

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 48. Mitt.: R. HÜTTER, W. KELLER-SCHIERLEIN, J. NÜESCH & H. ZÄHNER, Arch. Mikrobiol. (im Druck).
- [2] H. BICKEL, R. BOSSHARDT, E. GÄUMANN, P. REUSSER, E. VISCHER, W. VOSER, A. WETTSTEIN & H. ZÄHNER, Helv. 43, 2118 (1960); vgl. auch H. BICKEL, E. GÄUMANN, W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG, E. VISCHER, A. WETTSTEIN & H. ZÄHNER, Experientia 16, 129 (1960).
- [3] W. KELLER-SCHIERLEIN & V. PRELOG, Helv. 45, 590 (1962); V. PRELOG & A. WALSER, Helv. 45, 1732 (1962).
- [4] W. KELLER-SCHIERLEIN & V. PRELOG, Helv. 44, 709 (1961).
- [5] W. KELLER-SCHIERLEIN & V. PRELOG, Helv. 44, 1981 (1961).
- [6] H. BICKEL, G. E. HALL, W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG, E. VISCHER & A. WETTSTEIN, Helv. 43, 2129 (1960).
- [7] H. BICKEL, H. KEBERLE & E. VISCHER, Helv. 46, 1385 (1963).
- [8] V. PRELOG & A. WALSER, Helv. 45, 631 (1962).
- [9] H. BICKEL, B. FECHTIG, G. E. HALL, W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG & E. VISCHER, Helv. 43, 901 (1960).
- [10] H. ZÄHNER, W. KELLER-SCHIERLEIN, R. HÜTTER, K. HESS-LEISINGER & A. DEÉR, Arch. Mikrobiol. 45, 119 (1963).
- [11] T. EMERY & J. B. NEILANDS, J. Amer. chem. Soc. 82, 3658 (1960); 83, 1626 (1961); S. ROGERS & J. B. NEILANDS, Biochemistry 2, 6 (1963); W. KELLER-SCHIERLEIN & A. DEÉR, Helv. 46, 1907 (1963); W. KELLER-SCHIERLEIN, Helv. 46, 1920 (1963).
- [12] J. TURKOVÁ, O. MIKEŠ & F. ŠORM, Coll. czechoslov. chem. Commun. 27, 591 (1962).
- [13] H. ZÄHNER, R. HÜTTER & E. BACHMANN, Arch. Mikrobiol. 36, 325 (1960).

78. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

1. Mitteilung

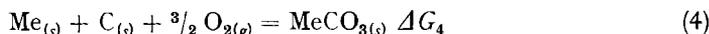
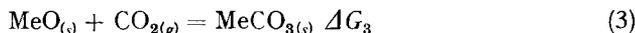
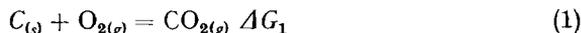
**Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpie
von Cadmiumcarbonat,**

ein Beitrag zur Thermodynamik des ternären Systems $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ - $\text{CO}_{2(g)}$

von H. Gamsjäger¹⁾, H. U. Stuber und P. Schindler

(12. III. 65)

Einleitung. – Die Freie Bildungsenthalpie eines Metallcarbonates MeCO_3 lässt sich aus den Freien Enthalpien folgender Reaktionen berechnen:



Das Ergebnis der eleganten Rechnung, die in der grundlegenden Arbeit von KELLEY & ANDERSON [1] vorwiegend zur Anwendung kam, kann meist nicht befriedigen, weil die Basiswerte nicht hinreichend genau bekannt sind. So bereitet die Selektion zuver-

¹⁾ Institut für physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule Leoben, Österreich.

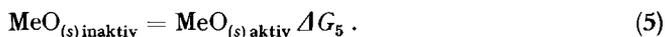
lässiger Werte von ΔG_2 meist Schwierigkeiten. In Tab. 1 sind die bisher ermittelten thermodynamischen Daten des Cadmiumoxids und die sich daraus mit $\Delta G_1 = -94,2598$ [2] und $\Delta G_3 = -12,145$ [1] (kcal, 25°) ergebenden Werte für die Freie Bildungsenthalpie des Cadmiumcarbonates zusammengestellt.

Tabelle 1. *Thermodynamische Daten von Cadmiumoxid und freie Bildungsenthalpie des Cadmiumcarbonates (kcal, 25°)*

$-\Delta G_2$	$-\Delta H_2$	$-T \cdot \Delta S_2$	Methode	$-\Delta G_4$
58,11	65,19 [3]	7,08 [2] [4]	Verbrennungswärme, C_p , EMK	164,52
—	—	—	Literatur [1]	163,41
55,28	62,36 [5] a)	7,08	Verbrennungswärme	161,69
55,06 [6] [4]	—	—	EMK: Cd, CdO/Ba(OH) ₂ /H ₂ , Pt	161,47
54,2 [7]	62,0	7,8	C_p	160,6
53,96	61,04 [5] a)	7,08	Lösungswärme	160,36
—	—	—	EMK [8]	159,925

a) Für 20°.

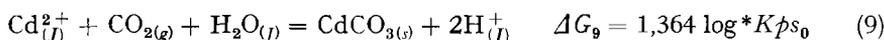
Bei der Wahl des zuverlässigsten Wertes von ΔG_4 muss berücksichtigt werden, dass die Berechnung einen systematischen Fehler enthält, der darauf beruht, dass die thermodynamischen Grössen fester Stoffe oft von den Herstellungsbedingungen abhängig sind. Daher sind «MeO_(s)» in Gl. (2) und (3) thermodynamisch meist nicht identisch. Die experimentellen Werte für ΔG_2 gelten fast durchwegs für grobkristalline (inaktive) Oxide. Dagegen entstehen bei der Thermolyse von Carbonaten (ΔG_3) ausgesprochen aktive Produkte, die sich durch eine grosse spezifische Oberfläche auszeichnen. Der systematische Fehler entspricht demnach der Freien Enthalpie einer Reaktion



Man ist über die Grösse ΔG_5 meist nicht genau informiert; nach neueren Erfahrungen [9] kann sie Werte bis zu 0,5 kcal erreichen. Damit ergibt sich als bisher wahrscheinlichster Wert für die Freie Bildungsenthalpie von CdCO₃

$$\Delta G_4 = -161,0 \pm 1 \text{ (kcal, 25°) .}$$

Zu einem etwas genaueren Ergebnis gelangt man mit folgendem Kreisprozess:



$$\Delta G_4 = -170,00 + 1,364 \log^* K p s_0 \text{ (kcal, 25°) .}$$

Mit dem Index (J) bezeichnen wir eine wässrige Lösung, deren Ionenstärke zur Kontrolle der Aktivitätskoeffizienten durch Zusatz von Inertsalz konstant gehalten wird. Die Freien Enthalpien ΔG_7 , ΔG_8 und ΔG_9 gelten für $J = 3M$ (Na)ClO₄.

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante

$$*Kp_{s_0} = [Cd^{2+}] \cdot P_{CO_2} \cdot [H^+]^{-2}$$

wurden Lösungen L ($[H^+] = hM$; $[Na^+] = (3,000 - h)M$; $[ClO_4^-] = 3,00M$) mit festem CdCO₃ umgesetzt. Der CO₂-Partialdruck wurde durch Einleiten von reinem CO₂ oder einer definierten CO₂-N₂-Mischung festgelegt. Die gesättigten Lösungen S wiesen folgende Zusammensetzung auf:

$$[H^+] = hM; \quad [Cd^{2+}] = bM; \quad [CO_2, H_2CO_3] = Kp_{12} \cdot P_{CO_2} M;$$

$$[HCO_3^-] = Kp_1 \cdot P_{CO_2} \cdot h^{-1} = rM; \quad [CO_3^{2-}] = Kp_0 \cdot P_{CO_2} \cdot h^{-2} = tM;$$

$$[Na^+] = (3,000 + r + 2t - h - 2b)M;$$

wo

$$Kp_{12} = [CO_2, H_2CO_3] \cdot P_{CO_2}^{-1}, \quad (10)$$

$$Kp_1 = [H^+] [HCO_3^-] \cdot P_{CO_2}^{-1}, \quad (11)$$

$$Kp_0 = [H^+]^2 [CO_3^{2-}] \cdot P_{CO_2}^{-1}. \quad (12)$$

h wurde aus EMK-Messungen ermittelt; b wurde analytisch ermittelt und kontrollhalber nach der Gleichung (13) berechnet. Dabei konnte t im untersuchten pH-Bereich vernachlässigt werden. Rechnung und Analyse stimmten meist innerhalb einer Fehlergrenze von 1% überein (Tab. 2).

$$b = \frac{1}{2} (H - h + r) + t \quad (13)$$

Einzelheiten zur Versuchsmethodik. – 1. *Reagenzien und Apparate.* Lösungen von NaClO₄, HClO₄ und NaCl wurden wie früher [12] hergestellt und analysiert. CO₂-N₂-Mischungen wurden in Stahlflaschen bezogen; der CO₂-Gehalt wurde gasvolumetrisch überprüft. Bei der Berechnung von P_{CO_2} wurde der Wasserdampfdruck der Lösung zu 21,0 Torr eingesetzt [10].

CdCO₃ wurde nach LEHRMANN & SPEAR [13] hergestellt (Präp. 1). Ein Teil der Löslichkeitsbestimmungen wurde mit «Cadmiumcarbonat puriss. MERCK» (Präp. 2) durchgeführt. Beide Präparate zeigten röntgenographisch nur die Reflexe des CdCO₃-Gitters. Die qualitative Analyse ergab bei Präp. 1 Abwesenheit von Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ und NH₄⁺. Präp. 2 enthielt Spuren von Cl⁻. Die spezifischen Oberflächen nach B.E.T. ergaben sich zu $4,62 \pm 0,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Präp. 1) und $4,13 \pm 0,42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Präp. 2).

Die EMK-Messungen wurden mit einem METROHM-Potentiographen E 364 (Ablesegenauigkeit 1 mV) und einem Radiometer-Kompensator PHM 4 (Ablesegenauigkeit 0,2 mV) durchgeführt. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten mit einer kürzlich beschriebenen Apparatur [14] im Paraffinölthermostaten bei $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$.

2. *Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Zu dieser Bestimmung wurden METROHM-Glaselektroden (Typ X) benutzt. Als Referenzelektrode diente eine Ag, AgCl-Elektrode nach BROWN [15], die über eine WILHELM-Salzbrücke [16] mit der Lösung verbunden war. Die EMK der Kette (mV, 25°)

$$- \text{Ag, AgCl} / \left. \begin{array}{l} 2,990M \text{ NaClO}_4 \\ 0,010M \text{ NaCl} \end{array} \right| 3,000M \text{ NaClO}_4 / L \text{ oder } S / \text{Glaselektrode} +$$

entspricht für $[H^+] \leq 0,6M$ der Gleichung [17]

$$E = E_0 + 59,16 \log [H^+] - 16,7 [H^+]. \quad (14)$$

E_0 wurde durch Eichen in Lösungen L bestimmt.

3. *Löslichkeitsbestimmungen.* 1–2 g CdCO_3 wurden im Auflöseapparat mit ca. 80 ml Lösungsmittel versetzt, das mit Hilfe eines Gasstromes (CO_2 oder CO_2 - N_2 -Mischungen) laufend umgewälzt wurde. Die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration wurde durch den METROHM-Potentiographen registriert. Der Auflösevorgang benötigte meist 24–36 Std. In der gesättigten Lösung wurde h mit dem (genaueren) Radiometer-Kompensator bestimmt. Anschliessend wurde die Apparatur geöffnet und b komplexometrisch ermittelt. Schliesslich wurde E_0 durch erneutes Eichen überprüft.

Ergebnisse. – 1. *Die Löslichkeitskonstante $*Kps_0$.* Zur Ermittlung von $*Kps_0$ wurden 11 Bestimmungen mit Präp. 1 und 18 Bestimmungen mit Präp. 2 ausgeführt. Dabei variierte H zwischen 0,005 und 0,2 M, P_{CO_2} zwischen 0,17 und 0,92 atm. Eine repräsentative Versuchsreihe ist in Tab. 2 angeführt. Fig. 1 enthält sämtliche Werte.

Tabelle 2. *Löslichkeitsbestimmungen mit $H = 9,833 \cdot 10^{-2}$ M*

Präp.	$-\log h$	P_{CO_2}	$b \cdot 10^2$ (gef.)	$b \cdot 10^2$ (ber.)	$\log *Kps_0$
1	4,27 ₁	0,169 ₅	4,88 ₁	(4,915)	6,46
1	4,25 ₄	0,169 ₅	4,93 ₀	(4,915)	6,41
1	4,11 ₄	0,340 ₆	4,96 ₅	(4,915)	6,46
1	4,11 ₂	0,341 ₂	4,95 ₅	(4,915)	6,45
1	3,86 ₆	0,917 ₁	4,87 ₃	(4,912)	6,38
1	3,89 ₄	0,921 ₀	4,78 ₄	(4,913)	6,43
2	3,96 ₇	0,921 ₀	4,87 ₇	(4,914)	6,59
2	3,94 ₇	0,921 ₀	4,84 ₇	(4,914)	6,54

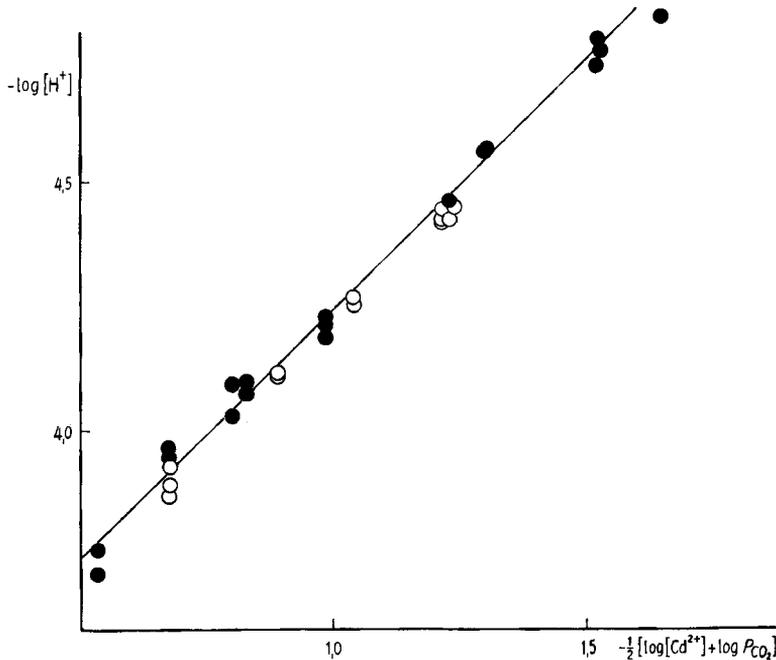


Fig. 1. *Löslichkeit von CdCO_3* : ○ Präp. 1, ● Präp. 2
Die eingezeichnete Gerade entspricht $\log *Kps_0 = 6,47$

Als Mittelwert aller Bestimmungen erhält man $\log^*K\phi s_0 = 6,46_6$ mit einem mittleren quadratischen Fehler von $s = 0,064$. Für die einzelnen Präparate ergibt die Statistik: $\log^*K\phi s_0 = 6,42_7 \pm 0,025$ (Präp. 1) und $6,49_0 \pm 0,068$ (Präp. 2). Die Differenz zwischen den beiden Präparaten ist etwas grösser als die zulässige Streuung. Dieser Unterschied lässt sich auf Grund der vorangegangenen analytischen und physikalischen Untersuchung der Präparate nicht erklären. Es ist deshalb anzunehmen, dass es einen löslichkeitsbestimmten Faktor gibt, der bei der Herstellung und Auswahl der Präparate nicht berücksichtigt wurde. Wir tragen dieser Unsicherheit Rechnung, indem wir als Mass für die Reproduzierbarkeit anstelle des mittleren quadratischen Fehlers die beobachtete Maximalabweichung angeben:

$$\log^*K\phi s_0 = 6,47 \pm 0,15 \text{ (25}^\circ, J = 3\text{ M (Na)ClO}_4\text{)} .$$

2. Die Freie Bildungsenthalpie ΔG_4 . Aus $^*K\phi s_0$ ergibt sich $\Delta G_0 = 8,83 \pm 0,20$ und somit

$$\Delta G_4 = -161,17 \pm 0,20 \text{ (kcal, 25}^\circ\text{)} .$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den aus Daten von MAKOLKIN [4] und MAIER [6] berechneten Zahlen. Er unterscheidet sich damit deutlich von dem von LATIMER [18] und ROSSINI und Mit. [2] bevorzugten Wert von $-160,2$ kcal.

Diskussion. – 1. *Weitere Löslichkeitskonstanten.* Kombiniert man $^*K\phi s_0$ und ΔG_4 mit den Säurekonstanten der Kohlensäure [19] und der Freien Enthalpie von $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ [2] [11], so erhält man die weiteren interessierenden Löslichkeitskonstanten (Tab. 3).

Tabelle 3. Löslichkeitskonstanten von CdCO_3 (25°)

k	$\log k$ ($J = 0$)	$\log k$ ($J = 3\text{ M (Na)ClO}_4$)
$[\text{Cd}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$-12,00 \pm 0,15$	$-11,18 \pm 0,15$
$[\text{Cd}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1}$	$-9,50 \pm 0,15$	$-9,57 \pm 0,15$
$[\text{Cd}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2}$	$6,14 \pm 0,15$	$6,47 \pm 0,15$

2. *Prädominanzdiagramm des ternären Systems $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_{(l)} - \text{CO}_{2(g)}$.* Aus den Freien Bildungsenthalpien von $\beta\text{-Cd(OH)}_{2(s)}$ [11], $\text{CdCO}_{3(s)}$ und $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ [2] lässt sich das Prädominanzdiagramm des ternären Systems $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_{(l)} - \text{CO}_{2(g)}$ ($J = 0$; 25°) konstruieren. Dabei können die nur in geringen Konzentrationen auftretenden Cadmium(II)-hydroxokomplexe vernachlässigt werden. Die Geraden in Fig. 2 wurden wie folgt berechnet:

a) *Koexistenz $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} - \beta\text{-Cd(OH)}_{2(s)}$.* Aus $\log [\text{Cd}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 13,64$ folgt

$$\text{pH} = 6,82 - \frac{1}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] \tag{I}$$

oder mit

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = 0 \quad \text{pH} = 6,82 \tag{Ia}$$

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = -2 \quad \text{pH} = 7,82 \tag{Ib}$$

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = -4 \quad \text{pH} = 8,82 \tag{Ic}$$

b) *Koexistenz $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} - \text{CdCO}_{3(s)}$.* Aus $\log [\text{Cd}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 6,14$ folgt

$$\text{pH} = 3,07 - \frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] \tag{II}$$

oder mit

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = 0 \quad \text{pH} = 3,07 - \frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} \quad \text{II a}$$

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = -2 \quad \text{pH} = 4,07 - \frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} \quad \text{II b}$$

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = -4 \quad \text{pH} = 5,07 - \frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} \quad \text{II c}$$

c) *Koexistenz* $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) - \text{CdCO}_3(\text{s})$. Aus $\log [\text{Cd}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 13,64$ und $\log [\text{Cd}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 6,14$ folgt

$$\log P_{\text{CO}_2} = -7,50. \quad \text{III}$$

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von feuchter Luft instabil ist. Die Erfahrung lehrt, dass sich $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Präparate unter Einwirkung der Laboratoriumsatmosphäre in CdCO_3 umwandeln.

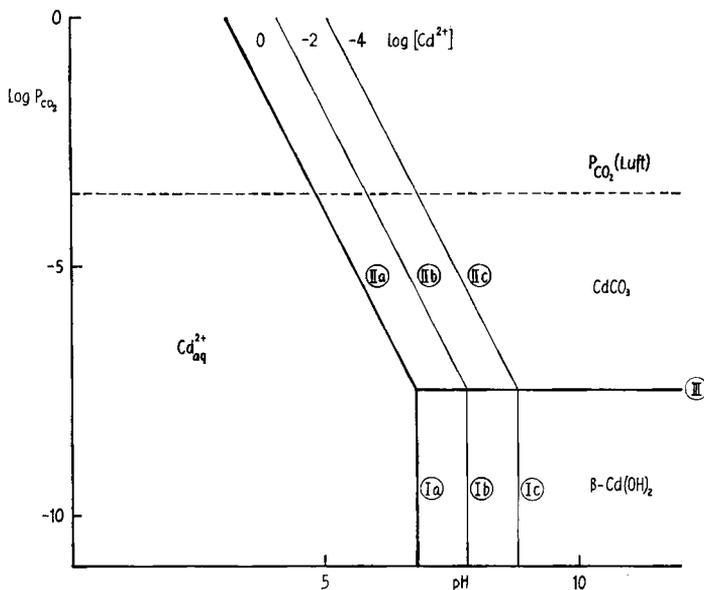


Fig. 2. Prädominanzdiagramm des ternären Systems $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} - \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \text{CO}_2(\text{g})$ ($J = 0$; 25°)

Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt (Projekt 2905).

SUMMARY

The equilibrium constant of the reaction $\text{CdCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+ = \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$ has been determined at 25° in solutions of the constant ionic strength 3M $(\text{Na})\text{ClO}_4$. With $\log *K\phi_{\text{s}_0} = 6,47 \pm 0,15$ the free enthalpies of H_2O , $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ yield $-161,17 \pm 0,20$ kcal for the free enthalpy of the reaction $\text{Cd}_{(\text{s})} + \text{C}_{(\text{s})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CdCO}_3(\text{s})$. A predominance diagram of the ternary system $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} - \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \text{CO}_2(\text{g})$ is given.

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. K. KELLEY & C. T. ANDERSON, Bull. Bur. Mines Nr. 384 (1935).
 [2] F. ROSSINI *et al.*, Circ. Bur. Stand. Nr. 500 (1952).
 [3] J. E. MOOSE & S. W. PARR, J. Amer. chem. Soc. 66, 2656 (1944).
 [4] I. A. MAKOLKIN, Z. fiz. Chim. 16, 13 (1942).
 [5] G. BECKER & W. A. ROTH, Z. physikal. Chem. 167, 1 (1933).
 [6] C. G. MAIER, J. Amer. chem. Soc. 51, 194 (1929).
 [7] R. W. MILLAR, J. Amer. chem. Soc. 50, 2653 (1928).
 [8] F. SAEGUSA, J. chem. Soc. (Japan) 70, 127 (1949).
 [9] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, F. HOFER & W. MINDER (wird demnächst veröffentlicht).
 [10] P. SCHINDLER, Helv. 42, 577 (1959).
 [11] P. SCHINDLER, Helv. 42, 2736 (1959).
 [12] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, Acta chem. scand. 11, 731 (1957).
 [13] A. LEHRMANN & N. SPEAR, J. physic. Chemistry 36, 2664 (1932).
 [14] M. REINERT, Diss. Bern 1965.
 [15] A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56, 646 (1934).
 [16] W. FORSLING, S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 6, 901 (1952).
 [17] G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Arkiv Kemi 5, 425 (1953).
 [18] W. M. LATIMER, «Oxidation Potentials», Second edition, Prentice-Hall Inc., New York 1952.
 [19] M. FRYDMAN, G. NILSSON, T. RENGEMO & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 12, 878 (1958);
 H. S. HARNED & R. DAVIS jun., J. Amer. chem. Soc. 65, 2030 (1943); R. NÄSÄNEN, Suomen.
 Kem. 19 B, 90 (1946).

79. Structure chimique des aspergillomarasmines A et B

par A. L. Haenni, M. Robert, W. Vetter, L. Roux, M. Barbier et E. Lederer

(10 III 65)

En 1927, MORIZAWA [1] montrait la présence dans le muscle d'*Octopus vulgaris* d'un nouvel amino-acide: l'*octopine* (I), dont la structure a été établie par MOORE & WILSON [2]. Depuis, une série de composés présentant le même caractère structural a pu être identifiée. La *lysopine* fut découverte en 1956 par LIORET [3] dans les tissus de «crown gall», et sa structure chimique (II), établie en 1960 par BIEMANN et coll. [4]. DARLING & LARSEN [5] ont isolé et identifié la *saccharopine* (III) à partir de la levure, en 1961. Cette substance a été synthétisée en 1961 par KJAER & LARSEN [6]. Récemment, TRUPIN & BROQUIST [7] ont isolé la *saccharopine* de *Neurospora crassa*, et ont montré qu'elle était un intermédiaire de la biosynthèse de la lysine. MÉNAGER & MOREL [8] ont identifié l'*octopine* dans des tissus de «crown gall».

En 1944, CLAUSON-KAAS, PLATTNER & GÄUMANN [9] publiaient les premiers résultats de leurs recherches sur la *lycomarasmine*, substance isolée de *Fusarium lycopersici* Sacc. et provoquant le flétrissement des feuilles de certaines plantes.

En 1963, HARDEGGER et coll. [10] montraient que la *lycomarasmine* possède la structure IV. La *lycomarasmine* (IV) se lactamise avec perte d'ammoniaque en une substance V (acide anhydrolycomarasminique, ou «Substance J») dont la synthèse vient d'être décrite par HARDEGGER et coll. [11].

En 1956, la Société d'Etude et d'Applications Biologiques (S.E.A.B., Jouy-en-Josas, S.-et-O.) isolait du milieu de culture d'une souche d'*Aspergillus flavus oryzae* trois substances cristallisées. Nous avons proposé pour ces substances les noms d'as-