couche mince.

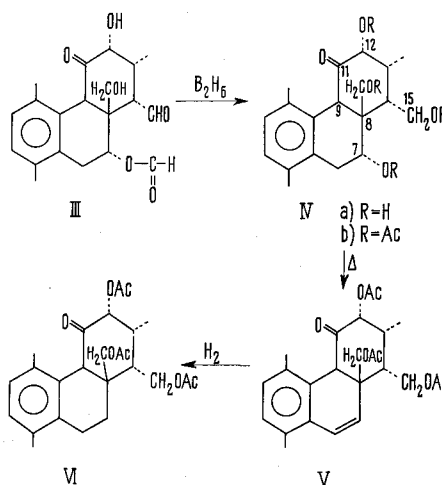
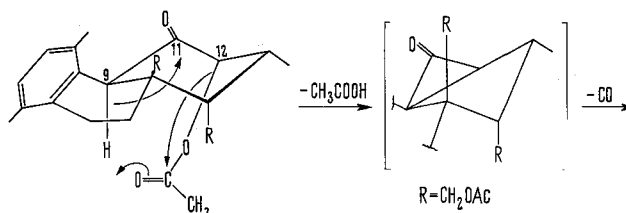
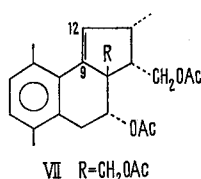
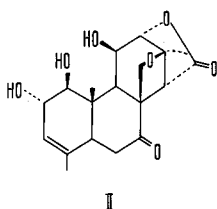
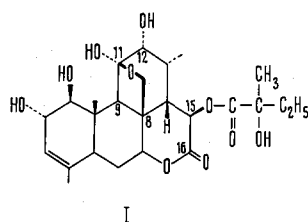
Les propriétés physiques de ce dernier ne sont pas compatibles avec la structure du composé éthylénique V attendu mais suggère la formule VII. En effet:

(a) Alors que le tétraacétate IVb révèle en D.C. un effet Cotton, le dichrogramme du produit de pyrolyse en est dépourvu.

(b) La mesure de masse de ce composé indique qu'il possède la formule brute $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (Calc. pour $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$: 414,2042; Tr.: 414,2042). Ce poids moléculaire est inférieur à celui du composé IVb (p.m. = 502) de 88 unités

¹ J. POLONSKY, C. FOUQUEY et A. GAUDEMER, Bull. Soc. chim. Fr. 1827, 1818 (1964).

² J. ZYLBER et J. POLONSKY, Bull. Soc. chim. Fr. 2016 (1964).



de masse, ce qui correspond à la perte d'une molécule d'acide acétique et d'une molécule d'oxyde de carbone³.

Son spectre de RMN diffère essentiellement de celui du tétraacétate IV b par l'absence du signal dû au proton H_9 et par la disparition d'un singulet de groupement acétoxy et par la présence d'un doublet à 357 Hz attribuable à un proton vinylique.

Ces modifications suggèrent que le produit de thermolyse possède trois fonctions acétoxy et une double liaison trisubstituée. Le déplacement paramagnétique du signal dû au méthyle en C-1 (145 Hz) ainsi que l'absorption UV de ce composé ($\lambda_{max} = 254$ nm; $\epsilon = 10.120$) indique que le double liaison est conjuguée au noyau aromatique et par conséquent en position 9-12.

L'ensemble de ces résultats conduit à attribuer au produit de dégradation pyrolytique la formule VII. La formation de ce composé que nous appelons triacetyl-7, 15, 32 bis nor-11, 16 glaucanol, peut s'expliquer par le mécanisme schématisé ci-dessous:

Signalons que plusieurs auteurs⁴⁻⁷ ont déjà rapporté la décomposition thermique de certaines α -acétoxy-cyclohexanones plus ou moins substituées. Certains des produits obtenus sont des dérivés cyclo-penténiques qui résulteraient de la perte d'oxyde de carbone avec contraction de cycle.

Plus récemment, CARLSON et BATEMAN⁸ ont pu préparer le cyclononène par thermolyse de l'acétoxy-1 cyclo décanone. Par ailleurs, COOKSON et coll.⁹ ont rapporté l'obtention du stilbène par décomposition thermique de la benzyl α -acétoxy benzyl cétone ($C_6H_5-CH_2-CO-CH(OAc)-C_6H_5$)¹⁰.

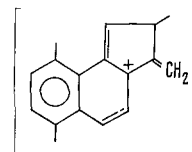
Summary. The pyrolysis of 7,12,15,32-tetraacetyl 16-nor glaucanol IV b (a degradation product of glaucarubin) leads to the olefin 7,15,32-triacetyl 11,16-bis nor

glaucanol VII which has a contracted ring C. A mechanism is proposed for the formation of compound VII.

J. ZYLBER

*Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S.,
91 Gif-sur-Yvette (France), 18 novembre 1968.*

³ Il est intéressant de signaler que les spectres de masse du composé tétraacétyl IV b et du produit de pyrolyse VII présentent tous les deux un pic important à m/e 221. La mesure de masse de cet ion indique qu'il a la composition $C_{17}H_{17}$ (Calc. pour $C_{17}H_{17}$: 221, 1330; Tr.: 221, 1336). Nous lui attribuons la formule suivante (ou une structure mésomère).



L'obtention de cet ion à partir du composé IV b suggère qu'une contraction du cycle C analogue à celle observée au cours de la pyrolyse a lieu également lors de la mesure du spectre.

⁴ J. COLONGE et J. C. DUBIN, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci., Paris 250, 553 (1960).

⁵ J. COLONGE et J. C. DUBIN, Bull. Soc. chim. Fr. 1180 (1960).

⁶ K. L. WILLIAMSON, R. T. KELLER, G. S. FOUKEN, J. SZMUSZKOVICZ et W. S. JOHNSON, J. org. Chem. 27, 1612 (1962).

⁷ T. A. SPENCER, S. W. BALDWIN et K. K. SCHMIEGEL, J. org. Chem. 30, 1294 (1965).

⁸ R. G. CARLSON et J. H. BATEMAN, J. org. Chem. 32, 1608 (1967).

⁹ R. C. COOKSON, M. J. NYE et G. SUBRAHMANYAM, J. chem. Soc. 32, 473 (1967).

¹⁰ Nous remercions vivement Mme J. POLONSKY pour l'intérêt témoigné à ce travail. - Nous adressons nos remerciements à B. C. DAS et P. VARENNE pour les spectres de masse et les mesures de masse à haute résolution et à Mme L. ALAIS pour les spectres de RMN.

New Carotenoids from *Streptomyces mediolani* n. sp.

Despite the growing knowledge of the physiology of actinomycetes, the accumulation of carotenoids in microorganisms belonging to this group has so far never been clearly established. In the present study a new species of *Streptomyces*, named *S. mediolani*, has been found to produce up to 3% of dry weight of a mixture of carotenoid compounds, and a peptide antibiotic, when grown in shake flasks on a suitable medium. One compound has been identified as isorenieratene¹ (synonym leprotene²). Two other pigments were phenolic carotenoids and their structure has been determined as 3-hydroxyisorenieratene and 3,3'-dihydroxyisorenieratene respectively. 3-Hydroxy isorenieratene shows the interesting property of improving the colour of egg yolk when administered as a feed additive to the laying hen³.

Microorganism. *Streptomyces* strain 2215/74 F.I. has been isolated from a soil sample in our laboratory. Its main features are as follows: sporophores are long and straight; from these, through monopodial branching, the spore-bearing hyphae originate as long, straight to slightly flexuous filaments. Spores are cylindrical in shape, and devoid of any ornamentation. Growth is always very good on the most common agar media; the substrate mycelium grows as a compact, smooth patina, showing a yolk-yellow to orange-yellow colour. The aerial mycelium is very abundant showing a velvety to dusty aspect;

its colour varies from yellow-vanilla to yellow-rose or yellow-beige, according to the different substrates on which it is grown.

It has been possible to conclude, from the examination of all the subgeneric taxa of the genus *Streptomyces* known in the literature, that our culture belongs to a new species, to which the name *S. mediolani* has been given.

Fermentation. The spore suspension prepared from a culture of *S. mediolani* grown on a solid medium containing yeast extract, glucose, and inorganic salts, was used to inoculate 300 ml Erlenmeyer flasks each containing 60 ml of a liquid medium having dextrin, casein, corn-steep liquor, calcium carbonate and other inorganic salts as ingredients. After 27 h of incubation at 28°C on a rotary shaker, aliquots of the culture were transferred to 300 ml Erlenmeyer flasks each containing 30 ml of the following production medium: soluble starch, 37.5 g; morsuit (a maltose rich syrup manufactured by F.R.A.G.D.,

¹ M. YAMAGUCHI, Bull. chem. Soc. Japan 31, 51 (1958).

² S. LIAAEN JENSEN and B. C. L. WEEDON, Naturwissenschaften 51, 482 (1964).

³ British Patent No. 1,105,997 (July 10, 1968).