

## 76. Über Steroide und Sexualhormone.

(52. Mitteilung) und zugleich

## Über Bestandteile der Nebennieren-rinde und verwandte Stoffe.

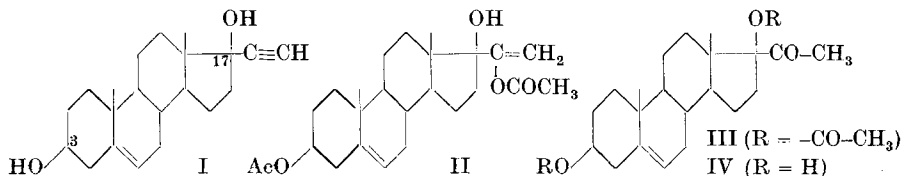
(24. Mitteilung.)

## Zur Konstitution der Ketone, die durch Behandlung von 17-Äthynyl-17-oxy-androstan-Derivaten mit Eisessig in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluorid entstehen

von L. Ruzicka, K. Gätzi und T. Reichstein.

(29. III. 39.)

Von *Nieuwland* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> ist in einer Reihe von Publikationen gezeigt worden, dass sich an Äthylen- und Acetylen-bindungen unter milden Bedingungen Eisessig anlagern lässt, wenn man die in Eisessig und wenig Acetanhydrid gelöste Substanz mit Quecksilberoxyd und etwas Borfluorid versetzt. *L. Ruzicka* und *H. F. Meldahl*<sup>2)</sup> fanden, dass  $\Delta^5$ -17-Äthynyl-androsten-3-trans,17( $\alpha$ )-diol (I), sowie sein Mono- und Diacetat leicht unter den von *Nieuwland* angegebenen Bedingungen zur Reaktion zu bringen sind. Das aus dem 3-Monoacetat von (I) gewonnene Produkt besass die Zusammensetzung  $C_{25}H_{36}O_5$  und reagierte nicht mit Hydroxylamin. Aus Analogiegründen wurde daher zunächst vermutet<sup>2)</sup>, dass sich das Enol-acetat (II) gebildet hätte. Bald darauf wurde aber gefunden<sup>3)</sup>, dass derselbe Stoff auch aus dem 3,17-Diacetat von (I) gebildet wird und dass er



trotz der Reaktionsträgheit gegenüber Hydroxylamin dem U.V.-Absorptionsspektrum nach wahrscheinlich doch eine freie Keto-Gruppe besitzt. Es wurde daher angenommen, dass auch bei der Reaktion des Monoacetats zunächst die 17-ständige Hydroxylgruppe acetyliert wird, dass aber weiter während der Aufarbeitung eine Verseifung der Enol-ester-Gruppierung (II) eintritt und dass dem Endprodukt daher die Formel (III) zukommt. Als Bestätigung dieser

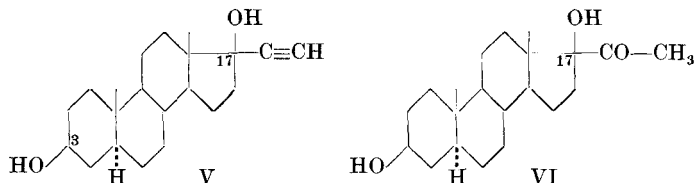
<sup>1)</sup> Vgl. besonders *G. F. Hennion, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland, Am. Soc.* **55**, 2858 (1933); *G. F. Hennion, D. B. Killian, T. H. Vaughn, J. A. Nieuwland, Am. Soc.* **56**, 1130 (1934).

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka, H. F. Meldahl, Nature* **142**, 399 (1938).

<sup>3)</sup> Dieselben, *Helv.* **21**, 1760 (1938).

Formel wurde die Tatsache angesehen, dass in dem durch alkalische Verseifung aus (III) erhältlichen freien Dioxy-keton (IV) die Keto-gruppe durch Oximbildung nachweisbar ist. Dasselbe Dioxyketon ist kürzlich von *Stavely*<sup>1)</sup> auch durch direkte Hydratisierung von (I) mit wässrigem Quecksilbersulfat in der Hitze bereitet worden. Hin-gegen ist es bisher auch bei energischer Acetylierung nicht gelungen, es ins Diacetat (III) zurückzuverwandeln<sup>2)</sup>. Mit dem Dioxyketon der vermeintlichen Formel (IV) sind ferner noch andere Umsetzungen ausgeführt worden, insbesondere wurde es in das entsprechende Testosteron-Derivat verwandelt<sup>3)</sup>, das bemerkenswerte biologische Eigenschaften besitzt.

Da Stoffe vom Typus (II) und (IV) eine sehr grosse Ähnlichkeit mit verschiedenen aus Nebennieren isolierten Substanzen besitzen und zur Gewinnung von cortinwirksamen Stoffen sehr geeignet scheinen, wurde die genannte Reaktionsfolge auch auf die in 5,6-Stellung gesättigte Reihe übertragen. Ausgehend vom 17-Äthynyl-androstan-3-trans,17( $\alpha$ )-diol (V)<sup>4)</sup> sowie seinem Mono- oder Diacetat müsste auf diesem Wege eine Verbindung (VI) resultieren, die mit der aus Nebennieren isolierten Substanz L<sup>5)</sup>



entweder identisch sein oder sich von ihr nur durch Stereoisomerie am C-Atom 17 unterscheiden sollte.

Es zeigte sich nun, dass auf dem genannten Wege zwar ein Dioxyketon der Bruttoformel  $C_{21}H_{34}O_3$  resultiert, das aber nicht nur von Substanz L verschieden ist, sondern dass ihm überhaupt unmöglich die Formel (VI) zukommen kann. Dies folgt besonders aus dem Verlauf der Oxydation mit Chromtrioxyd, wobei der Stoff in aus-zeichneter Ausbeute eine Monocarbonsäure liefert, die höchstwahrscheinlich die Formel  $C_{21}H_{32}O_4$  besitzt<sup>6)</sup>. Die Bildung einer Monocarbonsäure ohne Kohlenstoffverlust ist in einfacher Weise nur er-

1) *H. E. Stavely*, *Am. Soc.* **61**, 79 (1939).

2) Diese Tatsache, sowie die Reaktionsträgheit des Diacetats gegenüber Hydroxylamin lässt es als möglich erscheinen, dass bei der Einwirkung von Alkali nicht nur eine einfache Verseifung eingetreten ist.

3) *L. Ruzicka, H. F. Meldahl*, *Helv.* **21**, 1760 (1938).

4) *L. Ruzicka, K. Hofmann*, *Helv.* **20**, 1280 (1937).

5) *T. Reichstein, K. Gützi*, *Helv.* **21**, 1497 (1938).

6) Auch eine Formel  $C_{20}H_{30}O_4$  wäre mit den Analysen noch verträglich. Am Resultat der folgenden Überlegungen würde dies prinzipiell nichts ändern, nur wäre eine andere Formulierung des Umlagerungsproduktes zu wählen.

klärbar, wenn man annimmt, dass die zwei benachbarten Kohlenstoffatome, welche Sauerstoff tragen, beide in einem Ring angeordnet sind. Ein Stoff der Formel (VI) müsste, wenn überhaupt ein oxydativer Eingriff ausser der Dehydrierung des 3-ständigen Hydroxyls eintritt, das bekannte Androstan-dion-(3,17) liefern<sup>1)</sup>. Die Abbauresultate, die im Folgenden genauer besprochen werden, sind nur erklärbar, wenn man annimmt, dass das Dioxyketon durch eine Umlagerung entstanden ist, und wir vermuten, dass es das Allo-pregnan-Gerüst nicht mehr besitzt. Es ist vorläufig noch nicht möglich, ihm eine gesicherte Konstitutionsformel zuzuordnen. Zur Erleichterung der Übersicht soll im Folgenden trotzdem eine der möglichen Formeln verwendet werden, und zwar (Xb). Diese vermag die bisherigen Abbauresultate ziemlich gut zu erklären. Ein Beweis soll versucht und evtl. später mitgeteilt werden.

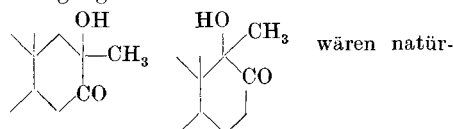
Im Folgenden seien zunächst die experimentellen Ergebnisse genauer besprochen: Behandelt man das Mono-acetat (VII) mit der genannten Reaktionsmischung (Eisessig, Acetanhydrid, Quecksilberoxyd und Borfluorid), so werden zwei verschiedene „Diacetate“ (IXa) und (IXb) erhalten, die wahrscheinlich isomer sind. Das letztere entsteht in grösserer Menge, und nur dieses wurde bisher eingehender untersucht. Es bildet sich ferner fast einheitlich, wenn man als Ausgangsmaterial das Diacetat (VIII) verwendet. Derselbe Stoff wird auch erhalten, wenn man das ungesättigte Diacetat von *Ruzicka* und *Meldahl* (loc. cit.), das bisher entsprechend (III) formuliert wurde, mit Platin hydriert<sup>2)</sup>. Dadurch ist bewiesen, dass die Hydratisierung bei (I) und (V) wenigstens zum Teil gleichartig verläuft. Das „Diacetat“ (IXb) ist sowohl gegen Hydrierung mit Platin in Eisessig als gegen Chromsäure bei Zimmertemperatur weitgehend beständig.

Durch alkalische Verseifung von (IXb) wird ein Dioxyketon erhalten, dem zur Erleichterung der Übersicht, wie erwähnt, die Formel (Xb) zugeordnet werden soll. Es wird nochmals betont, dass diese und die folgenden Formelbilder rein hypothetischen Charakter haben<sup>3)</sup>. Sie vermögen immerhin die Abbauresultate verständlich zu machen. Aus (Xb) wird durch Acetylierung bereits bei Zimmertemperatur leicht das Mono-acetat (XIb) gebildet, das sich aber

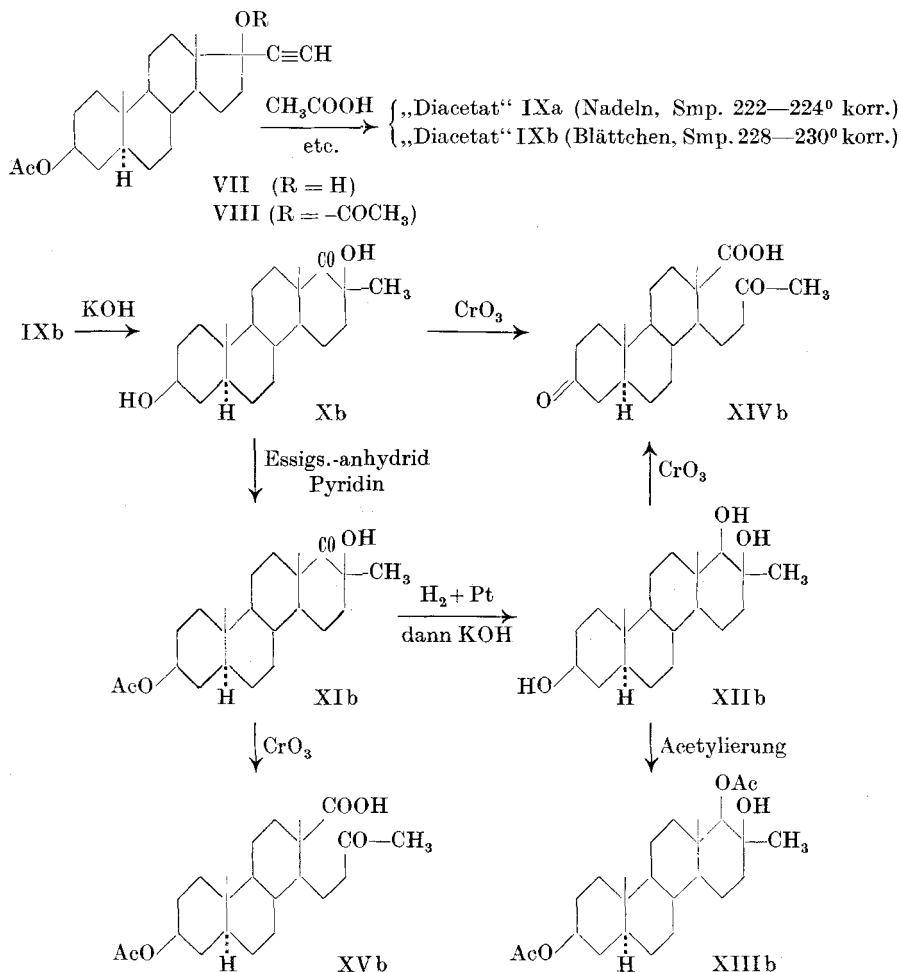
<sup>1)</sup> Besonders glatt müsste dieses Diketon entstehen, wenn das Dioxyketon zuerst zum entsprechenden Triol hydriert und dieses dann oxydiert wird. Aber auch dieser Versuch ergab die oben erwähnte Säure.

<sup>2)</sup> Dabei entsteht allerdings in erheblicher Menge noch ein anderer Stoff. Entweder verläuft also die Hydrierung nicht einheitlich, oder es hat bereits vor dieser und trotz relativ scharfem Schmelzpunkt ein Gemisch vorgelegen.

<sup>3)</sup> Auch die folgenden Anordnungen  
lich mit den Abbauresultaten verträglich.



auch bei 100° nicht in (IXb) zurückverwandeln lässt. Im Gegensatz zu (IXb) lässt sich (XIb) mit Platin in Eisessig leicht hydrieren<sup>1)</sup>. Das durch alkalische Verseifung des Hydrierungsproduktes gewonnene Triol (XIIb) liefert mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid bei 50° ein Diacetat (XIIIb), das gegen Chromsäure bei Zimmertemperatur beständig ist.



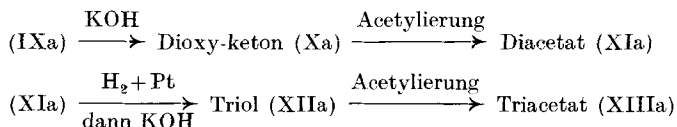
<sup>1)</sup> Dieses verschiedene Verhalten bei der Hydrierung und gegenüber Ketonreagentien lässt es immerhin als fraglich erscheinen, ob (IXb) wirklich das Diacetat von (Xb) darstellt. Es soll gelegentlich noch besonders geprüft werden, ob nicht während der alkalischen Verseifung eine Umlagerung eintritt. Abgesehen davon wäre es möglich, dass die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls durch die benachbarte Acetatgruppe (vgl. IXb) um so viel stärker herabgesetzt wird als durch das freie Hydroxyl, dass sich dadurch der Unterschied im Verhalten gegenüber Ketonreagentien und bei der Hydrierung erklären liesse.

Dagegen wird (Xb) von Chromsäure unter denselben Bedingungen leicht angegriffen. Es entsteht in ausgezeichneter Ausbeute eine gut krystallisierende Mono-carbonsäure, der vorläufig die Formel (XIVb) zukäme. Nach den Analysenwerten der freien Säure sowie ihres ebenfalls gut krystallisierten Methylesters kommt ihr höchstwahrscheinlich die Bruttoformel  $C_{21}H_{32}O_4$  zu, obgleich die um eine  $CH_2$ -Gruppe ärmere Formel  $C_{20}H_{30}O_4$  nicht ganz ausgeschlossen ist. Die Entstehung einer Säure dieser Zusammensetzung ist mit der Annahme, dass dem Dioxyketon eine Formel vom Typus (VI) zukommt, unverträglich. Dieselbe Säure entsteht ebenfalls sehr glatt aus dem Triol (XIIb) mit Chromtrioxyd.

Eine ganz analoge Säure (XVb) bildet sich bei der Oxydation des Monoacetats (XIb). Sie liefert einen gut krystallisierten Methylester. Dieser war besonders geeignet, um zu prüfen, ob bei der Oxydation mit Chromsäure wirklich eine neue Ketogruppe gebildet wird, wie es die Formel verlangt. Der Methylester gab nun erwartungsgemäss ein Semicarbazon. Wir betrachten dies als Stütze unserer Annahme, dass beim Aufbrechen des Ringes eine neue Ketogruppe gebildet wird.

Wir versuchten schliesslich noch, die im Triol (XIIb) angenommene Nachbarstellung von zwei Hydroxylgruppen durch Abbau mit Perjodsäure nach *Malaprade*<sup>1)</sup> nachzuweisen. Das Triol wurde jedoch nach 12-stündiger Einwirkung in wässrigem Methanol zur Hauptsache unverändert zurückgewonnen. Dies Resultat spricht nicht unbedingt gegen die Formulierung (XIIb), denn für den Fall, dass zwei benachbarte Hydroxyle in einem Ring trans-ständig angeordnet sind, kann die Verbindung gegen Perjodsäure relativ beständig sein. Wegen Materialmangel mussten Versuche unter energischeren Bedingungen vorläufig zurückgestellt werden.

Schliesslich wurde auch das in kleiner Menge erhaltene „Diacetat“ (IXa) einer Reihe von ähnlichen Reaktionen unterworfen, die im folgenden Schema angedeutet sind. Wie ersichtlich, verhält sich, diese a-Reihe etwas anders:



Zum Unterschied von der b-Reihe entsteht hier bei der Acetylierung von (Xa) wieder ein Diacetat, das aber nicht identisch mit (IXa) ist. Dementsprechend liefert das Triol (XIIa) bei der Acetylierung zum Unterschied von der b-Reihe einen Stoff, dessen Analyse auf ein Tri-acetat stimmt. Sowohl aus (Xa) wie aus (XIIa) werden

<sup>1)</sup> L. *Malaprade*, Bl. [5] 1, 833 (1934).

durch Chromsäure nebeneinander eine Säure und ein Neutralstoff gebildet. Der letztere schmolz bei 202—205° korr. Es handelt sich somit nicht um Androstan-dion-(3,17). Eine Charakterisierung dieser Abbauprodukte musste wegen Materialmangel vorläufig unterbleiben. Trotzdem dürfte es recht wahrscheinlich sein, dass auch die a-Reihe das Allo-pregnan-Gerüst nicht mehr besitzt.

Wir danken Herrn Prof. H. Rupe, Basel, dass er es uns ermöglichte, die spez. Drehungen einiger Substanzen mit seinem hochempfindlichen Polarimeter zu bestimmen; ferner der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel für die Überlassung von Äthynyl-androstan-diol und die Ausführung von einigen Mikroanalysen.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### *Diacetate (IX a) und (IX b).*

Aus 17-Äthynyl-3-trans, 17( $\alpha$ )-dioxy-androstan-3-monoacetat (VII).

2 g 17-Äthynyl-3-trans, 17( $\alpha$ )-dioxy-androstan-3-monoacetat (VII)<sup>2)</sup> und 1 g trockenes gelbes Quecksilberoxyd wurden mit 40 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig und 5 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid übergossen und durch Umschwenken möglichst in Lösung gebracht. Dann wurden 0,6 cm<sup>3</sup> Borfluorid-Äther-Komplex zugefügt, wobei unter leichter Selbsterwärmung vollständige Lösung eintrat. Diese Mischung wurde 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sie sich hellbraun färbte. Sie wurde hierauf im Vakuum bei 40° Badtemperatur zur Trockne gebracht und nach Zusatz von etwas Wasser wiederum eingedampft und gut getrocknet. Der Rückstand wurde in viel Äther aufgenommen, zweimal mit Wasser, dreimal mit verdünnter Salzsäure unter Eiszusatz, dreimal mit verdünnter Natronlauge ebenfalls unter ständigem Eiszusatz und schliesslich noch fünfmal mit Wasser gewaschen. Beim Auswaschen mit Säure entstand in der wässrigen Schicht eine weisse Fällung von Quecksilbersalzen. Beim Schütteln mit Lauge entstanden Emulsionen, denen durch Schütteln mit viel Äther das organische Material möglichst entzogen wurde. Die gereinigten, leicht gelben Ätherlösungen wurden getrocknet, filtriert und stark eingengt. Beim Stehen krystallisierten 560 mg Blättchen vom Smp. 221—229° korr. aus. Diese bestehen im wesentlichen aus (IX b).

Die Mutterlaugen gaben nach Zusatz von Pentan noch 900 mg Krystalle vom Smp. 194—220°, die sich schon unter dem Mikroskop deutlich als Gemisch von Nadeln und Blättchen zu erkennen gaben. Es wurde chromatographisch getrennt:

Die 900 mg wurden in 80 cm<sup>3</sup> einer Mischung von Pentan und abs. Benzol (1:1) gelöst und über eine mit Pentan bereitete Säule

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind im *Reichert'schen* Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt worden.

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, K. Hofmann, *Helv.* **20**, 1280 (1937).

von 30 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) filtriert. Es wurde noch sechsmal mit je 80 cm<sup>3</sup> desselben Gemisches nachgewaschen, worauf das letzte Filtrat beim Eindampfen nur noch eine Spur Rückstand hinterliess. Die eingedampften Rückstände dieser Fraktionen 1—7 gaben alle dasselbe Produkt (Blättchen) und wurden daher vereinigt.

Die Säule wurde hierauf noch zehnmal mit je 80 cm<sup>3</sup> abs. Benzol nachgewaschen. Das letzte Filtrat gab dann beim Eindampfen nur noch eine Spur Rückstand. Diese Fraktionen gaben beim Eindampfen alle gleichartige Krystalle (Nadeln) und wurden vereinigt. Auch die folgende, mit Äther eluierte Fraktion gab noch dasselbe Material. Die weiteren mit Äther und darauf mit Aceton erhaltenen Eluate gaben nur sehr wenig unreine Produkte und wurden vernachlässigt.

Die mit Benzol-Pentan erhaltenen Fraktionen 1—7 gaben durch Umkrystallisieren aus Äther-Pentan insgesamt 0,5 g reines Diacetat (IXb) als farblose Blättchen vom Smp. 227—229° korr. Die mit Benzol gewonnenen Fraktionen 9—17 und die erste Ätherfraktion lieferten zusammen durch Umkrystallisieren aus Benzol-Pentan 250 mg Diacetat (IXa) als farblose Nadeln vom Smp. 222—224° korr.

Die oben genannten 560 mg des ersten Krystallisates vom Smp. 221—229° wurden analog chromatographiert. Es wurden daraus 450 mg reines (IXb) und 50 mg reines (IXa) erhalten. Insgesamt wurden somit 950 mg (IXb) und 300 mg (IXa) gewonnen. Die beiden Produkte geben bei der Mischprobe eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung. Die Beschreibung und die Analysen folgen weiter unten.

Diacetat (IXb) aus 17-Äthynyl-3-trans, 17(α)-diacetoxy-androstan (VIII)<sup>1)</sup>.

1 g 17-Äthynyl-3-trans, 17(α)-diacetoxy-androstan (VIII) und 0,5 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 20 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig und 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid durch Umschwenken gelöst und mit 0,3 cm<sup>3</sup> Borfluorid-Äther-Komplex versetzt. Es trat auch hier leichte Selbsterwärmung ein. Die Mischung wurde zwei Tage stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie beim Mono-acetat und ergab 0,7 g Blättchen vom Smp. 227—229° korr., die sich nach der Mischprobe mit den aus dem Mono-acetat (VII) bereiteten (IXb) als identisch erwiesen. Zur Sicherheit wurde noch je eine Probe des aus (VII) und aus (VIII) gewonnenen Produktes (IXb) alkalisch verseift und wieder acetyliert. In beiden Fällen entstand dasselbe Mono-acetat (XIb), das weiter unten beschrieben wird.

<sup>1)</sup> L. Ruzicka, K. Hofmann, *Helv.* **20**, 1280 (1937).

Diacetat (IXb) aus  $\Delta^5$ -17-Äthinyl-3-trans, 17( $\alpha$ )-diacetoxy-androsten.

4 g  $\Delta^5$ -17-Äthinyl-3-trans, 17( $\alpha$ )-diacetoxy-androsten vom Smp. 167—169° korr.<sup>1)</sup> wurden nach *Ruzicka* und *Meldahl*<sup>2)</sup> mit der beschriebenen Mischung umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Umkrystallisieren aus Äther-Pentan 3,85 g farbloser Blättchen vom Smp. 192—195° korr. erhalten, in guter Übereinstimmung mit den genannten Autoren, die 191—192° fanden.

2,7 g dieses Produktes wurden in 90 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 150 mg Platin hydriert. Nach 2 Stunden waren 142 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen (berechnet 146 cm<sup>3</sup>), und die Hydrierung stand still. Es wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, neutral gewaschen, getrocknet, stark eingedampft und mit Pentan versetzt. Das erste Krystallisat wog ca. 150 mg und schmolz bei 224—230° korr. Die Mutterlaugen ergaben viel leichter lösliche Krystalle, die unscharf bei 175—210° schmolzen und offenbar ein Gemisch darstellten. Die 150 mg gaben bei nochmaligem Umkrystallisieren 100 mg Krystalle, die bei 227—229° korr. schmolzen und sich als reines (IXb) erwiesen (Mischprobe). Zur Sicherheit wurden sie alkalisch verseift und das entstehende Dioxyceton (Xb) wieder acetyliert, wobei sofort reines Mono-acetat (XIb) vom Smp. 245° korr. (Mischprobe) entstand.

Die genannten Mutterlaugen wurden durch halbstündiges Kochen mit der Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 2 cm<sup>3</sup> Wasser und 35 cm<sup>3</sup> Methanol verseift. Die Aufarbeitung gab 2,5 g Verseifungsprodukt vom Smp. 210—285°. Dieses wurde mit 20 cm<sup>3</sup> Pyridin und 16 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung gab ein Neutralprodukt, das durch Umkrystallisieren aus Äther-Pentan noch 200 mg des Acetats (XIb) lieferte. Die Hauptmenge des Materials war leichter löslich. Chromatographisch liess sich daraus leicht eine Substanz isolieren, die aus Äther-Pentan in Nadeln krystallisiert und bei 170° korr. schmilzt. Sie wurde nicht weiter untersucht. Entweder verläuft also die Hydrierung nicht einheitlich oder das als Ausgangsmaterial benützte Präparat vom Smp. 192—195° stellte bereits ein Gemisch dar.

Diacetat (IXa). Die bei 222—224° korr. schmelzenden farblosen Nadeln zeigten eine spezifische Drehung von  $[\alpha]_D^{18} = -7,9^\circ \pm 2^\circ$ .

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka, K. Hofmann, Helv. 20, 1280 (1937)*. Äthinyl-androsten-diol-diacetat und Äthinyl-androsten-diol-3-mono-acetat geben bei der Mischprobe keine brauchbare Erniedrigung, so dass der Schmelzpunkt nicht geeignet ist, um festzustellen, ob die Acetylierung vollständig verlaufen ist. Unser Präparat war chromatographisch gereinigt und bestand ausschliesslich aus feinen Nadeln.

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka, H. F. Meldahl, Helv. 21, 1760 (1938)*.

$c = 1,015$  in Aceton; 10,3 mg Subst. zu  $1,0125 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $\alpha_D^{18} = -0,08^\circ \pm 0,02^\circ$ .

Zur Analyse (*Schw.*) wurde im Hochvakuum eine Stunde bei  $110^\circ$  getrocknet.

3,171 mg Subst. gaben 8,35 mg  $\text{CO}_2$  und 2,63 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5$  (418,55) Ber. C 71,73 H 9,15%  
Gef. „ 71,82 „ 9,28%

Das Produkt gibt in wenig Chloroform gelöst mit Tetra-nitromethan keine Gelbfärbung, mit methylalkoholischem Silbernitrat keine Reaktion auf Acetylengruppen und reduziert alkalische Silberdiamminlösung in Methanol nicht. Bei 24-stündigem Stehen mit methylalkoholischer Semicarbazidlösung trat keine Reaktion ein. Das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten.

Diacetat (IXb). Dieses krystallisiert aus Äther-Pentan in langgestreckten Blättchen oder flachen Nadeln, die bei  $227\text{—}229^\circ$  korr. schmelzen. Die spezifische Drehung beträgt  $[\alpha]_D^{18} = 0,0^\circ \pm 2^\circ$ .

$c = 0,897$  in Aceton; 9,1 mg Subst. zu  $1,0125 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $d_D^{18} = 0,00^\circ \pm 0,02^\circ$ .

Zur Analyse (*Schw.*) wurde eine Stunde im Hochvakuum bei  $110^\circ$  getrocknet.

3,227 mg Subst. gaben 8,495 mg  $\text{CO}_2$  und 2,69 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5$  (418,55) Ber. C 71,73 H 9,15%  
Gef. „ 71,58 „ 9,30%

Gegenüber den genannten Reagentien verhält es sich wie (IXa).

Hydrierungsversuch. 50 mg Diacetat (IXb) wurden mit  $4 \text{ cm}^3$  Eisessig und 40 mg Platin (aus Platinoxyd) in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 3 Stunden konnte noch kein Gasverbrauch festgestellt werden. Die Aufarbeitung gab unverändertes Ausgangsmaterial. Smp.  $228\text{—}230^\circ$ . Mischprobe ebenso.

Oxydationsversuch. 50 mg Diacetat (IXb) wurden mit der Lösung von 20 mg Chromtrioxyd in  $2 \text{ cm}^3$  Eisessig über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung gab lediglich unverändertes Ausgangsmaterial.

### Dioxy-keton (Xb).

150 mg Diacetat (IXb) wurden mit der Lösung von 250 mg Kaliumhydroxyd in wenig Wasser und  $10 \text{ cm}^3$  Methanol eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit etwas Wasser versetzt und mit Kohlendioxyd auf Resorcingelb neutralisiert. Nach Entfernung des Methanols im Vakuum wurde das krystallin ausfallende Produkt abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Es schmolz roh bei  $295\text{—}305^\circ$  und wurde nach dem Trocknen aus Alkohol durch Einengen umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Auf diese Weise wurden 100 mg farblose, langgestreckte Tafeln erhalten, die an den Enden doppelt zugespitzt waren und bei  $305\text{—}306^\circ$  korr. schmolzen<sup>1)</sup>.

Zur Analyse (E.T.H.) wurde im Hochvakuum bei  $0,001 \text{ mm}$  und  $200^\circ$  Badtemperatur sublimiert und bis zur Verbrennung im Vakuum eingeschmolzen.

2,866 mg Subst. gaben 7,965 mg  $\text{CO}_2$  und 2,51 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$  (334,48) Ber. C 75,40 H 10,25%  
Gef. „ 75,79 „ 9,80%

<sup>1)</sup> Im Vakuumröhrchen schmilzt die Substanz bei  $274\text{—}275^\circ$ .

Die Verbrennung stimmt zwar viel besser auf eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel  $C_{21}H_{32}O_3$ , für die sich C 75,86 H 9,71% berechnen, doch halten wir diese für ausgeschlossen.

Mono-acetat (XIb). Das obige Dioxyketon (Xb) wurde in 1,5 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst, mit 1 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Krystallisation aus Äther-Pentan wurden lange Nadeln erhalten, die bei 244—244,5° korr. schmolzen. Dabei kann gegen 220° eine Umwandlung in noch längere Nadeln beobachtet werden. Die spezifische Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = -31,3^\circ \pm 2^\circ$ .

$c = 1,150$  in Aceton; 29,1 mg Subst. zu 2,530 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = -0,36 \pm 0,02^\circ$ .

Zur Analyse (*Schw.*) wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 0,001 mm und 110° getrocknet.

3,618 mg Subst. gaben 9,755 mg CO<sub>2</sub> und 3,13 mg H<sub>2</sub>O

$C_{23}H_{36}O_4$  (376,52) Ber. C 73,27 H 9,64%

Gef. „ 73,53 „ 9,68%

Dasselbe Monoacetat wird erhalten, wenn der Acetylierungsansatz eine Stunde auf 100° erhitzt wird. Auch bei 8-stündigem Erhitzen auf 100° bleibt es unverändert. Als bei einem Versuch jedoch 6 Stunden auf 134° (siedendes Xylolbad) erhitzt wurde, trat weitgehende Zersetzung ein, und es konnten überhaupt keine Krystalle erhalten werden.

### Triol (XIIb).

150 mg Platinoxid wurden in 3 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig vorhydriert, dann wurden 150 mg Mono-acetat (XIb) in 9 cm<sup>3</sup> Eisessig sowie einige Tropfen Wasser zugegeben und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme verlief am Anfang rasch und war nach einer Stunde völlig beendet (Ber. 11,8 cm<sup>3</sup>, Gef. 11,7 cm<sup>3</sup>).

Es wurde filtriert und eingedampft. Der roh bei 242—253° korr. schmelzende Rückstand wurde in 5 cm<sup>3</sup> Pyridin und 3 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid gelöst und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft, in Äther gelöst, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Produkt erwies sich als Gemisch von Mono- und Di-acetat, das chromatographisch teilweise getrennt werden konnte. Es wurde dabei ein Mono-acetat vom Smp. 251—251,5° korr. erhalten, das aus Äther-Pentan in Nadeln krystallisierte, sowie ein Diacetat (XIIIb) in Form zugespitzter Prismen vom Smp. 263,5—264° korr. Das letztere (XIIIb) wurde ausschliesslich und sofort in reiner Form gewonnen, als das verbleibende Gemisch nochmals einer analogen Acetylierung, aber bei 50° während 6 Stunden, unterworfen wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther schmolz es konstant bei 263,5—264° korr.

Zur Analyse (*Schw.*) wurde eine Stunde bei 0,0001 mm und 110° getrocknet.

3,550 mg Subst. gaben 9,25 mg CO<sub>2</sub> und 3,105 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%

Gef. „ 71,17 „ 9,80%

Oxydationsversuch. 20 mg Diacetat (XIIIb) wurden mit der Lösung von 10 mg Chromtrioxyd in 1 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei 25° eingedampft und der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen. Die Ätherlösung blieb auch nach Waschen mit Schwefelsäure und Soda gelb und enthielt offenbar einen Chromsäure-ester. Sie wurde daher bis zur Entfärbung (ca. 3 Stunden) mit etwas wässriger Natriumbisulfitlösung geschüttelt, dann neutral gewaschen und eingeeengt. Beim Stehen krystallisierte unverändertes Ausgangsmaterial in farblosen Nadeln vom Smp. 263—264° korr. (Mischprobe). Aus der Sodalösung konnte eine kleine Menge (ca. 4 mg) saure Anteile erhalten werden, die nicht weiter untersucht wurden. Der Versuch zeigt, dass die dritte Hydroxylgruppe tertiär gebunden sein dürfte.

Freies Triol (XIIb). 20 mg Diacetat (XIIIb) wurden eine halbe Stunde mit der Lösung von 70 mg Kaliumhydroxyd in 5 cm<sup>3</sup> Methanol unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, mit Kohlendioxyd auf Resorcingelb neutralisiert und im Vakuum von Methanol befreit. Das ausfallende Triol wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Alkohol durch Einengen umkrystallisiert. Es wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 303—305° korr. schmolzen. Dasselbe Produkt wurde durch Verseifung des rohen Hydrierungsproduktes erhalten. Die Mischprobe mit dem Dioxyketon (Xb) gab eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

#### Diketosäure (XIVb).

230 mg Dioxyketon (Xb) vom Smp. 305—306° korr. wurden in 7 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig gelöst, unter Wasserkühlung mit der Lösung von 140 mg Chromtrioxyd in 7 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und dann erschöpfend mit kleinen Portionen wässriger Sodalösung ausgezogen. Zum Schluss wurde sie mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es verblieben nur 10 mg schmieriges Material, aus dem sich auch durch Chromatographie kein Androstan-dion abscheiden liess.

Die vereinigten Sodalösungen wurden mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und die ausfallende Säure mit Äther

ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und stark eingeeengt. Beim Stehen krystallisierten 180 mg Säure vom Smp. 222—226° korr. in dreieckigen Körnern.

Zur Analyse wurde nochmals aus Äther durch Einengen umkrystallisiert und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Smp. betrug 226—228° korr.

4,905 mg Subst. gaben 13,03 mg CO<sub>2</sub> und 4,23 mg H<sub>2</sub>O (Gy)  
 20,352 mg Subst. verbrauchten 5,861 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH (E.T.H.)  
 C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (348,47) Ber. C 72,38 H 9,26% Äquiv.-Gew. 348,5  
 Gef. „ 72,45 „ 9,65% „ 347,2

Dieselbe Säure wurde erhalten, als 11 mg Triol (XIIb) mit 8 mg Chromtrioxyd in 1 cm<sup>3</sup> Eisessig über Nacht bei Zimmertemperatur oxydiert wurden.

Methylester. 50 mg Säure (XIVb) wurden in 3 cm<sup>3</sup> abs. Äther aufgeschlemmt und mit ätherischer Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nachdem alle festen Partikel in Lösung gegangen waren, wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gab aus Äther-Pentan farblose, zu Rosetten vereinigte Krystalle vom Smp. 106—107° korr.

Zur Analyse (E.T.H.) wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,711; 3,808 mg Subst. gaben 9,91; 10,18 mg CO<sub>2</sub> und 3,10; 3,23 mg H<sub>2</sub>O  
 3,545 mg Subst. verbrauchten 3,093 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (362,5) Ber. C 72,89 H 9,46 — OCH<sub>3</sub> 8,56%  
 Gef. „ 72,82; 72,90 „ 9,35; 9,49 „ 9,02%

#### Säure (XVb).

200 mg Mono-acetat (XIb) vom Smp. 244° korr. wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 100 mg Chromtrioxyd in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, dann erschöpfend mit kleinen Mengen verdünnter Sodaauslösung ausgezogen und diese Auszüge sofort mit Salzsäure angesäuert. Im Äther verblieben nur ca. 5 mg schmieriges Neutralprodukt.

Die aus den Sodaauszügen ausgefällte Säure wurde mit Äther gesammelt. Sie krystallisierte erst nach völligem Abdampfen des Äthers und langem Stehen. In Äther ist sie äusserst leicht löslich. Zum Umkrystallisieren wurde in ganz wenig Äther gelöst und mit viel Pentan versetzt, wobei ein Teil des Materials harzig ausfiel. Nachdem die überstehende Lösung völlig klar geworden war, wurde sie abgegossen und geimpft, wobei sofort die Abscheidung glänzender, doppelt zugespitzter Prismen begann. Die harzig ausgefallenen Teile wurden analog behandelt, bis die ganze Menge in reine Krystalle verwandelt war. Diese schmolzen bei 115—117° korr. Die Ausbeute betrug 150 mg.

Zur Analyse (E.T.H.) wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,002 mg Subst. gaben 10,38 mg CO<sub>2</sub> und 3,18 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78%  
 Gef. „ 70,73 „ 8,89%

Methylester. 50 mg der Säure (XVb) wurden mit ätherischer Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Dann wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand krystallisierte aus Äther-Pentan in grossen, farblosen Würfeln vom Smp. 106—106,5° korr.

Zur Analyse (E.T.H.) wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,823 mg Subst. gaben 9,98 mg CO<sub>2</sub> und 3,11 mg H<sub>2</sub>O

3,319 mg Subst. verbrauchten 2,415 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,250 mg -OCH<sub>3</sub>

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> (404,5) Ber. C 71,25 H 8,97 -OCH<sub>3</sub> 7,67%  
Gef. „ 71,19 „ 9,10 „ 7,53%

Semicarbazon des Methylesters. 20 mg Methylester wurden mit 0,4 cm<sup>3</sup> einer 10-proz. methylalkoholischen Semicarbazidlösung versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die fast klare Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt, im Vakuum von Methanol völlig befreit und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Beim Stehen krystallisierten filzige Nadeln aus, die abgenutscht und mit Äther gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 228—232° korr. und waren ziemlich schwer löslich in Äther.

Zur Analyse (E.T.H.) wurde nochmals aus Äther umkrystallisiert und eine Stunde im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt war unverändert.

3,914 mg Subst. gaben 9,36 mg CO<sub>2</sub> und 3,05 mg H<sub>2</sub>O

2,735 mg Subst. gaben 0,199 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 712 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (461,6) Ber. C 65,05 H 8,52 N 9,11%  
Gef. „ 65,21 „ 8,72 „ 8,07%

### Dioxy-keton (Xa).

20 mg Diacetat (IXa) (Nadeln vom Smp. 222—224° korr.) wurden durch halbstündiges Kochen mit 80 mg Kaliumhydroxyd in 4 cm<sup>3</sup> Methanol verseift. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde neutral gewaschen, getrocknet, stark eingengt und mit Pentan versetzt. Es krystallisierten farblose Nadelbüschel, die von 110° an stark opak wurden und bei 205—206° korr. schmolzen.

Zur Analyse (E.T.H.) wurde im Hochvakuum bei 0,001 mm und 150° Blocktemperatur sublimiert und bis zur Verbrennung im Vakuum eingeschmolzen. Der Schmelzpunkt war unverändert.

3,068 mg Subst. gaben 8,525 mg CO<sub>2</sub> und 2,70 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (334,48) Ber. C 75,40 H 10,25%

Gef. „ 75,77 „ 9,85%

(Auch hier wie beim entsprechenden Dioxyketon der b-Reihe stimmt die Analyse besser auf die Formel C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, die wir jedoch für ausgeschlossen halten.)

### Diacetat (XIa).

50 mg Dioxy-keton (Xa) wurden mit 1 cm<sup>3</sup> Pyridin und 0,8 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid versetzt und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther gelöst,

neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Pentan wurden 55 mg farbloser Prismen vom Smp. 161—162° korr. erhalten. Zur Analyse (*Schw.*) wurde eine Stunde bei 0,0001 mm und 90° getrocknet.

4,377 mg Subst. gaben 11,61 mg CO<sub>2</sub> und 3,785 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub> (418,55) Ber. C 71,73 H 9,15%  
 Gef. „ 71,45 „ 9,68%

Die Verbrennung würde besser auf die Formel C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> passen, welche 71,39 und 9,59% verlangt.

Die spezifische Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = -34,8^\circ \pm 2^\circ$ .

$c = 1,062$  in Aceton; 13 mg Subst. zu 1,2237 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = -0,37^\circ$ .

### Triol (XIIa).

50 mg Platinoxid wurden in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig vorhydriert. Dann wurden 46 mg des Diacetats (XIa) vom Smp. 161—162° zugegeben und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 3 Stunden waren 2,8 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, während sich 2,74 cm<sup>3</sup> berechnen, und die Hydrierung stand still. Es wurde filtriert und im Vakuum eingedampft.

Triacetat (XIIIa). Das obige rohe Hydrierungsprodukt wurde mit 2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,3 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid vermengt, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und noch 6 Stunden auf 50° erwärmt. Dann wurde im Vakuum eingedampft. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Pentan wurden flache Nadeln erhalten, die bei 204—205° korr. schmolzen.

Zur Analyse (*Schw.*) wurde eine Stunde bei 110° und 0,0001 mm getrocknet.

2,216 mg Subst. gaben 5,705 mg CO<sub>2</sub> und 1,89 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub> (462,61) Ber. C 70,10 H 9,15%  
 Gef. „ 70,22 „ 9,54%

Freies Triol (XIIa). 18 mg Triacetat wurden mit 50 mg Kaliumhydroxyd in 2 cm<sup>3</sup> Methanol eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Isomeren der b-Reihe. Durch Umkrystallisieren aus abs. Alkohol wurde das Triol in Form farbloser Blättchen vom Smp. 298—300° korr. erhalten.

### Oxydation des Dioxy-ketons (Xa).

30 mg Diacetat (IXa) wurden alkalisch verseift und das rohe Verseifungsprodukt (Xa) nach gutem Trocknen in 1,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 2 cm<sup>3</sup> einer 2-proz. Chromtrioxydlösung in Eisessig versetzt (entspricht 40 mg CrO<sub>3</sub>). Dabei entstand eine starke braune Fällung. Nach Stehen über Nacht war diese verschwunden. Es wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde durch Ausziehen mit Soda in neutrale und saure Produkte getrennt.

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> *Vetiveria zizanioides* Stapf, *Andropogon muricatus* Retz. (Graminée).