

seulement par leurs sortes de cristaux mais aussi par la taille et les imperfections de ces derniers. Il est frappant de constater que les cristaux de boehmite sont de dimensions remarquablement petites pour toutes les couches d'oxyde d'aluminium analysées. Ils ont en outre passablement d'imperfections cristallines. Par contre, les cristaux de γ , c'est à dire de γ - et γ' -alumine, obtenus à des tensions élevées, sont constitués de cristaux plus grands et mieux développés.

RÉSUMÉ.

Dans les condensateurs électrolytiques, les couches d'oxyde d'aluminium se trouvant sur des anodes d'aluminium sont composées:

pour les anodes formées aux basses tensions, entièrement ou en grande partie d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, H_2O (boehmite);

pour celles formées aux hautes tensions, de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, au plutôt d'un mélange de γ - et de $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$; et

pour celles formées aux tensions moyennes, de boehmite et de γ -alumine, c'est à dire de deux sortes de cristaux.

Laboratoire radiocristallographique
de l'Institut de Minéralogie de l'Ecole Polytechnique Fédérale
et du Laboratoire Fédéral d'essai des matériaux;
Laboratoire chimique, *Standard Téléphone et Radio S.A.*, Zürich.

158. Etudes sur les matières végétales volatiles LXV¹⁾.

Sur la lactone $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$, isolée par *Ukita* de la racine de costus

par Yves-René Naves.

(7 V 48)

En 1939, *Ukita* a isolé de la racine de costus une lactone $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ F. 60,5°, fixant trois molécules d'hydrogène²⁾. Dans une communication qui vient de paraître, *Crabalona* décrit cette même lactone, dont il a préparé l'acide F. 122° et dont il a, lui aussi, obtenu par l'hydrogénéation catalytique un dérivé $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ³⁾.

Cette dernière publication m'incite à faire connaître les observations que j'ai faites en 1941, à la suite du travail d'*Ukita* et de l'isolement de quantités importantes de la lactone $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$, d'autres travaux requérant depuis lors et dans le proche avenir toute mon attention.

¹⁾ LXIVème communication: *Helv.* **31**, 932 (1948).

²⁾ *J. Pharm. Soc. Japan* **59**, 80 (1939).

³⁾ *Bl. mars/avril 1948*, 357.

J'ai obtenu la lactone d'*Ukita* en essorant après quelques jours de repos à la température du laboratoire, le produit distillé à partir d'un extrait benzénique de racine de costus additionné de glycérine, et séparé de cet auxiliaire de distillation. L'essorage a été répété après que la fraction liquide avait séjourné plusieurs jours dans une chambre frigorifique à -12° . Le rendement en lactone a été en moyenne de 7,5 % du distillat, soit 0,125 % de la racine.

Les caractères de la lactone que j'ai observés sont très proches de ceux mentionnés par *Crabalona*:

	F	d_D	n_D	$[\alpha]_D$
<i>Crabalona</i>	60,5°	1,090/62°	1,531/62°	-12,53° (alcool; c=15).
Ce travail	63,5-64°	1,0924/66°	1,5333/66°	-13,70° (alcool; c=5).

Ainsi que l'a signalé cet auteur, le produit est aisément isomérisé par chauffage. A 66°, l'indice de réfraction croît rapidement et atteint un palier (1,5526) au bout de 40 minutes sans modification sensible du poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans la cyclopentadécanone.

L'ozonolyse suivant *Doeuvre* indique la présence de deux groupes méthéniques. L'hydrogénéation par le sodium et l'alcool livre une dihydro-lactone, à odeur de cèdre et légèrement rosée, à goût brûlant et amer et dont les caractères sont très voisins de ceux de la costus-lactone de *Semmler* et *Feldstein*.

	d	n_D	$[\alpha]_D$	$[R]_D$
Costus-lactone	1,0891/21°	1,53043/21°	+28°	65,85
Dihydro-lactone	1,0984/20°	1,53142/20°	+38,88°	65,44

L'hydrogénéation sur Pt(O₂) *Adams* en présence d'acétate d'éthyle m'a livré la lactone saturée C₁₅H₂₄O₂ dont les caractères sont intermédiaires entre ceux du produit obtenu par *Crabalona* au contact du nickel et ceux de la tétrahydro-costus-lactone déterminés par *Semmler* et *Feldstein* ou par moi.

	E	d	n_D	$[\alpha]_D$	$[R]_D$
<i>Crabalona</i>	135-135,5°/3	1,067/20°	1,5120/20°	-83°	66,37
ce travail	173-174°/3	1,0552/20°	1,50420/20°	+54,44°	66,30
<i>Tetrahydro-costus-lactone</i>					
<i>Semmler, Feldstein</i>		1,0451/22°	1,5051/22°	+33°	66,99
<i>Naves</i>	170-171°/2,8	1,0437/20°	1,5032/20°	+47,04°	66,92

Par la déshydrogénéation sur sélénium de l'hexahydro-lactone, j'ai obtenu un dihydro-sesquiterpène bicyclique et un mélange de gaiazulènes. La formation de ces produits est très remarquable, car elle implique la réduction du groupement carboxylique. De semblables réductions, corollaires de la déshydrogénéation par le sélénium, n'ont été jusqu'à présent observées, à ma connaissance, qu'aux dépens d'anhydrides d'acides dicarboxyliques-1,2¹). Les lactones et les dérivés par hydrogénéation des lactones du groupe de la santonine sont déshydrogénés en méthyl-1-éthyl-7-naphtalène.

La formation de gaiazulènes à partir de la lactone d'*Ukita* pourrait être reliée à l'hypothèse d'une structure tricyclique incluant un élément cyclopropanique. C'est, dans l'état actuel de nos connaissances, une vue purement télologique.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*.

Les F. sont corrigés. Δn représente $(n_F - n_C) \cdot 10^4$.

*Isollement de la lactone d'*Ukita*.* L'extrait benzénique de racine de costus des Indes a été additionné de glycérine et soumis à distillation sous 2 mm. de pression. Le distillat débarrassé de glycérine correspondait à 3,6% du poids des racines.

Après deux jours de repos à la température du laboratoire, ce distillat était figé en une masse cristalline qui a été égouttée. La fraction liquide refroidie à -12° durant trois jours a été essorée à nouveau. 580 gr. de lactone brute (de 5600 gr. de distillat) ont été recristallisés dans l'alcool. Il a été obtenu ainsi 420 gr. de produit pur, en gros cristaux translucides, jaunâtres, inodores, F. 63,5-64° et dont la sublimation sous 0,4 mm., à 50°, ne change pas F.

$d_4^{66} = 1,0921$; $n_C^{66} = 1,52962$; $n_D^{66} = 1,53334$; $n_F^{66} = 1,54235$; $\Delta n = 127,3$; $\Delta n/d = 116,6$; $[R]_D = 65,40$ (calculée pour $C_{15}H_{18}O_2 \bar{\gamma} = 65,12$); $[\alpha]_D = -13,70^\circ$ (alcool; $c = 5$).
 $C_{15}H_{18}O_2$ (230,294) Calculé C 78,21 H 7,88%
Trouvé „, 78,41 „, 7,83%

Isomérisation thermique. La lactone a été chauffée dans un tube de pyrex, à 66°. L'indice de réfraction s'est élevé progressivement jusqu'à 1,5526 en l'espace de 40 minutes et il est ensuite demeuré stable. Le produit obtenu, vitreux, amorphe, peu soluble dans tous les solvants usuels, n'a pu être recristallisé. Le pouvoir rotatoire est demeuré constant durant les 30 minutes initiales, il n'a pu être déterminé avec précision ensuite, car la solubilité dans le tétrachlorure de carbone avait décru fortement. Le poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans l'exaltone (cyclopentadécane) est demeuré sensiblement constant. Le produit ne fondait plus, même à 220°.

Ozonolyse. L'ozonolyse de la lactone d'*Ukita* a été effectuée selon *Daeuvre*²) en milieu acétate d'éthyle + acide acétique. Il a été obtenu 1,80 à 2,12 mol. d'aldéhyde formique. La costus-lactone de *Semmler* et *Feldstein*, isolée de l'essence de costus, étudiée par comparaison, a donné 0,98 à 1,26 mol. d'aldéhyde formique.

Dihydrolactone $C_{15}H_{20}O_2$. 10 gr. de la lactone d'*Ukita* ont été réduits à l'ébullition par 15 gr. de sodium et 200 cm³ d'alcool. Après hydrolyse de l'alcoolate, neutralisation de l'alcali par de l'acide acétique au virage du tournesol, distillation de l'alcool et extraction des produits neutres, la solution a été acidifiée par l'acide sulfurique au virage du rouge congo. Il a été isolé alors 9,6 gr. de lactone, qui ont été rectifiés par distillation. C'est un liquide visqueux, peu odorant, à notes de cèdre et rosée.

¹⁾ *Thiele, Trautmann*, B. **68**, 2245 (1953); *Windaus, Thiele*, A. **521**, 166 (1936); *Ruzicka, van Veen*, *Helv.* **19**, 419 (1936). ²⁾ Bl. [5] 3, 613 (1936).

$E_{1,5} = 167-168^\circ$; $d_4^{20} = 1,0984$; $n_C^{20} = 1,52803$; $n_D^{20} = 1,53142$; $n_F^{20} = 1,53963$;
 $\Delta n = 116,0$; $\Delta n/d = 105,3$; $[R]_D = 65,44$ (calculée: $C_{15}H_{20}O_2 \bar{2} = 65,91$); $[\alpha]_D = +38,88$.

$C_{15}H_{20}O_2$ (232,310) Calculé C 77,53 H 8,68% I.S. 241,1
 Trouvé „ 77,57 „ 8,57% „ 235,8

Le même produit a été obtenu par la réduction au moyen de sodium et d'alcool butylique.

Hexahydrolactone $C_{15}H_{24}O_2$, 10 gr. de la lactone d'*Ukita*, 50 cm³ d'acétate d'éthyle et 5 gr. Pt(O₂) *Adams* ont été agités à 20° dans l'hydrogène. Il en a été absorbé 3260 cm³ (20°; 732 mm.) en 77 minutes, dont 50% en 6 minutes et 75% en 12 minutes. Le produit était une huile épaisse à odeur faible.

$E_3 = 173-174^\circ$; $d_4^{20} = 1,0552$; $n_C^{20} = 1,50166$; $n_D^{20} = 1,50421$; $n_F^{20} = 1,51038$;
 $\Delta n = 87,2$; $\Delta n/d = 83,1$; $[R]_D = 66,30$ (calculée = 66,71); $[\alpha]_D = +54,44^\circ$.

$C_{15}H_{24}O_2$ (236,342) Calculé C 76,21 H 10,24% I.S. 237,0
 Trouvé „ 76,14 „ 10,23% „ 229,0

Il ne colorait pas la solution chloroformique de tétranitrométhane et ne décolorait pas celle de brome. Un essai de déshydratation par ébullition de 5 heures au contact d'acide sulfurique à 21,5% n'a pas livré d'acide éthylénique, contrairement à ce qui se produit aux dépens de la tétrahydro-costus-lactone. Je n'ai pu obtenir le sel de benzylthiuronium.

Tetrahydro-costus-lactone. 13,8 gr. de costus-lactone, 60 cm³ d'acétate d'éthyle de 5 gr. de Pt(O₂) *Adams* ont été agités à 20° dans l'hydrogène. Il a été absorbé 3040 cm³ (20°; 734 mm.) de ce gaz en 120 minutes, dont 50% en 10 minutes et 75% en 22 minutes. Le produit a été rectifié par distillation:

$E_{1,8} = 158-159^\circ$; $d_4^{20} = 1,0437$; $n_C^{20} = 1,50067$; $n_D^{20} = 1,50320$; $n_F^{20} = 1,50935$;
 $\Delta n = 86,8$; $\Delta n/d = 83,2$; $[R]_D = 66,92$ (calculée = 66,71); $[\alpha]_D^{20} = +47,04^\circ$.

$C_{15}H_{24}O_2$ (236,342) Calculé C 76,21 H 10,24%
 Trouvé „ 76,11 „ 10,31%

*Réduction et déshydrogénéation de l'hexahydro-lactone dérivée de la lactone d'*Ukita*.* 39 gr. de lactone hydrogénée et 69 gr. de sélénium ont été chauffés durant 32 heures en atmosphère de CO₂, à 300—340°. Le liquide refluant est devenu rapidement bleu. Après refroidissement, le produit a été repris par l'éther de pétrole et l'extrait a été traité par un courant de vapeur d'eau à 120° sous 30 mm. Les 30,4 gr. de distillat bleu foncé ont été traités par l'acide phosphorique, d = 1,7. Il a été ainsi obtenu 2,2 gr. d'azulène brut et 27 gr. de non azulène. L'azulène a été purifié par chromatographie et développement dans le cyclohexane, sur une colonne d'alumine standardisée selon *Brockmann (Merck)*.

Le trinitrobenzénate, recristallisé dans l'alcool, F. 150—151°; son mélange avec le trinitrobenzénate de S-gaïazulène F. 128—132°, avec le trinitrobenzénate de Se-gaïazulène fondant à 161—162°, à 154—155¹⁾. Il s'agit donc vraisemblablement d'un mélange de S-gaïazulène et de Se-gaïazulène.

$C_{21}H_{21}N_3O_8$ (391,310) Calculé C 61,28 H 5,15 N 10,22%
 Trouvé „ 61,29 „ 5,01 „ 10,03%

La fraction non azulénique a été rectifiée sur sodium. Elle est constituée par un dihydro-sesquiterpène bicyclique:

$E_2 = 84^\circ$; $d_4^{20} = 0,8766$; $n_C^{20} = 1,47494$; $n_D^{20} = 1,47749$; $n_F^{20} = 1,48368$; $\Delta n = 87,4$;
 $\Delta n/d = 99,6$; $[R]_D = 66,50$ (calculée pour $C_{15}H_{28} \bar{1} = 66,60$).

$C_{15}H_{28}$ (206,358) Calculé C 87,29 H 12,71%
 Trouvé „ 87,20 „ 12,86%

4 gr. de ce produit ont été chauffés durant 30 heures à 380° avec 8 gr. de sélénium, en tube scellé. Il ne s'est pas formé d'azulène, mais un produit aromatisé dont je n'ai pu obtenir ni de picrate ni de trinitrobenzénate.

1) Voir *Naves, Papazian et Perrottet, Helv.* **26**, 325 (1934).

RÉSUMÉ.

Le distillat de l'extrait benzénique de racine de costus renferme une proportion notable de lactone $C_{15}H_{18}O_2$ isolée en 1939 de l'extrait éthéropétrolique par *Ukita* et récemment de l'huile essentielle par *Crabalona*. Cette lactone possède deux groupes méthéniques; elle est réduite par le sodium et l'alcool en une lactone $C_{15}H_{20}O_2$ et par hydrogénéation catalytique en une lactone saturée $C_{15}H_{24}O_2$. Au contact du sélénium à 300—340°, cette dernière livre des gaïazulènes et un dihydrosesquiterpene bicyclique.

Laboratoires de Recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

159. Stéroïdes et hormones sexuelles

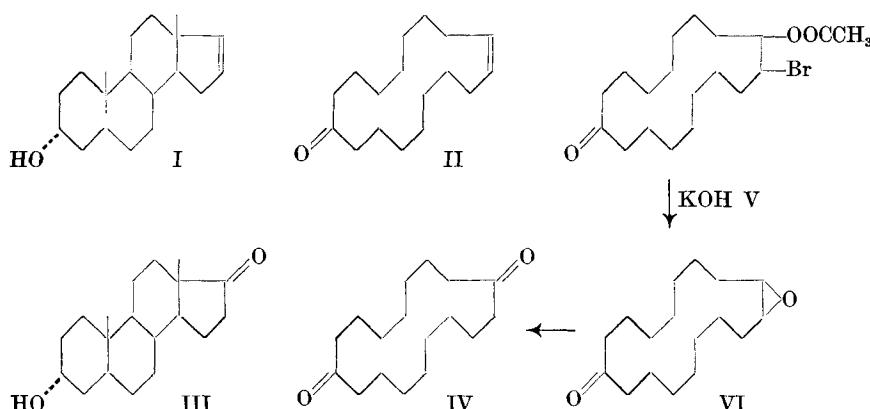
151e Communication¹⁾.

Cycloheptadécane-dione-1,9

par **M. Stoll, M. Hinder et L. Ruzicka.**

(7 V 48)

En collaboration avec l'un de nous, *V. Prelog*²⁾ a montré que certains androsténols I provenant de testicules de porc possédaient une odeur de musc très prononcée. Les auteurs voient l'explication de ce phénomène dans une ressemblance de la forme du stéroïde I avec celle de la civettone (II).

¹⁾ 150e Communication *Helv.* **31**, 852 (1948).²⁾ *V. Prelog et L. Ruzicka*, *Helv.* **27**, 61 (1944).