

Das Neutralprodukt krystallisierte aus Äther-Pentan in glänzenden Körnern, die bei 203—205° korr. schmolzen. Die Ausbeute betrug 10 mg. Mit dem gleich hoch schmelzenden Allo-pregnan-dion gaben sie eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Die sauren Anteile krystallisierten ebenfalls aus Äther-Pentan. Es wurden 10 mg farbloser Körner erhalten, die bei 283—292° korr. schmolzen.

Dieselben Produkte wurden durch Oxydation des Triols (XIIa) erhalten. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Die Mikro-Analysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der E.T.H. Zürich (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furler), teils von Hrn. Dr. H. Gysel bei der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel und teils von Hrn. Dr. O. Schwarzkopf, Paris, ausgeführt und entsprechend gekennzeichnet.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.  
Hochschule Zürich und Pharmazeutische Anstalt der  
Universität Basel.

---

**77. Etudes sur les matières végétales volatiles X<sup>1)</sup>.**  
**Sur les vétivones, constituants odorants des essences de vétiver**  
par Alexandre St. Pfau † et Pl. A. Plattner<sup>2)</sup>.  
(9. III. 39.)<sup>3)</sup>

L'huile essentielle (essence) de vétiver<sup>4)</sup> est obtenue par la distillation des racines dans la vapeur d'eau. Le vétiver fait l'objet de cultures étendues à Java et à la Réunion, et, en second lieu, aux Indes, à Ceylan, dans les Etats Malais, aux Seychelles.

La majeure partie de l'essence est fabriquée dans les régions de culture, mais l'essence de la meilleure qualité olfactive est obtenue dans les distilloirs de l'Europe occidentale et de l'Amérique du Nord, grâce à l'emploi d'appareils bien adaptés, de la vapeur surchauffée, et à la conduite rationnelle de la distillation. On utilise beaucoup l'essence de vétiver en parfumerie et en savonnerie, à cause de son odeur intense, caractéristique et extrêmement tenace.

Au cours de l'année 1937, il a été exporté de la Réunion et de Java, au total, 27 tonnes de cette essence. Il est impossible de fixer le tonnage qui a été distillé hors des régions de culture.

---

<sup>1)</sup> IXe communication, Helv. **22**, 382 (1939).

<sup>2)</sup> Cette communication a été rédigée par Y. R. Naves.

<sup>3)</sup> Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant: Maison L. Givaudan & Cie, S. A., le 30 mars 1939.

<sup>4)</sup> *Veliveria zizanioides* Stapf, *Andropogon muricatus* Retz. (Graminée).

La composition de l'essence de vétiver est très complexe. La plupart des constituants de cette essence sont des corps à point d'ébullition élevé, obtenus à des températures relativement hautes, sous l'action prolongée de la vapeur d'eau, conditions dans lesquelles sont vraisemblablement engendrés plusieurs de ces constituants. Aussi les différences dans la conduite de la distillation sont bien en partie responsables des variations que l'on relève dans la composition des essences de vétiver.

Il est généralement admis que l'essence de vétiver doit son odeur aux alcools sesquiterpéniques qu'elle renferme: les vétivénols. Les autres constituants identifiés: sesquiterpènes, acide vétivéniqne, vétivéenate de vétivényle, sont, en effet, tous inodores<sup>1)</sup>.

Dans un brevet allemand, délivré en 1902<sup>2)</sup>, *Fr. Fritzsche & Cie*, prétendent avoir isolé plusieurs cétones de l'essence de vétiver, par l'intermédiaire de leurs semicarbazones amorphes ou de leurs oximes. Ces «vétirones» ou «vétivérones» posséderaient un p. d'éb. de 149—154°/10 mm., et la formule  $C_{13}H_{22}O$ . Or, au cours de multiples distillations, nous n'avons jamais réussi à isoler une cétone des fractions possédant ce point d'ébullition. Comme d'autre part, les cétones dont il sera question plus loin possèdent un point d'ébullition notablement plus élevé et une formule bien différente, nous passerons désormais sous silence les cétones décrites par *Fr. Fritzsche & Cie*. D'ailleurs, dans un brevet faisant suite<sup>3)</sup>, ces auteurs ont annoncé avoir isolé deux «vétirols» ou «vétivérols», le premier ayant pour caractères: p. d'éb. 150—155°/10 mm.,  $d_{15} = 0,980$ , et pour formule  $C_9H_{14}O$ ; le second: p. d'éb. 174—176°/10 mm.,  $d_{15} = 1,02$ ,  $C_{11}H_{18}O$ ; ces alcools n'ont pas été retrouvés par d'autres chercheurs, et la grandeur moléculaire qui leur a été attribuée est hors de mesure par rapport à leur point d'ébullition.

La composition de l'essence de vétiver a été sérieusement étudiée par *Bacon*<sup>4)</sup>, par *Semmler*, *Risse* et *Schröter*<sup>5)</sup>, par *Ruzicka*, *Capato* et *Huyser*<sup>6)</sup>.

Suivant *Ruzicka* et ses collaborateurs, le principal sesquiterpène, un *vétivène bicyclique*, est un isomère du cadinène; il est accompagné d'un *vétivène tricyclique*. Dans la fraction alcoolique, ces auteurs ont constaté la présence d'un *vétivérol tricyclique primaire*, de deux *vétivérols bicycliques primaires*, l'un du type cadalène,

<sup>1)</sup> *Genresse* et *Langlois* (C. r. **135**, 1059 (1902)) ont pensé que le vétivéenate de vétivényle est l'élément odorant caractéristique de l'essence, ceci serait au moins singulier pour un corps renfermant 30 atomes de carbone.

<sup>2)</sup> D. R. P. 142 415 (1902); Frdl. **7**, 759.

<sup>3)</sup> D. R. P. 142 416 (1902); Frdl. **7**, 760.

<sup>4)</sup> *Philippine J. Sc.* **4**, [A] 118 (1908).

<sup>5)</sup> B. **45**, 2347 (1912).

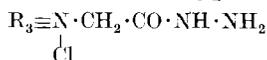
<sup>6)</sup> R. **47**, 370 (1928); voir aussi *Capato*: Über Eudesmol und das Vetiveröl, Ringbildung bei Sesquiterpenen. Diss. Zürich, 1925.

l'autre du type eudalène, et finalement, d'un *vétivénol bicyclique tertiaire* du type cadalène, accompagné d'autres alcools tertiaires.

Nous avons isolé les alcools contenus dans l'essence de vétiver et remarqué que l'odeur de ces alcools est très faible. L'examen de la fraction non alcoolique privée de phénols nous a montré qu'elle renferme deux groupes de produits odorants. Au cours de la distillation, le premier se classe dans les têtes, un peu avant les vétivènes, il communique à l'essence de vétiver l'odeur caractéristique du début, le second distille beaucoup plus haut, il est constitué par les produits à l'odeur la plus forte, rappelant l'odeur de l'essence qui a séjourné quelques jours sur le papier, et ces produits donnent la valeur à l'essence de vétiver.

Par la distillation fractionnée répétée, nous avons rassemblé les produits odorants de ce groupe de telle façon qu'un essai à la semicarbazide a donné un résultat positif. Il s'est formé des semicarbazones cristallisées, mais un peu « collantes ». Après plusieurs cristallisations, nous avons obtenu une fraction plus pure, de p. de f. 200 à 208°, mais d'aspect encore non uniforme. Par l'hydrolyse sous l'influence d'acide phtalique, cette fraction a donné une huile d'odeur caractéristique, ceci démontre la présence d'aldéhydes ou cétones.

Alors que l'étude des produits extraits par combinaison avec la semicarbazide était en cours, nous avons eu connaissance de la technique d'isolement des aldéhydes et cétones élaborée par *Girard* et *Sandulesco*<sup>1)</sup> et basée sur la combinaison de ces corps avec les sels d'acéthydrazide-ammoniums du type :



et nous avons pu extraire directement de l'essence de vétiver, ou des fractions de distillation, des produits donnant avec une particulière aisance, des semicarbazones bien cristallisées.

La purification du mélange de semicarbazones, en vue d'en séparer les constituants, présente des difficultés considérables, qu'il a été très long de surmonter. Nous avons, jusqu'à présent, isolé une semicarbazone lévogyre  $[\alpha]_D - 71^\circ$  (acide acétique, c = 4%), p. de f. 228—229° (*Maquenne*, corr.), et un groupe de semicarbazones dextrogyres, dont la moins soluble dans l'alcool,  $[\alpha]_D + 316^\circ$  (acide acétique, c = 4%), a pour p. de f. 210—212° (déc.).

L'analyse de ces semicarbazones démontre la même formule globale  $C_{16}H_{25}ON_3$ , correspondant à des aldéhydes ou cétones  $C_{15}H_{22}O$ .

En décomposant les semicarbazones par l'acide oxalique ou l'acide phtalique, et entraînant les produits volatils dans la vapeur d'eau, nous avons obtenu des produits très altérés en raison de la longue durée de l'opération. L'altération est réduite ou même inexis-

<sup>1)</sup> *Girard et Sandulesco*, *Helv.* **19**, 1095 (1936).

tante quand on traite les semicarbazones par une solution bouillante d'acide phthalique, puis extrait à l'éther les produits libérés.

Ceux-ci ne recolorent pas le réactif fuchsine-sulfureux. Traités par le mélange chromique, ils ne donnent pas d'acide. Réduits à l'aide de sodium et d'alcool absolu, ils conduisent à des alcools accompagnés par une très faible proportion de résines. Ces faits indiquent qu'il s'agit de cétones et non pas d'aldéhydes, supposition confirmée par la suite.

Nous avons décidé d'appeler la cétone obtenue à partir de la semicarbazone lévogyre  $\beta$ -vétivone et celle obtenue de la semicarbazone  $[\alpha]_D + 316^\circ$ ,  $\alpha$ -vétivone, le mélange des cétones régénérées des semicarbazones résiduelles, et renfermant d'ailleurs encore des  $\alpha$ - et  $\beta$ -vétivones, reçoit provisoirement le nom d'isovétivones.

Les caractères de ces cétones sont les suivants:

|   | $\alpha$ -vétivone   | $\beta$ -vétivone                | isovétivones<br>(préparation<br>type) |
|---|----------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| p. d'éb. (4 mm.) . . . . .  | 152—153 <sup>0</sup> | 153—154 <sup>0</sup>             | 151—153 <sup>0</sup>                  |
| p. de f. . . . .  | liq.                 | 44—44,5 <sup>0</sup>             | liq.                                  |
| $d_{20}^\circ$ . . . . .  | 1,0074               | 0,9991 ( $d_{45}^\circ 0,9824$ ) | 0,9955                                |
| $n_D^{20}$ . . . . .  | 1,5378               | 1,5332 ( $n_D^{45} 1,5222$ )     | 1,5311                                |
| $[\alpha]_D^{20}$ (alcool, c = 7,2%) . . .                            | + 225 <sup>0</sup>   | - 24,1 <sup>0</sup>              | + 138 <sup>0</sup>                    |
| R.M. trouvée . . . . .  | 67,667               | 67,80 (67,76)                    | 67,81                                 |
| R.M. calculée (C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O $\bar{2}$ ) . .      | 66,145               | 66,145                           | 66,145                                |
| E.M. <sub>D</sub> . . . . .   | 1,522                | 1,655 (1,615)                    | 1,665                                 |
| $[\alpha]_D$ des semicarbazones (acide<br>acétique, c = 4%) . . . . . | + 316 <sup>0</sup>   | - 71 <sup>0</sup>                | + 120 à + 160 <sup>0</sup>            |

D'après la réfraction moléculaire, ces cétones sont bicycliques, et une de leurs deux liaisons éthyléniques est en position conjuguée par rapport au carbonyle, ce qui est la cause de l'exaltation notable. Pour une cétone tricyclique, la réfraction moléculaire calculée est encore plus basse (64,41), tandis que pour une cétone monocyclique, elle est de 67,88. Mais les constantes physiques des cétones monocycliques ne sont pas aussi « élevées » et d'autre part une conjugaison serait exclue, tandis qu'elle est démontrée par la formule C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O des produits obtenus par la réduction au sodium et à l'alcool absolu.

On connaît aujourd'hui un certain nombre de cétones sesquiterpéniques, et ces connaissances ont été particulièrement développées par les travaux publiés au cours des dernières années. Il est intéressant de comparer leurs constantes physiques avec celles des vétivones et des produits de réduction cétoniques, obtenus à partir des vétivones, et qui sont décrits plus loin.

| Form.                                 | Nom  | Réf. | P. de f. | P. d'éb.   | Press.<br>(mm) | D.              | $t(d)$ | $n_D$           | $t(n)$ | $\alpha$        | $\lambda(\alpha)$ | R. M.         |
|---------------------------------------|--|------|----------|------------|----------------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|-------------------|---------------|
| $C_{15}H_{22}O$ [1]<br>R. M. = 64,412 | Cédrène                                    | 1)   | —        | 147-150,5° | 9              | 1,011           | 12,5°  | 1,51202         | —      | -91°30'         | D                 | 64,68         |
|                                       | "  | 2)   | 32-33°   | 157-159°   | 12             | 1,014           | 15°    | 1,51339         | 21°    | -91°40'         | D                 | <b>64,98</b>  |
|                                       | Gurjunène-cétone                           | 3)   | 43°      | 163-166°   | 10             | 1,017           | 20°    | 1,5270          | —      | +123°           | D                 | 65,90         |
|                                       | Ziéron                                     | 4)   | —        | 147-149°   | 18             | —               | —      | —               | —      | —               | —                 | 66,93         |
| $C_{15}H_{22}O$ [2]<br>R. M. = 67,415 | Cétones dérivées du ca-<br>dinène          | 5)   | —        | 140-145°   | 12             | —               | —      | —               | —      | —               | —                 | —             |
|                                       | Érémophilone                               | 6)   | 41-42°   | 171°       | 15             | 0,994           | 25°    | 1,5283          | 25°    | +138°           | 5461              | 67,53         |
|                                       | $\alpha$ -Cypéron                          | 7)   | —        | 160-163°   | 11             | 1,012           | 18°    | 1,5299          | 14°    | +88°            | 5461              | <b>66,415</b> |
|                                       | $\beta$ -Cypéron                           | 7)   | —        | 173-174°   | 14             | 0,9947          | 25°    | 1,5565          | 25°    | +111,7°         | 5461              | <b>70,62</b>  |
|                                       | Désoxy-kessylène-cétone                    | 8)   | —        | 156-157°   | 5              | 0,9982          | —      | 1,5182          | —      | +255°           | D                 | <b>66,25</b>  |
|                                       | Isodésoxy-kessylène-cétone                 | 8)   | —        | 163-165°   | 10             | 1,0031          | —      | 1,5201          | —      | +42,6°          | D                 | <b>66,13</b>  |
|                                       | $\alpha$ -Vétivone                         | —    | —        | 152-153°   | 4              | 1,0071          | 20°    | 1,5378          | 20°    | +225°           | D                 | 67,667        |
|                                       | $\beta$ -Vétivone                          | —    | 44-44,5° | 153-154°   | 4              | 0,9991          | 20°    | 1,5332          | 20°    | -24,1°          | D                 | 67,80         |
| $C_{15}H_{22}O$ [3]<br>R. M. = 67,878 | Mélange $\alpha$ - et $\gamma$ -atlantones | 9)   | —        | 121-123°   | 1              | 0,9562          | 20°    | 1,5181          | 20°    | +20,5'          | D                 | 69,15         |
|                                       | Turmérone                                  | 10)  | —        | 114-117°   | 1              | 0,945-<br>0,953 | 20°    | 1,514-<br>1,520 | 20°    | + ' à<br>+ 2,8° | D                 | —             |
|                                       | Dihydro-ar-turmérone                       | 11)  | —        | 146-147°   | 10             | 0,9384          | 20°    | —               | —      | +44°25'         | D                 | —             |
| $C_{15}H_{24}O$ [1]<br>R. M. = 66,612 | Dihydro-érémophilone                       | 12)  | —        | —          | —              | —               | —      | —               | —      | —               | —                 | —             |
|                                       | $\beta$ -Dihydro-vétivone                  | —    | —        | 147-150°   | 3,5            | —               | —      | —               | —      | —               | —                 | —             |
| $C_{15}H_{26}O$<br>R. M. = 67,08      | Tétrahydro-érémophilone                    | 6)   | —        | 165°       | 17             | 0,9641          | 25°    | 1,4909          | 25°    | +12,5°          | 5461              | 66,71         |
|                                       | $\beta$ -Tétrahydro-vétivone               | —    | 38-39°   | 139        | 3              | —               | —      | 1,4850          | 20°    | —               | —                 | —             |
|                                       | Désoxy- $\alpha$ -kessylanone              | 13)  | —        | 129-131°   | 3              | 0,9460          | —      | 1,4810          | —      | -84,05°         | D                 | <b>66,85</b>  |
|                                       | Isodésoxy- $\alpha$ -kessylanone           | 13)  | —        | 134-136°   | 5              | 0,9498          | —      | 1,4807          | —      | +32,54°         | D                 | 66,48         |
| $C_{15}H_{26}O$ [2]<br>R. M. = 70,345 | Dorémone                                   | 14)  | —        | 145-155°   | 12             | 0,8765          | 20°    | 1,47160         | 20°    | +3,30°          | D                 | <b>70,94</b>  |

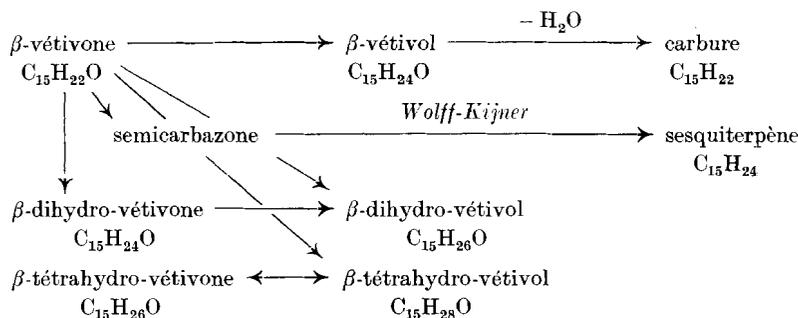
|  |  |                   |                      |          |                  |            |                  |            |          |        |                |
|--|--|-------------------|----------------------|----------|------------------|------------|------------------|------------|----------|--------|----------------|
| $C_{15}H_{28}O$ saturée<br>R. M. -- 69,278 | Hexahydro-atlantone<br>(ou hexahydro-turmérone)  | 9)<br>15)         | 147,5-148°<br>140,5° | 10<br>10 | 0,8906<br>0,9023 | 20°<br>20° | 1,4598<br>1,4734 | 20°<br>20° | + O<br>- | D<br>- | 68,93<br>69,75 |
| $C_{15}H_{22}O$<br>structure inconnue      | Ischwarone . . . . .   | 16)               | 118-120°             | 1        | 1,0290           | 30°        | 1,5122           | 30°        | -46,47°  | D      | 63,65          |
| $C_{15}H_{24}O$<br>structure inconnue      | Cétone de l'ess. de ledon<br>Cétone obtenue par oxyda-<br>tion du caryophyllène.<br>Cétone obtenue par oxy-<br>dation du cédrène . . . . . | 17)<br>18)<br>18) | 282-286°             | 760      | -                | -          | -                | -          | -        | -      | -              |

Remarques: Les pouvoirs rotatoires imprimés en caractères gras sont des valeurs « spécifiques »  $[\alpha]$ .  
Les réfractations moléculaires imprimées en caractères gras ont été calculées par le rédacteur en admettant — faute  
d'indications — que les auteurs cités ont mesuré toujours  $d$  et  $n_D$  à la même température.

- 1) Semmler et Hoffmann, B. **40**, 3526 (1907).
- 2) Blumann, Hellriegel et Schulz, B. **62**, 1699 (1929); **64**, 1540 (1933).
- 3) Semmler et Jakubowicz, B. **47**, 1046 (1914).
- 4) Bradfield, Penfold et Simonsen, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales, **67**, 202 (1933).
- 5) Ruzicka et Stoll, Helv. **7**, 104 (1925).
- 6) Bradfield, Penfold et Simonsen, Soc. **1932**, 2744.
- 7) Adamson, Mc Quillan, Robinson, Simonsen, Soc. **1937**, 1576 (produits synthétiques).
- 8) Asahina et Nakamishi, J. Pharm. Soc. Japan, **52**, 14 (1932). Le desoxy-kessylène-cétone était mélangée d'un peu de kessazulène.
- 9) Pflau et Plattner, Helv. **17**, 145 (1934). Préparation encore impure.
- 10) Rupe, Clar, Pflau, Plattner, Helv. **17**, 381 (1934). Préparation contenant de l'ar-turmérone.
- 11) Rupe et Gassmann, Helv. **19**, 569 (1936).
- 12) Bradfield, Penfold et Simonsen, Soc. **1932**, 2744.
- 13) Asahina et Nakamishi, J. Pharm. Soc. Japan, **52**, 14 (1932).
- 14) Semmler, Jonas et Roenisch, B. **50**, 1828 (1917).
- 15) Rupe, Clar, Pflau et Plattner, Helv. **17**, 385 (1934). Préparation contenant un peu de dihydro-ar-turmérone.
- 16) Krishna-Rao, Majumath et Menon, J. Indian Chem. Soc. **12**, 494 (1935).
- 17) Loulès, Farmaz. J. **42**, 1037 (1903).
- 18) Gibson, Robertson et Swood, Soc. **1926**, 164.

Nous avons poursuivi l'étude de la structure de la  $\beta$ -vétivone au point que le squelette carboné, les positions des doubles liaisons et de la fonction cétonique ont pu être exactement précisés, ainsi qu'il sera mentionné au cours des prochaines publications. Toutefois il peut exister des formes stéréoisomères de diverses espèces, et à cet égard le problème est encore à l'étude. Il ne sera question aujourd'hui que de produits obtenus par l'hydrogénation des vétivones, et de plusieurs hydrocarbures qui en dérivent par la déshydratation.

La genèse de ces produits peut être résumée ainsi:



La  $\beta$ -dihydro-vétivone a une odeur plus faible et moins caractéristique que celle de la  $\beta$ -vétivone. Il en est de même des dihydro-isovétivones par rapport aux isovétivones. C'est, comme on sait, aussi le cas ces dihydro-ionones par rapport aux ionones, de la dihydro-jasmone par rapport à la jasmone.

La tétrahydro-vétivone est peu odorante.

### Partie expérimentale.

*Détermination de la teneur en cétones.* A l'heure actuelle, recourant à la méthode d'oximation, nous ne pouvons évaluer qu'approximativement la teneur des essences de vétiver en cétones. Les teneurs observées sont notablement plus élevées que les pourcentages de cétones que nous puissions extraire, et un travail important reste à accomplir en vue de doser exactement les vétivones. Mais, préalablement, il est indispensable de mieux connaître ces cétones. Dans l'état actuel de la question, les chiffres indiqués par l'oximation constituent des indications utiles, parce qu'ils sont en rapport à peu près fidèle avec les rendements de l'extraction des cétones.

La technique d'oximation appliquée par le Laboratoire analytique de la maison *L. Givaudan & Cie, S.A.*, est la suivante:

On prépare une solution, neutralisée par rapport au bleu de bromophénol, de chlorhydrate d'hydroxylamine renfermant environ 5% de ce sel, dans l'alcool à 95% additionné de 0,1 gr. d'indicateur par litre.

On place dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> environ 20 cm<sup>3</sup> de cette solution, et 15 cm<sup>3</sup> exactement mesurés de potasse alcoolique 0,5-n.

On pèse exactement environ 3 gr. d'essence de vétiver dans un autre erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>, et on ajoute le contenu du premier erlenmeyer. On mélange bien, et on abandonne 3 heures au repos. Au bout de ce laps de temps, on titre l'excès de potasse par la solution alcoolique 0,5-n. en acide chlorhydrique, au virage vert-jaune. On transvase ensuite le premier erlenmeyer. On mélange bien, partage entre les deux erlenmeyers et vire à teinte identique.

On procède à l'essai à blanc.

L'acidité initiale et la carbonatation partielle des solutions sont sans influence.

L'indice de carbonyle est donné par la formule:

$$\frac{(a-b) 28}{p}$$

et la teneur en vétivones par:

$$\frac{(a-b) 10,909}{p}$$

*a* est le nombre de cm<sup>3</sup> de solution d'acide chlorhydrique employé dans l'essai à blanc, *b* est le nombre de cm<sup>3</sup> de la même solution mis en œuvre dans le dosage, *p* est le poids d'essence utilisé.

#### *Teneur des essences en produits oximables.*

Les valeurs obtenues dans l'examen de 89 lots d'essence de bonne qualité, provenant de Java et de la Réunion, sont les suivantes :

| Nombre de lots | Indice de carbonyle | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O% |
|----------------|---------------------|------------------------------------|
| 1              | 20—30               | 7,8—11,7                           |
| 6              | 30—40               | 11,7—15,6                          |
| 26             | 40—50               | 15,6—19,5                          |
| 27             | 50—60               | 19,5—23,4                          |
| 20             | 60—70               | 23,4—27,3                          |
| 8              | 70—80               | 27,3—31,2                          |
| 1              | 80—90               | 31,2—35,1                          |
| Total 89       |                     |                                    |

#### *Isolement des cétones.*

##### *A) Isolement à l'aide d'acide phénylhydrazine-sulfonique.*

Plusieurs tentatives d'isolement des cétones à l'aide de l'acide p-phénylhydrazine-sulfonique ont conduit à une très forte proportion de résines.

##### *B) Isolement à l'aide du « réactif P » de Girard et Sandulesco.*

L'extraction des cétones au moyen du « réactif P » (chlorure d'acéthydrazide pyridinium) de *Girard* et *Sandulesco* paraît être assez complète, à la condition d'opérer à l'abri des causes de l'hydrolyse prématurée. Dès après avoir obtenu la combinaison avec l'hydrazide, on précipite sur glace et on neutralise la solution acétique, en présence du bleu de bromothymol, à l'aide de lessive de soude diluée.

L'extraction des produits non cétoniques doit être faite rapidement, à basse température. La régénération des cétones est assez difficile (*Girard* et *Sandulesco* ont souligné une difficulté du même ordre dans l'extraction de cétones cycliques  $\alpha$ -éthyléniques: cholesténone et testostérone). Il importe, après avoir extrait les produits d'une première hydrolyse, libérés à la température du laboratoire en milieu rendu 2-n. chlorhydrique, de parfaire l'hydrolyse en portant 30 minutes à 1 heure au bain-marie. On isole ainsi, en moyenne, 66 % des produits dosés par l'oximation.

C) *Isolement des cétones sous la forme des semicarbazones.*

Au contraire de la technique de *Girard* et *Sandulesco* qui peut être appliquée à l'essence totale, la préparation des semicarbazones doit être effectuée sur des fractions suffisamment concentrées en cétones. Il est d'ailleurs intéressant d'utiliser comme matière première, quand on poursuit la séparation des vétivones, les cétones totales obtenues par la voie rapportée ci-dessus.

Une fraction cétonique de p. d'éb. 152—160<sup>0</sup>/4 mm., pesant 254 gr. et titrant 81,5 % (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O), a donné 255,3 gr. de semicarbazones brutes, approximativement séparées de l'hydrazo-dicarbonamide, ce qui fait 97,6 % de la théorie (sur produits oximables).

Le rendement est plus bas quand on traite les fractions de p. d'éb. 142—152<sup>0</sup>/4 mm.

D) *Les semicarbazones.*

La semicarbazone de la  $\beta$ -vétivone est lévogyre et le pouvoir rotatoire constant  $[\alpha]_D^{20} - 71^{\circ}$  (acide acétique, c = 4 %) peut être atteint assez aisément au moyen de plusieurs dissolvants parmi lesquels nous avons utilisé particulièrement l'alcool, le chloroforme, la pyridine, le dioxane. Cette semicarbazone se présente sous la forme de grandes aiguilles incolores, dont la solution dans l'acide acétique reste incolore. Le p. de f. est 228—229<sup>0</sup> (Bloc *Maquenne*, corr.).

4,190 mg. subst. ont donné 10,725 mg. CO<sub>2</sub> et 3,450 mg. H<sub>2</sub>O

4,230 mg. subst. ont donné 0,5782 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5<sup>0</sup>; 725 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>      Calculé C 69,76    H 9,15    N 15,27%

                  Trouvé    ,, 69,81    ,, 9,21    ,, 15,27%

La proportion de semicarbazone de  $\beta$ -vétivone que nous avons pu extraire du mélange brut des semicarbazones varie beaucoup, apparemment suivant la provenance de l'essence traitée. Elle a oscillé entre 2 % et 49 %, la moyenne se trouvant entre 20 % et 30 %.

Le mélange des semicarbazones dextrogyres se présente sous la forme d'une poudre légère, dont la solution dans l'acide acétique est jaune. Par cristallisation fractionnée dans divers solvants, en particulier l'alcool éthylique, on peut isoler la semicarbazone de  $[\alpha]_D^{20} + 316^{\circ}$  (acide acétique, c = 4 %) dont nous avons convenu

d'appeler la cétone  $\alpha$ -vétivone. Cette semicarbazone a un p. de f. 210—212° (déc.) et on obtient accessoirement une grande proportion de semicarbazones dont le mélange a  $[\alpha]_D^{20} + 120^\circ$  à  $+ 160^\circ$ , et dont l'étude est en cours.

La semicarbazone  $[\alpha]_D + 316^\circ$  a été analysée:

4,310 mg. subst. ont donné 11,050 mg. CO<sub>2</sub> et 3,565 mg. H<sub>2</sub>O

4,375 mg. subst. ont donné 0,6125 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 719 mm.)

|   |                 |        |          |
|---|-----------------|--------|----------|
| C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> ON <sub>3</sub> | Calculé C 69,76 | H 9,15 | N 15,27% |
|   | Trouvé „ 69,92  | „ 9,25 | „ 15,38% |

### E) Régénération des cétones.

Des essais de décomposition de la semicarbazone de la  $\beta$ -vétivone nous ont montré que cette cétone est modifiée par l'action prolongée des acides et de l'eau bouillante. L' $\alpha$ -vétivone est moins sensible. 37,6 gr. de  $\beta$ -vétivone traités 20 heures avec une solution à 10% d'acide sulfurique dans l'alcool ont donné, après plusieurs distillations 11,6 gr. d'une fraction  $d_{20}$  0,9738;  $n_D^{20}$  1,5176;  $\alpha_D$  (1 dm.)  $+ 176,2^\circ$ ; dont la réfraction moléculaire présente une exaltation de 1,68. Cette fraction a donné un mélange de semicarbazones d'apparence vitreuse d'où, par cristallisation répétée, il a pu être obtenu une fraction bien cristallisée, de p. de f. 174°;  $[\alpha]_D^{20} + 158,5^\circ$ , mais dont l'homogénéité est douteuse.

La chaleur n'altère pas sensiblement ni la  $\beta$ -vétivone, ni l' $\alpha$ -vétivone. Chauffées 2½ heures à 320° dans un tube scellé et dont l'air a été initialement expulsé, elles restent à peu près inchangées.

Le mélange des isovétivones obtenu des semicarbazones dextrogyres voit son pouvoir rotatoire accru sous l'action des acides. Mais il n'est pas exclu qu'il ait pu se trouver encore de la  $\beta$ -vétivone dans les préparations étudiées jusqu'à présent.

Le traitement des vétivones par une solution 0,5-n. bouillante de potasse alcoolique les altère profondément: il se produit une résinification importante, mais nous n'avons pas observé la formation de cétones de moindre grandeur moléculaire, comme au cours du traitement des atlantones et des turmérone<sup>1)</sup>.

Afin de régénérer la  $\beta$ -vétivone de sa semicarbazone, 110 gr. de cette dernière, 230 gr. d'anhydride phtalique et 800 cm<sup>3</sup> d'eau ont été portés au reflux pendant 12 heures. Le liquide refroidi et neutralisé au carbonate a été extrait à l'éther. La  $\beta$ -vétivone distille à 175°/10 mm. et se présente sous la forme d'une huile qui se fige lentement. Le rendement est de 65 gr., soit 82% de la théorie. Ce rendement a été approximativement confirmé par de nombreux essais.

L'hydrolyse de la semicarbazone de l' $\alpha$ -vétivone, menée dans les mêmes conditions, donne un rendement en cétone analogue.

<sup>1)</sup> Pfau et Plattner, Helv. **17**, 149, 386 (1934).

Dans les deux cas, les cétones obtenues permettent la préparation de semicarbazones de pouvoir rotatoire identique à celui des semicarbazones initiales.

Le rendement des semicarbazones des isovétivones en cétones varie entre 75 et 83 %, et le mélange de cétones obtenu donne, en général, un mélange de semicarbazones de pouvoir rotatoire plus élevé.

Les principaux caractères physiques des cétones figurent dans la partie théorique de la présente communication.

Les vétivones sont solubles dans tous les dissolvants organiques. Par cristallisation dans l'éther de pétrole de la  $\beta$ -vétivone brute  $[\alpha]_D^{20} - 16,9^\circ$ , obtenue par décomposition de la semicarbazone, on obtient, avec un mauvais rendement par suite de sa grande solubilité, la  $\beta$ -vétivone pure de p. de f. 44—44,5°;  $[\alpha]_D^{20} - 24,1^\circ$  (alcool, c = 7,8 %), qui se résinifie lentement au contact de l'air.

3.870 mg. subst. ont donné 11,685 mg. CO<sub>2</sub> et 3,505 mg. H<sub>2</sub>O

|                                   |                 |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|
| C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O | Calculé C 82,50 | H 10,17% |
| Trouvé „                          | 82,35           | „ 10,13% |

#### F) Dérivés de la $\beta$ -vétivone.

Traitée 2 h. ½ à l'ébullition avec une solution de bisulfite de soude sulfitée, la  $\beta$ -vétivone ne donne pas de combinaison.

#### Décomposition de la semicarbazone de la $\beta$ -vétivone selon Kijner-Wolff<sup>1)</sup>, sesquiterpène C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

20 gr. de semicarbazone de la  $\beta$ -vétivone ont été additionnés de 20 gr. de potasse solide et 0,05 gr. de sulfate de cuivre dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange a été porté lentement jusqu'à 180° (100 à 120 mm.), ensuite le vide a été progressivement élevé à 4 mm., la température du bain étant élevée à 270° et maintenue jusqu'à fin de distillation à ce niveau (3 heures environ).

Le produit a été redistillé et l'hydrocarbure C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> obtenu (6,5 gr.) a un p. d'éb. de 110—112°/2,5 mm.;  $d_{20}$  0,9244;  $n_D^{20}$  1,5116.

4.300 mg. subst. ont donné 13,875 mg. CO<sub>2</sub> et 4,525 mg. H<sub>2</sub>O

|                                 |                 |          |
|---------------------------------|-----------------|----------|
| C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | Calculé C 88,15 | H 11,85% |
| Trouvé „                        | 88,00           | „ 11,77% |

Cet hydrocarbure ne nous a donné que des chlorhydrates incristallisables.

#### $\beta$ -Vétivol.

50 gr. de  $\beta$ -vétivone ont été traités à la température du laboratoire par la solution d'isopropylate d'aluminium obtenue en dissolvant 3 gr. d'aluminium (0,2 gr. HgCl<sub>2</sub>) dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool isopropylique. Le lendemain, l'acétone formée a été distillée et le résidu a été additionné d'une quantité égale de solution d'isopropylate

<sup>1)</sup> Wolff, A. 364, 86 (1912).

d'aluminium. Le mélange a été porté 1 h.  $\frac{1}{2}$  à une douce ébullition, puis l'excès d'alcool isopropylique a été distillé. Après le traitement habituel, il a été obtenu par distillation 5,5 gr. d'hydrocarbure et 27 gr. de  $\beta$ -vétivol.

*Hydrocarbure*  $C_{15}H_{22}$ : p. d'éb.  $110^{\circ}/3,6$  mm.;  $d_{20}$  0,9277;  $n_D^{20}$  1,5225; R.M. 66,52 (R.M. calculée pour  $C_{15}H_{22}$  et  $[\alpha]_D^{20}$  65,57); E.M.D. + 0,85, exaltation due à la conjugaison de deux liaisons éthyléniques.

4,185 mg. subst. ont donné 13,708 mg.  $CO_2$  et 4,095 mg.  $H_2O$

|                |           |       |   |        |
|----------------|-----------|-------|---|--------|
| $C_{15}H_{22}$ | Calculé C | 89,03 | H | 10,97% |
| Trouvé „       | „         | 89,32 | „ | 10,95% |

$\beta$ -vétivol: p. d'éb.  $129$ — $132^{\circ}/0,5$  mm.;  $d_{20}$  0,9956;  $n_D^{20}$  1,5277; R.M. 68,07; calculée pour  $C_{15}H_{24}O$   $[\alpha]_D^{20}$  67,66; E.M.D. + 0,41.

4,218 mg. subst. ont donné 12,660 mg.  $CO_2$  et 4,114 mg.  $H_2O$

|                 |           |       |   |        |
|-----------------|-----------|-------|---|--------|
| $C_{15}H_{24}O$ | Calculé C | 81,75 | H | 10,99% |
| Trouvé „        | „         | 81,86 | „ | 10,92% |

#### *$\beta$ -Dihydro-vétivol.*

68 gr. de  $\beta$ -vétivone ont été réduits de la manière usuelle par 680  $cm^3$  d'alcool absolu et 68 gr. de sodium. La majeure partie du produit obtenu distillait entre 130 et  $150^{\circ}/2,5$  mm. et pesait 60,5 gr;  $n_D^{20}$  1,5151. Elle s'est solidifiée en partie. La fraction solide a été recristallisée dans l'acétone et l'éther de pétrole et ensuite sublimée sous pression réduite. Elle fondait alors à  $103,5^{\circ}$ . Ce dihydro-vétivol solide semble différent de celui obtenu par hydrogénation catalytique (voir plus loin).

4,140 mg. subst. ont donné 12,270 mg.  $CO_2$  et 4,260 mg.  $H_2O$

|                 |           |       |   |        |
|-----------------|-----------|-------|---|--------|
| $C_{15}H_{26}O$ | Calculé C | 81,00 | H | 11,80% |
| Trouvé „        | „         | 80,83 | „ | 11,52% |

Nous avons également préparé un  $\beta$ -dihydro-vétivol par l'hydrogénation catalytique. 10 gr. de  $\beta$ -vétivone ont été hydrogénés à  $70^{\circ}$ , en présence de 60  $cm^3$  d'alcool à 95 % et de 10 gr. de nickel. Il a été absorbé en 4 heures 2195  $cm^3$  (corr.) d'hydrogène (théorie: 2045  $cm^3$ ). Le produit distille à  $144^{\circ}/2,4$  mm., il se solidifie rapidement et fond à  $107^{\circ}$  déjà après une cristallisation dans l'éther de pétrole. L'hydrogénation catalytique fournit donc un seul stéréoisomère, tandis que le sodium donne un mélange assez complexe.

4,225; 5,865 mg. subst. ont donné 12,550; 17,395 mg.  $CO_2$  et 4,530; 6,195 mg.  $H_2O$

|                 |           |              |   |               |
|-----------------|-----------|--------------|---|---------------|
| $C_{15}H_{26}O$ | Calculé C | 81,00        | H | 11,80%        |
| Trouvé „        | „         | 81,01; 80,89 | „ | 12,00; 11,80% |

#### *Dinitrobenzoate.*

0,8 gr. de l'alcool de p. de f.  $107^{\circ}$  traité selon les données de Reichstein ont donné le 3,5-dinitrobenzoate du  $\beta$ -dihydro-vétivol, dimorphe. Le produit obtenu de p. de f.  $121^{\circ}$  se transforme par fusion en produit de p. de f.  $129,5$ — $130^{\circ}$ .

4,125; 3,900 mg. subst. ont donné 9,615; 9,090 mg.  $CO_2$  et 2,605; 2,405 mg.  $H_2O$

3,910 mg. subst. ont donné 0,2504  $cm^3$   $N_2$  ( $21^{\circ}$ , 713 mm.)

|                      |           |              |   |            |   |       |
|----------------------|-----------|--------------|---|------------|---|-------|
| $C_{22}H_{28}O_6N_2$ | Calculé C | 63,43        | H | 6,78       | N | 6,73% |
| Trouvé „             | „         | 63,57; 63,57 | „ | 7,06; 6,90 | „ | 6,98% |

*β-Dihydro-vétivone.*

Si, au cours de l'hydrogénation catalytique en présence de nickel, dans les conditions utilisées pour préparer le β-dihydro-vétivol on ne laisse absorber que l'équivalent d'une molécule d'hydrogène, on obtient un mélange d'environ 25 % de β-vétivone inaltérée, 50 % de la β-dihydro-vétivone et 25 % de β-dihydro-vétivol.

*Dibenzylidène-β-dihydro-vétivone.*

5 gr. du produit brut d'hydrogénation, 10 gr. d'aldéhyde benzoïque et 15 cm<sup>3</sup> d'alcool ont été additionnés de 2 gr. de lessive de potasse à 50%, lentement, et en maintenant la température initiale. Le dérivé dibenzylidénique a précipité rapidement. Après 17 heures, il a été essoré et lavé à l'éther (rend.: 4,3 gr.). Après cristallisations dans l'alcool son p. de f. est 130,5—131,5°.

|                            |                            |          |                            |
|----------------------------|----------------------------|----------|----------------------------|
| 4,365 mg. subst. ont donné | 14,025 mg. CO <sub>2</sub> | et       | 3,215 mg. H <sub>2</sub> O |
| $C_{29}H_{32}O$            | Calculé C 87,82            | H 8,14%  |                            |
|                            | Trouvé .. 87,62            | .. 8,23% |                            |

*β-Tétrahydro-vétivol.*

5 gr. de β-dihydro-vétivol dissous dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique ont été hydrogénés sur 2,0 gr. de Pt (O<sub>2</sub>) (Adams). En 2 heures, il a été absorbé 578 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (20°, 730 mm.; théorie: 588 cm<sup>3</sup>).

La fraction principale du produit distillait à 141°/4 mm. et pesait 3,8 gr. Elle s'est solidifiée. Après sublimation répétée à 80°/3 mm., elle fondait à 76—76,5°.

|                            |                            |           |                            |
|----------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| 4,260 mg. subst. ont donné | 12,530 mg. CO <sub>2</sub> | et        | 4,770 mg. H <sub>2</sub> O |
| $C_{15}H_{26}O$            | Calculé C 80,28            | H 12,58%  |                            |
|                            | Trouvé .. 80,22            | .. 12,53% |                            |

Le 3,5-dinitrobenzoate a été préparé de la même manière que celui du β-dihydro-vétivol. Après cristallisations dans l'éther de pétrole, son p. de f. est 144—144,5°.

4,580 mg. subst. ont donné 10,600 mg. CO<sub>2</sub> et 3,005 mg. H<sub>2</sub>O

4,805 mg. subst. ont donné 0,2930 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 730 mm.)

|                      |                 |         |          |
|----------------------|-----------------|---------|----------|
| $C_{22}H_{30}O_6N_2$ | Calculé C 63,13 | H 7,23  | N 6,69%  |
|                      | Trouvé .. 63,13 | .. 7,34 | .. 6,85% |

L'hydrogénation catalytique de la β-vétivone donne directement le β-tétrahydro-vétivol. 46,1 gr. de cétone dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique ont absorbé sur 1,8 gr. Pt (O<sub>2</sub>) (Adams), 16370 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (21°/730 mm.; théorie: 16630 cm<sup>3</sup>). Il a été ainsi obtenu après saponification et distillation 5 gr. d'hydrocarbure:  $n_D^{20}$  1,476, et 40 gr. d'alcool: p. de f. 76—76,5°; p. d'éb. 140°/4 mm., identique au produit décrit plus haut.

*β-Tétrahydro-vétivone.*

22,5 gr. de β-tétrahydro-vétivol ont été dissous dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et oxydés de la façon usuelle par une solution de 7,5 gr. d'anhydride chromique dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 50%.

Nous avons séparé des produits neutres de l'oxydation une fraction qui pesait 15,5 gr.; p. d'éb. 139°/3 mm.;  $n_D^{20}$  1,4850, se prenant en masse et fondant, après essorage et recristallisation, à 37,5—38°.

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 3,077 mg. subst. ont donné 9,145 mg. CO <sub>2</sub> et 3,255 mg. H <sub>2</sub> O |                           |
| C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O  | Calculé C 81,00 H 11,80%  |
|  | Trouvé .. 81,05 .. 11,84% |

Comme produit secondaire de l'oxydation nous avons obtenu une petite quantité d'un acide dicarboxylique C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, qui sera étudié dans une prochaine communication.

*Dibenzylidène-β-tétrahydro-vétivone.*

10 gr. de β-tétrahydro-vétivone et 30 gr. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé ont été dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther, et la solution refroidie a été saturée d'acide chlorhydrique. Après 48 heures de repos, l'éther a été chassé, et le résidu dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique a été additionné de 40 gr. d'acétate de sodium anhydre et porté 4 heures au reflux.

Les produits volatils ont été séparés par distillation dans la vapeur d'eau et le résidu extrait à l'éther et lavé au carbonate de sodium. La fraction neutre, huileuse, délayée dans un peu d'alcool méthylique, a donné des cristaux du dérivé dibenzylidénique. Il a été obtenu après cristallisation répétée 13,0 gr. de produit p. de f. 101,5—102°.

|   |                          |
|---|--------------------------|
| 3,975 mg. subst. ont donné 12,705 mg. CO <sub>2</sub> et 3,080 mg. H <sub>2</sub> O |                          |
| C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> O   | Calculé C 87,38 H 8,60%  |
|   | Trouvé .. 87,17 .. 8,67% |

G) *Dérivés des isovétivones.*

*Dihydro-isovétivols.*

10,4 gr. du mélange des cétones régénérées du mélange des semicarbazones dextrogyres ont été réduits à l'aide de 30 gr. de sodium et 500 cm<sup>3</sup> d'alcool.

Le produit de la réaction, p. d'éb. 153°/4 mm., se présentait sous la forme d'une huile épaisse, incolore, d'odeur faible et légèrement rosée,  $d_{20}$  0,9858;  $n_D^{20}$  1,5159;  $\alpha_D + 24,40^\circ$ ; R.M. 68,07 (R.M. calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O [ $\bar{1}$  68,125).

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 4,235 mg. subst. ont donné 12,575 mg. CO <sub>2</sub> et 4,485 mg. H <sub>2</sub> O |                           |
| C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O   | Calculé C 81,00 H 11,80%  |
|   | Trouvé .. 80,98 .. 11,85% |

RÉSUMÉ.

L'odeur des essences de vétiver est principalement due à un groupe de cétones sesquiterpéniques C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O, bicycliques, α-éthyléniques. Ces cétones peuvent être isolées par la cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones.

Une de ces cétones, nommée β-vétivone, lévogyre, p. de f. 44 à 44,5°, a été plus particulièrement étudiée. Plusieurs de ses produits d'hydrogénation sont décrits.

L'étude et la synthèse de ces cétones, de leurs dérivés et des produits de leur dégradation ont été poursuivies et les résultats acquis feront l'objet de prochaines publications dont la première aura trait à la structure de la  $\beta$ -vétivone.

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

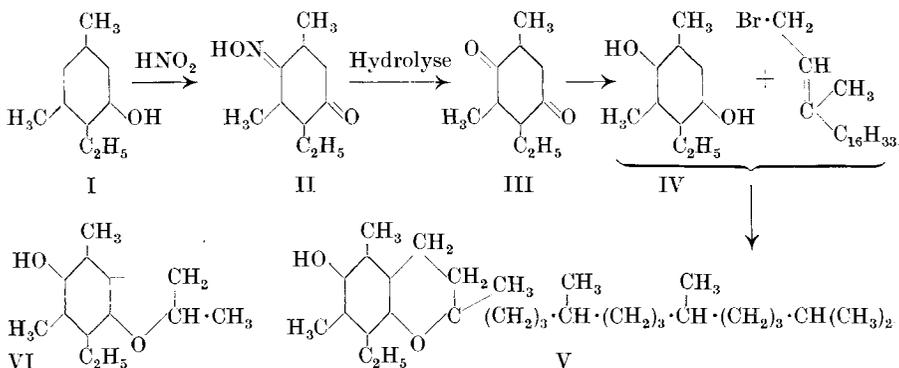
Vernier-Genève, Laboratoires scientifiques  
des Usines *L. Givaudan & Cie, S.A.*

### 78. Ein höheres Homologes des $\alpha$ -Tocopherols

von *P. Karrer* und *Otto Hoffmann*.

(18. III. 39.)

Nachdem in unserem Laboratorium einige niedrigere Homologe des  $\alpha$ -Tocopherols, insbesondere die drei racemischen Dimethyl-tocole, hergestellt worden waren, haben wir mit der Synthese einiger höherer Homologen begonnen. Wir beschreiben im folgenden die Darstellung des *d,l*-5,7-Dimethyl-8-äthyl-tocols (V), das aus dem von *Auwers* und *Borsche*<sup>1)</sup> erstmals erhaltenen 3,5-Dimethyl-2-äthyl-phenol (I) auf folgendem Weg synthetisiert worden ist:



Das höhere Homologe des  $\alpha$ -Tocopherols, das 5,7-Dimethyl-8-äthyl-tocol, ist wie ersteres ein Öl und reduziert Silbernitrat, Goldsalze usw. schon in der Kälte. Sein gut krystallisiertes Allophanat schmilzt bei 170—171°.

Im Rattenversuch besaßen 16 mg der Verbindung volle Vitamin-E-Wirkung. Kleinere Dosen sind noch in Prüfung.

Aus 3,5-Dimethyl-2-äthyl-hydrochinon (IV) und Allylbromid wurde ausserdem das Cumaranderivat (VI) dargestellt. Dieses

<sup>1)</sup> B. **48**, 1724 (1915).