

## La Structure des Colloïdes d'Association. IV. Les Phases Mésomorphes des Systèmes stéarate de Sodium-Tétradécane et Stéarate de Sodium-cyclohexane entre 120 et 160 °C: Note préliminaire

PAR A. E. SKOULIOS

Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault - Strasbourg - France

(Reçu le 4 juillet 1960)

An X-ray diffraction study has been carried out on the mesomorphic phases occurring between 120 and 160 °C. for two sodium soap-hydrocarbon systems. The structures of the various phases have been determined and the parameters of the structural elements are discussed.

### Introduction

L'une des propriétés caractéristiques des amphiphiles est leur aptitude à former des gels et des solutions colloïdales avec aussi bien les solvants polaires, l'eau en particulier, que les solvants non polaires, notamment les hydrocarbures. Les structures des phases mésomorphes de plusieurs systèmes amphiphile-eau sont décrites dans les deux premiers mémoires de cette série (Luzzati *et al.*, 1960, abrégé I; Husson *et al.*, 1960, abrégé II). Dans la présente note sont analysées les structures des phases mésomorphes que l'on rencontre dans les systèmes amphiphile-solvant non polaire.

On sait en effet que ces systèmes se présentent, dans certaines conditions de composition et de température, sous forme de gels méomorphes (Leggett *et al.*, 1942). Or, si l'on a pu établir dans quelques cas leur diagramme de phases (Smith & McBain, 1947; Doscher & Vold, 1948), on ignore par contre totalement leur structure. Certains pensent que les molécules de savon sont associées en micelles planes, flexibles, qui, liées entre elles par des liaisons du type Van der Waals, forment un réseau colloïdal tridimensionnel, à travers les mailles duquel circule librement le solvant organique (Lawrence, 1938); d'autres, au contraire, pensent que les molécules de savon restent engagées dans l'édifice cristallin qui leur est propre, mais sont partiellement remplacées par les molécules d'hydrocarbure (Doscher & Vold, 1948). De ces modèles de structure aucun n'a pu être confirmé par une étude expérimentale systématique.

Pour essayer de combler cette lacune, nous nous sommes proposés d'étudier, par la technique de diffraction des rayons X décrite dans le premier mémoire de cette série (cf. I), les gels du stéarate de sodium avec le tétradécane et le cyclohexane.

Nous avons opéré à des températures comprises entre 120 et 160 °C.: 120 °C. est en effet la température inférieure du domaine d'existence des phases mésomorphes et 160 °C. est une limite supérieure imposée par la volatilité des hydrocarbures. En limitant la durée de l'examen des échantillons à une dizaine d'heures, nous avons pu maintenir leur com-

position stable à une unité centésimale près pour les mélanges avec le tétradécane et à cinq unités centésimales près pour les mélanges avec le cyclohexane. Nous avons en outre pris soin d'opérer à l'abri de l'humidité et avec des substances parfaitement anhydres.

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée avant que nous ayons étudié la structure des savons de sodium purs (Skoulios & Luzzati, 1961, abrégé III); c'est ainsi que, lors de l'interprétation des résultats, il nous a apparu que le choix du stéarate de sodium n'avait pas été particulièrement heureux, car, dans ce savon précisément, le problème de la mise en équilibre des échantillons est délicat (cf. III). Et effectivement, obligés d'opérer rapidement par crainte d'évaporation de l'hydrocarbure en cours d'expérience, nous n'avons pas réussi à atteindre l'équilibre des phases riches en savon. Bien que cette limitation soit sévère, nous avons pu néanmoins dégager un certain nombre de renseignements, nous permettant de décrire avec assez de précision la structure des gels étudiés.

### Étude du système stéarate de sodium-tétradécane

Dans l'étude expérimentale de ce système nous avons procédé en deux étapes. Nous avons d'abord enregistré par la technique photographique les diagrammes de diffraction d'un grand nombre d'échantillons de composition variable, portés à des températures régulièrement espacées dans l'intervalle de 120 à 160 °C. (Fig. 1). Nous avons ensuite suivi, à l'aide d'un diffractomètre à compteur de Geiger-Muller, l'évolution avec la température de la position des raies et bandes de diffraction situées aux petits angles de Bragg ( $s = 2 \sin \theta / \lambda < 1/30 \text{ \AA}^{-1}$ ) (Fig. 2). Nous avons ainsi mis en évidence et localisé dans un diagramme de phases trois phases mésomorphes distinctes (Fig. 3). Les domaines d'existence de ces phases sont séparés par des zones de démixtion, où les diagrammes de diffraction résultent de la superposition des diagrammes des deux phases en coexistence. Nous désignerons dans la suite chaque phase par un chiffre romain.

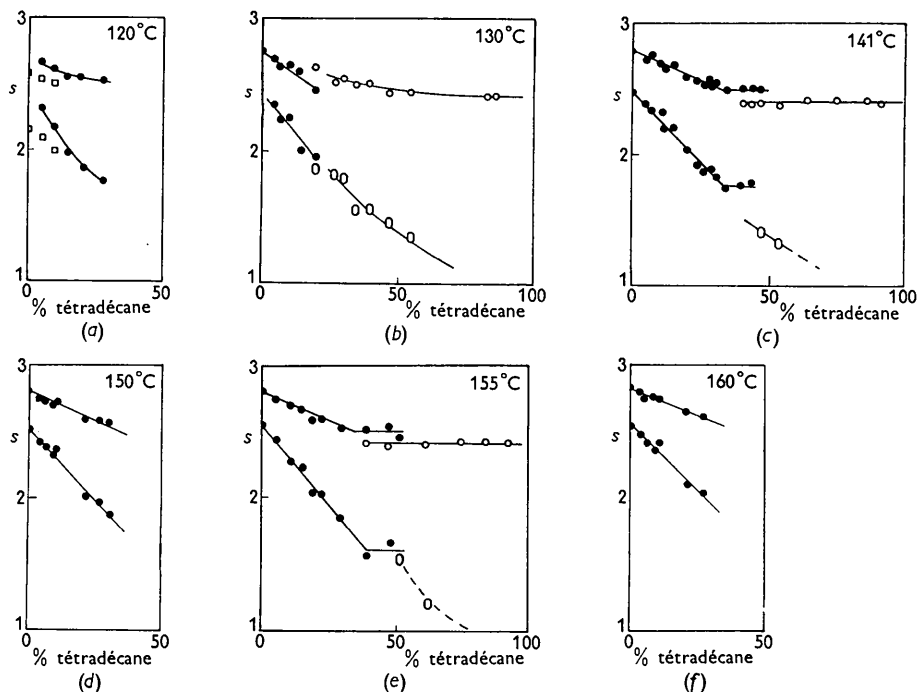


Fig. 1. Evolution des raies de diffraction avec la teneur en tétradécane. Les espacements  $s = 2 \sin \theta / \lambda$  sont portés en  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . (○, ●, □ raies fines; 0 raie floue).

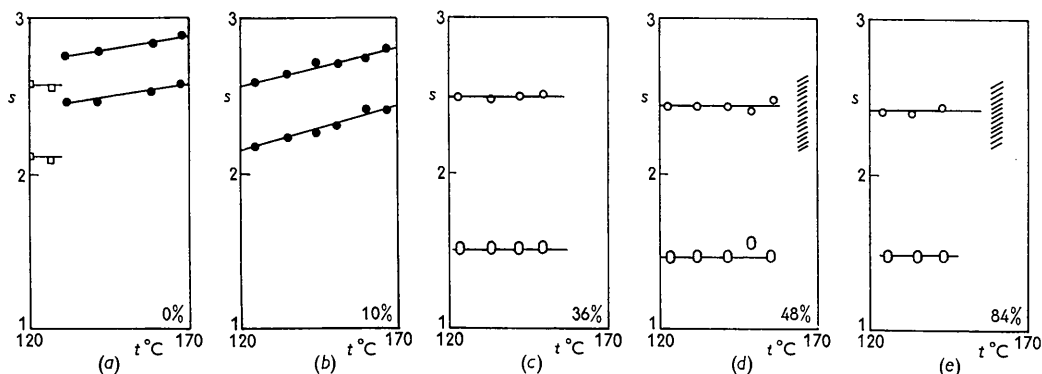


Fig. 2. Evolution des raies de diffraction avec la température. Les espacements  $s = 2 \sin \theta / \lambda$  sont portés en  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Il n'est représenté que les raies dont  $s < 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . (○, ●, □ raies fines; 0 raie floue; en hachures: bande diffuse de la solution isotrope micellaire).

### Phases I et II

Les diagrammes de diffraction de ces deux phases sont similaires à ceux du savon pur à température élevée. Outre un halo flou situé à  $s \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$ , caractéristique d'une paraffine liquide, ils contiennent dans leur région centrale ( $s < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ ) une dizaine de raies extrêmement fines, compatibles avec un réseau bidimensionnel rectangulaire centré. La distribution des intensités révèle, comme pour le savon pur (cf. III: phases 'subwaxy' et 'waxy'), une structure en

rubans: les groupes polaires des molécules de savon sont localisés en double couche dans des rubans de longueur indéfinie qui, séparés par les chaînes paraffiniques 'liquides' du savon et du tétradécane, sont disposés aux nœuds du réseau bidimensionnel rectangulaire centré.

La phase I correspond à la phase 'subwaxy' du savon pur; son domaine d'existence est très limité (elle contient moins que 5% de tétradécane) et les dimen-

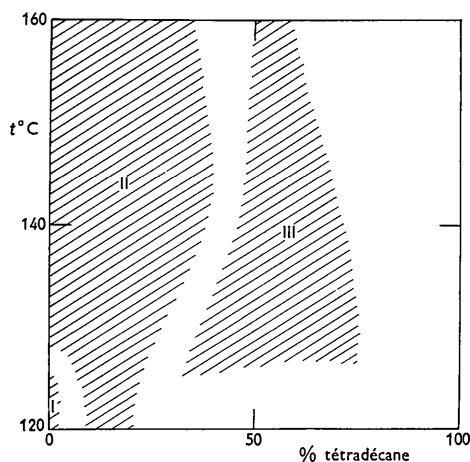


Fig. 3. Diagramme de phases du système stéarate de sodium-tétradécane.

Tableau I. Paramètres de la phase II

$t$ (°C.)	$c$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_0$ (Å <sup>2</sup> )
$\pm 1$	$\pm 0,01$	$\pm 2$	$\pm 1$	$\pm 100$	$\pm 100$
130	0,00	82	40	3,300	3,300
	0,05	85	41	3,500	3,300
	0,07	89	41	3,700	3,400
	0,10	89	41	3,700	3,300
	0,14	100	42	4,200	3,400
141	0,00	81	40	3,200	3,200
	0,05	84	41	3,400	3,200
	0,07	85	40	3,400	3,100
	0,10	86	41	3,600	3,100
	0,12	91	41	3,800	3,200
	0,15	91	41	3,700	3,000
	0,20	98	42	4,100	3,100
	0,24	104	42	4,400	3,100
	0,26	107	42	4,500	3,100
	0,29	106	42	4,500	2,900
150	0,00	79	40	3,200	3,100
	0,04	82	40	3,300	3,200
	0,06	83	40	3,400	3,100
	0,09	86	40	3,500	3,100
	0,10	84	41	3,400	3,000
	0,21	99	42	4,100	3,100
	0,27	101	42	4,200	2,900
	0,30	106	42	4,400	2,800
155	0,00	79	39	3,100	3,100
	0,06	82	40	3,300	3,100
	0,12	89	41	3,600	3,200
	0,16	90	41	3,700	3,100
	0,20	98	42	4,100	3,100
	0,23	100	42	4,200	2,900
160	0,00	79	39	3,100	3,100
	0,04	81	40	3,200	3,100
	0,06	83	40	3,300	3,100
	0,09	85	40	3,400	3,000
	0,10	83	40	3,300	2,900
	0,21	95	41	3,900	2,900
	0,27	98	41	4,000	2,700

$t$ : température;  $c$ : teneur en tétradécane;  $a$ ,  $b$ ,  $\sigma$ : côtés et surface de la maille rectangulaire centrée;  $\sigma_0$ : surface occupée dans la maille par le savon seul.

sions de sa maille se confondent avec celles du savon pur ( $a=93,1$  Å;  $b=42,3$  Å).

La phase II dérive de la phase 'waxy' du savon pur; à mesure que la teneur en tétradécane augmente, la surface  $\sigma$  de la maille augmente (Tableau I): le tétradécane pénètre dans l'édifice et s'insinue entre les rubans de savon. Cependant, le côté  $b$  de la maille ne varie pas (Tableau I) et la distribution des intensités des raies de diffraction indique qu'au cours du gonflement les rubans gardent la même orientation dans la maille, leur plan de base demeurant parallèle au côté  $a$ : l'introduction de tétradécane dans le système a donc pour effet d'écartier entre eux les rubans de savon dans une direction parallèle à leur plan de base (Fig. 4). L'hydrocarbure ne se 'dissout' pas uniformément dans la maille, mais se concentre dans les régions situées dans la prolongation des plans de base des rubans. Il convient de remarquer que ces régions, par suite de la configuration moyenne en éventail des chaînes paraffiniques des molécules de savon (cf. III), sont précisément les régions où l'organisation des chaînes est la plus chaotique.

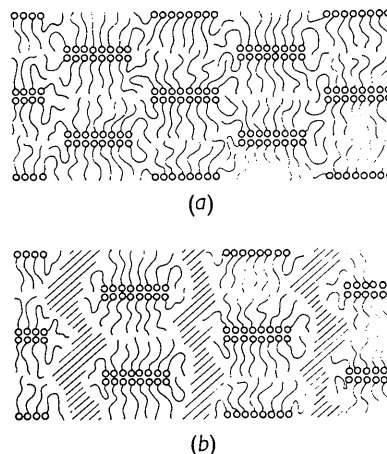


Fig. 4. Vue schématique du gonflement: (a) structure non gonflée, (b) structure gonflée.

Lorsque la température s'élève, le côté  $a$  de la maille diminue, tandis que le côté  $b$  reste constant (Tableau 2). Comme la teneur en tétradécane ne varie

Tableau 2. Paramètres d'un échantillon de phase II contenant 10% de tétradécane

$t$ (°C.)	$a$ (Å)	$b$ (Å)
$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 1$
124	92	42
130	89	41
134	90	42
141	86	41
144	89	41
151	87	41
155	86	41
160	83	41

$t$ : température;  $a$  et  $b$ : côtés de la maille rectangulaire centrée.

pas, tout se passe comme si la largeur des rubans de savon diminuait de façon continue. Ce phénomène, observé également dans le savon pur lorsque l'équilibre n'est pas encore atteint, (cf. III: phases 'waxy' et 'superwaxy' du stéarate de sodium) semble indiquer que dans la phase II coexistent, dans des proportions variant avec la température, les rubans des phases 'waxy' et 'superwaxy' du savon pur. Ces rubans, mélangés statistiquement, sont disposés aux nœuds d'un réseau moyen bidimensionnel rectangulaire centré. Le calcul de la surface  $\sigma_0$  occupée dans la maille par le savon seul,\* qui fournit une évaluation de la largeur des rubans, renforce cette hypothèse. En effet, les valeurs de  $\sigma_0$  (Tableau 1) sont comprises, à la précision des mesures près, entre celles ( $3225 \text{ \AA}^2$  et  $2750 \text{ \AA}^2$ ) des phases 'waxy' et 'superwaxy' du savon pur.

### Phase III

Les diagrammes de diffraction de cette phase contiennent, outre la halo flou situé à  $s \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$  caractéristique d'une paraffine liquide, une série de cinq ou six raies fines, équidistantes, d'intensité régulièrement décroissante, situées à  $s < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ , qui indiquent une structure lamellaire. Cependant, une raie floue, située aux alentours de  $s \sim 1/65 \text{ \AA}^{-1}$ , indique que la structure lamellaire n'est pas bien développée: il s'agit vraisemblablement d'un empilement de feuillets de dimensions limitées, formés par une double couche de molécules de savon, mises bout à bout par opposition de leurs groupes polaires. L'observation de cette phase au microscope polarisant (Doscher & Vold, 1948) révèle les textures caractéristiques d'une stase smectique.

En examinant de plus près les diagrammes de diffraction on constate, d'une part, qu'à la précision des mesures près, il ne dépend pas de la température (Fig. 2(c), (d), (e)) et, d'autre part, que pour des teneurs croissantes de tétradécane seul l'espacement de la raie floue centrale augmente, celui des raies fines demeurant constant et égal à  $40 \text{ \AA}$  (Fig. 1(b), (c), (e)). L'introduction de tétradécane dans l'édifice a donc pour effet d'écarter les feuillets entre eux, par glissement dans leur plan de base. L'espacement de  $40 \text{ \AA}$  correspond à l'épaisseur des feuillets et la raie floue centrale, qui correspond à l'organisation entre feuillets dans leur plan, indique que ceux-ci ont au moins une dimension faible (de l'ordre de  $30 \text{ \AA}$ ).

### Étude du système stéarate de sodium-cyclohexane

Le diagramme de phases de ce système a été établi

$$* \sigma_0 = \frac{\sigma}{1 + (\delta_0/\delta)(c/1-c)}$$

$\delta_0$ : densité du savon (mesurée par Benton *et al.* (1955).

$\delta$ : densité du tétradécane (calculée par extrapolation linéaire à haute température à partir des données de Timmermans (1919).

$\delta_0/\delta = 1,339$  est sensiblement constant entre 120 et 160 °C.

$c$ : teneur en tétradécane.

au moyen d'observations au microscope polarisant par Smith et McBain (1947) (Fig. 5). On y reconnaît principalement quatre régions: *B* et *D* sont des domaines à une phase, *A* et *C* des zones de démixtion. En explorant ce diagramme à l'aide des rayons X, nous avons toutefois remarqué que non seulement les régions *B* et *D*, mais également la région *A*, sont des domaines à une phase, séparés entre eux par des zones de démixtion (Fig. 5). Nous désignerons dans la suite ces phases par *A*, *B* et *D* respectivement.

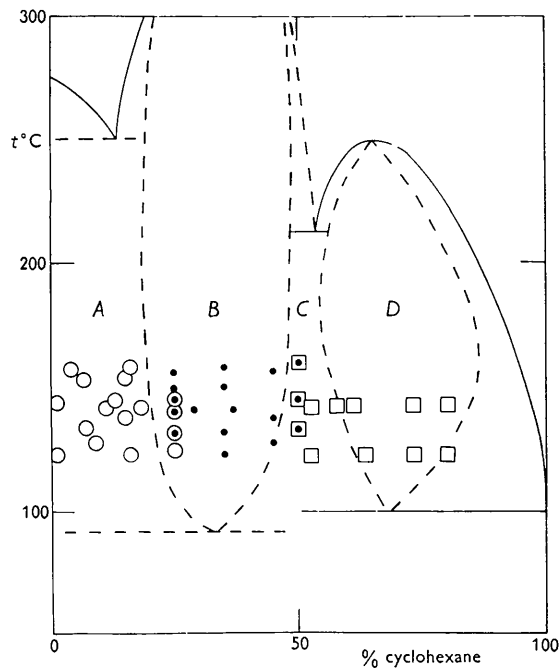


Fig. 5. Diagramme de phases du système stéarate de sodium-cyclohexane. Quelques échantillons examinés aux rayons X ont été identifiés comme suit: ○ phase *A*; ● phase *B*; □ phase *D*; ⊙ démixtion *A/B*; ⊠ démixtion *B/D*.

Par suite de la grande volatilité du cyclohexane et de l'incertitude sur la composition des échantillons, nous avons dû nous contenter d'une interprétation qualitative des données expérimentales.

### Phase A

La structure de cette phase est identique à celle de la phase II du système stéarate de sodium-tétradécane. Le côté *b* de la maille bidimensionnelle rectangulaire centrée est indépendant de la teneur en cyclohexane (Tableau 3): le gonflement de l'édifice s'effectue dans une direction parallèle au plan de base des rubans polaires. Le calcul de la surface  $\sigma_0$  occupée dans la maille par le savon seul (Tableau 3) indique que la trame de la phase *A* est formée par le mélange statistique des rubans caractéristiques des phases 'waxy' et 'superwaxy' du savon pur.

Tableau 3. Paramètres de la phase A

<i>c</i> ± 0,05	<i>t</i> (°C.) ± 1	<i>a</i> (Å) ± 2	<i>b</i> (Å) ± 1	$\sigma_0$ (Å <sup>2</sup> ) ± 200
0,00	140	81	40	3,200
0,00	160	79	39	3,100
0,03	136	85	41	3,400
0,03	156	83	40	3,200
0,06	140	86	41	3,300
0,06	153	83	41	3,200
0,10	143	89	42	3,300
0,15	138	90	42	3,100
0,15	146	87	42	3,000
0,15	154	86	41	2,900
0,15	158	85	41	2,900
0,22	125	95	43	3,100

*c*: teneur en cyclohexane; *t*: température; *a*, *b*: côtés de la maille rectangulaire centrée;  $\sigma_0$ : surface occupée dans la maille par le savon seul. Dans le calcul de  $\sigma_0$ , la densité du cyclohexane a été prise égale à  $\delta = 0,77 \text{ g.cm.}^{-3}$ .

### Phase B

Les diagrammes de diffraction de cette phase contiennent, outre le halo flou caractéristique des paraffines liquides, une série de raies fines, compatibles avec un réseau bidimensionnel rectangulaire centré. Toutefois, les raies d'indices (020) et (110) sont très proches l'une de l'autre, au point d'être souvent confondues en une seule raie fine: le réseau rectangulaire centré est très voisin d'un réseau hexagonal.

Tableau 4. Paramètres de la phase B

<i>c</i> ± 0,05	<i>t</i> (°C.) ± 1	<i>b</i> (Å) ± 1	$\sigma_0$ (Å <sup>2</sup> ) ± 200
0,35	134	42	1,900
0,35	142	47	2,300
0,36	142	43	1,900
0,39	141	47	2,200
0,46	128	49	2,100
0,46	157	49	2,100

*c*: teneur en cyclohexane; *t*: température; *b*: côté de la maille hexagonale;  $\sigma_0$ : surface occupée, dans la maille, considérée comme rectangulaire centrée, par le savon seul. Dans le calcul de  $\sigma_0$ , la densité du cyclohexane a été prise égale à  $\delta = 0,77 \text{ g.cm.}^{-3}$ .

La distribution des intensités des raies indique une structure en rubans. Le calcul de la surface  $\sigma_0$  occupée dans la maille par le savon seul (Tableau 4) montre qu'à la précision des mesures près, ces rubans sont nettement plus étroits que ceux de la phase A: la transition de la phase A à la phase B correspond à un rétrécissement important des rubans polaires.

### Phase D

Les diagrammes de diffraction relatifs à cette phase contiennent dans leur région centrale ( $s < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ ) une série de deux ou trois bandes floues, équidistantes. L'observation au microscope polarisant (Legget & Vold, 1942) révèle une anisotropie optique; malgré la largeur des bandes de diffraction, l'organisation doit donc s'étendre assez loin. La structure consiste vrai-

semblablement de l'empilement de feuillets plans, formés par une double couche de molécules de savon, séparés par une couche de cyclohexane. L'espacement mesuré dans les diagrammes de diffraction est de l'ordre de 60 Å; sachant que l'épaisseur des feuillets de savon pur dans la phase 'neat' (cf. III) est de 30,6 Å (à 285 °C.) et qu'elle ne peut pas excéder 47 Å (longueur de deux molécules mises bout à bout, complètement étirées), on peut évaluer l'épaisseur de la couche de cyclohexane à 20–30 Å.

### Discussion

Bien que l'équilibre n'ait pas été atteint dans les phases II et A et que la volatilité de l'hydrocarbure nous ait empêchés de faire une étude quantitative complète du système stéarate de sodium-cyclohexane, nous pouvons néanmoins dégager un certain nombre de conclusions sur le type d'association des molécules dans les gels savon-hydrocarbure.

Dans les gels riches en savon (phase II et A), la structure dérive de celle du savon pur à la même température. L'hydrocarbure, qu'il soit le tétradécane ou le cyclohexane, pénètre dans l'édifice et, sans perturber le mode d'assemblage des rubans de savon, les écarte entre eux pour se localiser dans les interstices ainsi dégagés. La 'dissolution' toutefois de l'hydrocarbure dans l'édifice n'est pas uniforme; l'image que l'on pourrait se faire de ces gels, où chaînes de savon et hydrocarbure formeraient un mélange homogène ne correspond pas à la réalité. L'hydrocarbure se concentre dans des régions bien déterminées, là où l'état de désordre des chaînes paraffiniques du savon pur était le plus grand (Fig. 4).

Il n'en est pas de même dans les gels pauvres en savon, la nature du solvant jouant ici un rôle déterminant. Ainsi, avec le tétradécane, on observe une structure pseudolamellaire (phase III), tandis qu'avec le cyclohexane on observe, dans l'ordre des teneurs croissantes en hydrocarbure, d'abord une autre structure en rubans, mais avec des rubans étroits (phase B), puis une structure mal organisée du type lamellaire (phase D). D'autre part, seul le cyclohexane semble être capable de s'insinuer entre les feuillets de savon et les écarter entre eux dans une direction perpendiculaire à leur plan de base (phase D). Pour expliquer ces différences il faudrait étendre les résultats de la présente note à d'autres systèmes contenant des hydrocarbures de forme, de polarité et d'encombrement différents.

Il a déjà été montré que l'apparition de gels tant dans les systèmes amphiphile-eau (cf. II) que dans les savons purs (cf. III), coïncide avec la 'fusion' des chaînes paraffiniques de l'amphiphile. Dans les mélanges savon-hydrocarbure, on constate que l'hydrocarbure ne devient miscible avec le savon qu'au-dessus 120 °C., température de désorganisation des chaînes du savon pur. Il apparaît donc que l'état liquide des chaînes n'est pas seulement un caractère général des

phases colloïdales des amphiphiles, mais conditionne également leur pouvoir d'incorporer de l'hydrocarbure: plus les chaînes sont désordonnées et plus le savon est susceptible d'incorporer d'hydrocarbure. C'est effectivement ce que l'on observe en comparant les phases 'subwaxy' et 'waxy' du savon pur: la phase 'subwaxy', où les chaînes bien que 'liquides' sont nettement plus ordonnées que dans la phase 'waxy' (cf. III), incorpore moins de 5% de tétradécane, cependant que la phase 'waxy' en incorpore presque 50%.

Nous tenons à remercier M. V. Luzzati pour l'intérêt avec lequel il a suivi notre travail et pour ses conseils qui nous ont été d'une aide inestimable à tout moment.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 424

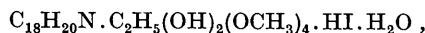
## The Structure of (+)-Des-(oxymethylene)-Lycocotinine Hydriodide Monohydrate

BY MARIA PRZYBYLSKA

*Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada*

(Received 7 April 1960)

Crystals of (+)-des-(oxymethylene)-lycocotinine hydriodide monohydrate,



are monoclinic, space group  $P2_1$  with

$$a = 12.79, b = 9.44, c = 11.00 \text{ \AA}; \beta = 97^\circ 45'; Z = 2.$$

The  $x$  and  $z$  coordinates of the iodine atom were derived from a Patterson projection on (010). The structure was solved from a three-dimensional Fourier synthesis based on phases of the iodine-atom contributions, which represented the superposition of the optically active molecule and its centrosymmetrical related image. The determination of the molecular structure has been carried out solely on the expanded empirical formula given above. The coordinates were refined by two-dimensional methods, and one set of three-dimensional structure factors was calculated using all the atomic coordinates except those of hydrogen atoms. The absolute configuration of the dextro-rotatory compound has been determined.

### Introduction

The polyoxygenated *Aconitum* and *Delphinium* alkaloids have long resisted attempts by organic chemists to define their skeletons. The chemical work was complicated by the occurrence of rearrangements and abnormal reactions, so that this field appeared to be one in which determination of structure by X-rays could be of great value to the chemist.

The alkaloid, lycocotinine, is of special interest as its derivatives were found in species of both these genera. The chemical investigations of lycocotinine by Edwards & Marion (1952, 1954a, 1954b) led to the determination of the functional groups and their environment. Numerous transformations were also described by these authors, but since it was difficult on the basis of the chemical evidence alone to arrive

### Bibliographie

- BENTON, D. P., HOWE, P. G., FARNAND, R. & PUDDINGTON, I. E. (1955). *Canad. J. Chem.* **33**, 1798.  
 DOSCHER, T. M. & VOLD, R. D. (1948). *J. Phys. Coll. Chem.* **52**, 97.  
 HUSSON, F., MUSTACCHI, H. & LUZZATI, V. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 668.  
 LAWRENCE, A. S. C. (1938). *Trans. Faraday Soc.* **34**, 660.  
 LEGGETT, C. W., VOLD, R. D. & MCBAIN, J. W. (1942). *J. Phys. Chem.* **46**, 129.  
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. E. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.  
 SKOULIOS, A. E. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 278.  
 SMITH, G. H. & MCBAIN, J. W. (1947). *J. Phys. Coll. Chem.* **51**, 1189.  
 TIMMERMANS, J. (1919). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **28**, 392.

at an unambiguous structural proposal, they suggested a detailed X-ray study.

The crystals of lycocotinine hydriodide were found to be unstable, but those of des-(oxymethylene)-lycocotinine hydriodide monohydrate,  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , were satisfactory. This compound could be prepared from lycocotinine under conditions which were unlikely to lead to rearrangement and it could safely be assumed that it has the original lycocotinine skeleton. A short note giving a photograph of the molecular model of des-(oxymethylene)-lycocotinine was published in 1956 (Przybylska & Marion, 1956). Since then, great progress has been made in the chemistry of lycocotinine and related compounds (Edwards, Marion & Stewart, 1956; Edwards, Marion & Palmer, 1957; Edwards, Los & Marion, 1959) and it has been