

dass die intermolekularen Abstände von benachbarten, parallelen C_4 -Ketten zwischen 4,0 und 5,0 Å liegen.

Die Rechnungen zu Beginn dieser Analyse wurden in verdankenswerter Weise von der Lochkartensektion der PTT, Zürich, ausgeführt. Die übrigen Rechnungen wurden auf der dem Laboratorium zur Verfügung gestellten IBM-1620-Rechenanlage besorgt.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

SUMMARY

Crystals of azacyclododecane hydrochloride ($a = 13.77$, $b = 5.07$, $c = 9.67$ Å, $\alpha = 109^\circ 26'$, $\beta = 90^\circ 22'$, $\gamma = 101^\circ 16'$) and hydrobromide ($a = 13.53$, $b = 5.19$, $c = 9.45$ Å, $\alpha = 99^\circ 40'$, $\beta = 83^\circ 57'$, $\gamma = 98^\circ 28'$) are isomorphous, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$. The conformation of the 12-membered ring has been established from three-dimensional X-ray analysis. It corresponds closely to the idealized model with 422-symmetry, containing 8 syn-clinal and 4 anti-periplanar partial conformations.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, *Helv.* **43**, 18 (1960).
- [2] J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MCGILLAVRY & A. L. VEENENDAAL, *Acta crystallogr.* **8**, 478 (1955).
- [3] L. H. THOMAS & K. UMEDA, *J. chem. Physics* **26**, 293 (1957).
- [4] R. MACWEENY, *Acta crystallogr.* **4**, 513 (1951).
- [5] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **2**, 65 (1949).
- [6] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **44**, 2027 (1961); K. VENKATESAN & J. D. DUNITZ, *Helv.* **44**, 2035 (1961).
- [7] R. A. BONHAM & L. S. BARTELL, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3491 (1959).
- [8] A. E. SMITH, *J. chem. Physics* **21**, 2229 (1953).
- [9] H. M. M. SHEARER & V. VAND, *Acta crystallogr.* **9**, 379 (1956).
- [10] M. DAVIS & O. HASSEL, *Acta chim. scand.* **17**, 1181 (1963).
- [11] L. M. TREFONAS & J. COUVILLON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3186 (1963).

124. Weitere Alkaloide aus den Blättern von *Pleiocarpa tubicina*; Umwandlung von (–)-Quebrachamin in (+)-1,2-Dehydroaspido- spermidin

6. Mitteilung über *Pleiocarpa*-Alkaloide [1]¹⁾

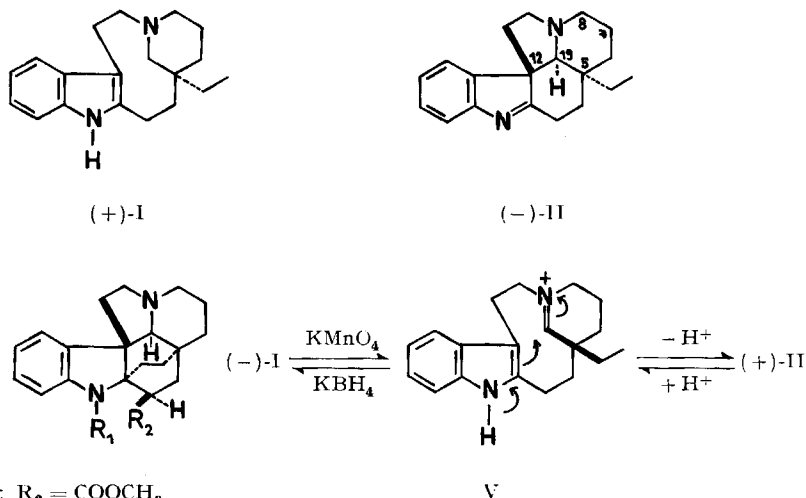
von B. W. Bycroft, D. Schumann, M. B. Patel und H. Schmid

(16. IV. 64)

Bei der Weiterführung unserer Arbeiten über die Alkaloide aus den Blättern von *Pleiocarpa tubicina* STAFF (*P. pycnantha* K. SCHUM. STAFF, *var. tubicina* STAFF PICHON) haben wir in kleinen Mengen die folgenden Basen isoliert: (+)-Quebrachamin ((+)-I)²⁾, (–)-1,2-Dehydroaspidospermidin((–)-II)²⁾, (–)-Pleioearpinin (III) und

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 1151.

²⁾ Die Formeln repräsentieren die absoluten Konfigurationen [2].



III: R₁ = CH₃; R₂ = COOCH₃

IV: R₁ = R₂ = H

(-)-Aspidofraktinin (IV). (+)-I wurde bisher nur aus *Stemmadenia donnell-smithii* (ROSE) WOODSON erhalten [3]. Über ein natürliches Vorkommen des linksdrehenden 1,2-Dehydroaspidospermidins ist bisher nicht berichtet worden; die Base wurde früher durch Hydrierung und nachfolgende Decarbomethoxylierung von (-)-Tabersonin hergestellt [4]; hingegen ist der Antipode in *Rhazia stricta* nachgewiesen worden [5]³). Durch Reduktion mittels Kaliumborhydrid wird (-)-II in das (+)-Quebrachamin ((+)-I) umgewandelt [4] [5]. Das Indolin-Alkaloid Pleiocarpinin (III) hat man schon früher [7] aus den Wurzeln von *Pl. mutica* und aus der Rinde von *Hunteria eburnea* PICHON isoliert.

Ein Aspidofraktinin mit unbekannter Drehung konnte in sehr kleiner Menge und in amorpher Form aus *Aspidosperma refractum* MART. erhalten werden [8]; die Strukturformel IV wurde einzig aus dem Massenspektrum abgeleitet [8]. Das Alkaloid aus *Pl. tubicina* liess sich jetzt kristallisieren (Smp. 101–102°; [α]_D = -20° (CHCl₃)); sein Massenspektrum stimmt vollständig mit dem früher publizierten [8] überein. Die Analysen (C₁₉H₂₄N₂), das typische Indolin-UV.-Spektrum (siehe experimentellen Teil) und die orange Cer(IV)-sulfat-Reaktion passen auf die Strukturformel IV. Dasselbe

³) 1,2-Dehydroaspidospermidin mit nicht-spezifischer optischer Drehung ist aus *Aspidosperma quebracho-blanco* isoliert worden [6]. Das gleichzeitige Vorkommen von (-)-Quebrachamin macht wahrscheinlich, dass es sich um das rechtsdrehende Alkaloid handelte.

gilt für das wenig charakteristische 60 MHz-Protonenresonanz-Spektrum (CDCl_3), das bezogen auf 4 aromatische Protonen einer Gesamt-Protonenzahl von 24–25 entspricht; Signale von Vinyl- oder Methyl-Protonen fehlen. Durch Acetylierung von IV erhält man N(a)-Acetyl-aspidofraktinin vom Smp. 127–130° und $[\alpha]_D = +27^\circ$ (CHCl_3) mit N-Acylindolin-Chromophor⁴⁾.

Die bereits erwähnte, durch Kaliumborhydrid bewirkte Umwandlung II \rightarrow I [4] [5], die über V (oder dessen Äquivalent) verläuft, stellt ein weiteres Beispiel einer zuerst von SMITH [12] bei Indolenin-Alkaloiden beobachteten Umlagerung dar. Die Umkehrung dieser Reaktion durch geeignete Oxydationsmittel wurde ebenfalls schon realisiert, und zwar bei Indolbasen der Akuammicin- und Condylocarpin-Reihe mit Hilfe von Sauerstoff [13] bzw. Kaliumpermanganat [14] (vgl. auch [15]). Bei den *Aspidosperma*-Alkaloiden liegt nur massenspektrometrische Evidenz dafür vor, dass Quebrachamin (I) beim starken Erhitzen mit Zinkstaub (wohl über II) zu Aspidospermidin (VI) cyclisiert wird [16]. Eine ähnliche Cyclisierung ist kürzlich KUTNEY & PIERS [17]⁵⁾ beim Dihydrocleavamin [18] gelungen: diese Base liefert mit Quecksilber-(II)-acetat in Essigsäure ein Reaktionsprodukt, aus dem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in 30-proz. Gesamtausbeute 5-Desäthyl-7-äthyl-aspido-spermidin erhalten wird.

Wir haben nun die Umwandlung von (–)-Quebrachamin ((–)-I) in (+)-1,2-Dehydroaspidospermidin ((+)-II) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Dimethylformamid bei -10° realisieren können: das in 25-proz. Ausbeute erhaltene Indolenin wurde durch direkten Vergleich mit dem Naturprodukt und durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion zum (+)-Aspidospermidin ((+)-VI) identifiziert. (+)-VI wurde in 30-proz. Ausbeute erhalten, als man das rohe Oxydationsprodukt direkt mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierte⁶⁾.

Auf die mögliche biogenetische Bedeutung der Umwandlungen vom Typ I \rightarrow II wurde schon früher hingewiesen [13] [17] [19].

Herrn Dr. G. F. SMITH (Manchester) danken wir sehr für die Überlassung von (+)-Dehydroaspidospermidin und (+)-Aspidospermidin, Herrn Dr. J. SCHMUTZ (Bern) für (–)-Quebrachamin, und Herrn Dr. J. SEIBL (Zürich) für Massenspektren. Der eine von uns (B.W.B.) dankt dem D.I. S.R. bestens für ein Stipendium. Schliesslich danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung der Arbeit.

- ⁴⁾ Dasselbe Skelett wie Aspidofraktinin besitzen (+)-Pyrifolin und das damit korrelierte (–)-Aspidofilin, die gemeinsam mit (+)-Pyrifolidin in *A. pyrifolium* vorkommen [9]; letzteres entspricht in seiner Konfiguration dem (+)-Aspidospermin [10]. In *Pleiocarpa*-Arten kommen (–)-Aspidofraktinin, (–)-Pleiocarpin, (–)-Pleiocarpinin und (–)-Kopsinin [11] zusammen mit (–)-1,2-Dehydroaspidospermidin, das konfiguratив ebenfalls dem (+)-Aspidospermin entspricht [4] [5], vor. Daraus, sowie aus gewissen optischen Drehungsvergleichen, lässt sich vermuten, dass die bisher bekannten Alkaloide der Refraktin-Pleiocarpin-Klasse [8] derselben sterischen Reihe angehören und hinsichtlich der Zentren 5,12 und 19 dieselbe absolute Konfiguration besitzen wie (+)-Aspidospermin (vgl. [2]).
- ⁵⁾ Wir danken Herrn Prof. KUTNEY (Vancouver) für die Übersendung des Manuskriptes.
- ⁶⁾ Das rohe Oxydationsgemisch enthält Lactame (IR.-Bande bei 1641 cm^{-1}); es wurde nicht untersucht, ob sich im Reaktionsgemisch auch ein Isomeres von II, das aus $\Delta^{8,9}$ -Dehydroquebrachamin hätte entstehen können, vorfindet. Andere Oxydationsbedingungen erschienen weniger günstig (siehe exper. Teil).

Experimenteller Teil⁷⁾

1. Extraktion. – 2,1 kg gemahlene trockene Blätter von *Pleiocarpa tubicina* hat man mit einem Gemisch aus Methanol:Wasser:Essigsäure = 36:4:1 erschöpfend bei 20° extrahiert, bis eine Probe des Extraktes keine Alkaloid-Farbreaktionen mehr gab. Die vereinigten Extrakte hat man im Vakuum eingedampft, den Rückstand in 5-proz. Salzsäure aufgenommen und die Lösung gründlich mit Hexan und Äther gewaschen. Die wässrige Phase wurde nun unter Eiskühlung mit Ammoniak auf alkalische Reaktion gestellt und zuerst viermal mit Äther und dann zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem Ätherauszug erhielt man 10,2 g rohe Basen, die an 400 g Aluminiumoxid (MERCK, Aktivität III) chromatographiert wurden:

Fraktion	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
Gewicht (g)	0,09	1,24	2,90	3,38	1,01	1,5
Eluiermittel:	5	10	10	20	50	Äther-
Hexan-x% Äther, x =						Methanol

Fraktion A₁: Durch nochmalige Chromatographie an Aluminiumoxid mit Hexan und nach Abtrennung von neutralen Begleitstoffen erhielt man 10 mg (+)-*Quebrachamin*. Smp. 146–147° (aus Methanol); $[\alpha]_D^{25} = +154^\circ \pm 36^\circ$ ($c = 0,0143$; Äthanol; Wert aus RD.-Kurve). Die Verbindung zeigte denselben Smp., identische UV.- und IR.-Spektren, gleiche Rf-Werte in Dünnschichtchromatogrammen und eine spiegelbildliche RD.-Kurve wie die von (–)-*Quebrachamin*.

Fraktion A₂: Diese Fraktion hat man nochmals an 6 g Aluminiumoxid (Aktivität III) chromatographiert:

Fraktion	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆
Gewicht (g)	0,18	0,20	0,30	0,21	0,10	0,21
Eluiermittel:	10	10	10	10	50	Äther-
Hexan – x% Äther, x =						Methanol

Fraktion B₁ stellte ein sehr uneinheitliches Gemisch dar. Fraktion B₂ wurde an Kieselgel (0,05–0,2 mm) mit Chloroform-2% Methanol nachchromatographiert, wobei man 3 Fraktionen (C₁, C₂ und C₃) erhielt.

Durch Chromatographie von C₁ an Aluminiumoxid-Platten mit Hexan-10% Äther erhielt man 5 mg (–)-1,2-Dehydroaspidospermidin, das durch Destillation bei 140°/0,01 Torr gereinigt wurde. $[\alpha]_D^{23} = -212^\circ \pm 15^\circ$ ($c = 0,149$; Äthanol). Das Alkaloid erwies sich auf Grund des UV.-, IR.- und des MS.-Spektrums sowie des dünn-schichtchromatographischen Verhaltens und der orangen Cer(IV)-sulfat-Farbreaktion als identisch mit dem authentischen Alkaloid.

Durch weitere Chromatographie von C₂ an Aluminiumoxid mit Hexan-Äther-Gemischen erhielt man 18 mg (–)-*Pleiocarpinin*. Smp. 134–136° (aus Pentan); $[\alpha]_D^{23} = -119^\circ \pm 6^\circ$ ($c = 0,352$; Chloroform). Auch dieses Alkaloid wurde dünn-schichtchromatographisch und durch Mischprobe und übereinstimmende IR.-Spektren identifiziert.

Die Fraktion C₃ enthielt fast reines (–)-*Aspidofraktinin*, das zur Reinigung bei 110°/0,001 Torr destilliert (72 mg) und anschliessend aus Pentan umkristallisiert wurde. Smp. der farblosen Prismen 101–102°. UV.-Spektrum: λ_{max} : 241 (3,83), 291 (3,46); λ_{min} : 226 (3,70), 267 (3,09). IR.-Spektrum (CCl₄): 3350 cm⁻¹ (NH), 1612 cm⁻¹ (Indolin). NMR.-Spektrum: siehe theoret. Teil. Cer(IV)-sulfat-Reaktion: orange. $[\alpha]_D^{23} = -20^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,581$; Chloroform).

C₁₉H₂₄N₂ (280,40) Ber. C 81,38 H 8,63 N 9,99% Gef. C 81,27 H 8,89 N 10,26%
Mol. Gew. Gef. 280 (massenspektrometrisch)

N-Acetylaspidofraktinin wurde aus dem Alkaloid mit Pyridin-Essigsäureanhydrid bereitet. Nach Chromatographie an Silicagel (Chloroform), Destillation bei 125°/0,001 Torr und Umlösen aus Aceton schmolz die Verbindung bei 127–130°. Keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion. UV.-Spektrum: λ_{max} : 253 (4,14), 281 (3,60); λ_{min} : 229 (3,65), 277 (3,58). IR.-Spektrum (CCl₄): 1650 cm⁻¹ (N-COCH₃). $[\alpha]_D^{23,5} = +27^\circ \pm 8^\circ$ ($c = 0,251$; CHCl₃).

⁷⁾ Die Schmelzpunkte wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei maximal 40° Badtemperatur. Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgel G (MERCK) mit folgenden Lösungsmittelsystemen: A, B [13] und Aceton-Hexan 1:1. UV.-Spektren in 95-proz. Feinsprit; Angaben in m μ (log ϵ).

2. Oxydative Umwandlung von (-)-Quebrachamin in (+)-1,2-Dehydroaspidospermidin. Man löste 101 mg reines (-)-Quebrachamin (0,25 mM) in 70 ml reinem Dimethylformamid, setzte 25 ml Wasser zu und liess zu dieser auf -10° gekühlten Lösung unter Rühren 22 ml einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung, die 3,16 mg KMnO_4/ml enthielt (0,44 M Formelgewicht KMnO_4) während ca. 1 Std. zutropfen. Nach beendeter Reaktion wurde mit 50 ml Eiswasser verdünnt und sofort unter Kühlung mit Äther gründlich ausgeschüttelt. Durch Ausschütteln mit Chloroform wurden der Reaktionslösung nur noch Lactame (IR.-Bande bei 1640 cm^{-1} (CHCl_3); keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion) entzogen. Den Ätherauszug hat man getrocknet, im Vakuum abgedampft, und den Rückstand bis zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels bei 20° unter Hochvakuum gehalten. Anschliessend wurde an 5 g Aluminiumoxid (MERCK, Aktivität \sim I) chromatographiert. Hexan eluierte 10 mg Quebrachamin, Hexan-10% Äther eluierte 25 mg praktisch reines (+)-1,2-Dehydroaspidospermidin und Äther-Methanol-Gemisch 45 mg Lactame, die nicht weiter untersucht wurden. Das ölige (+)-1,2-Dehydroaspidospermidin wurde durch Destillation bei $140^{\circ}/0,001$ Torr gereinigt: $[\alpha]_D^{25} = +237 \pm 5^{\circ}$ ($c = 0,636$; Alkohol). Es besass dasselbe IR.- und UV.-Spektrum wie ein authentisches Präparat. Auch die Farbreaktion und die Rf-Werte in Dünnschichtchromatogrammen waren dieselben.

Reduktion des aus (-)-Quebrachamin erhaltenen (+)-1,2-Dehydroaspidospermidins mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte in praktisch quantitativer Ausbeute (+)-Aspidospermidin, das nach Umlösen aus Methanol und Sublimation bei $110^{\circ}/0,001$ Torr bei 110° - 120° schmolz. $[\alpha]_D^{21} = +24^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ($c = 0,391$; Alkohol). Auch die IR.-Spektren waren identisch.

Bei einem gleich ausgeführten weiteren Experiment hat man das rohe Oxydationsprodukt direkt mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsproduktes isolierte man 10 mg unverändertes (-)-Quebrachamin und 31 mg kristallisiertes (+)-Aspidospermidin.

Vorversuche, die Umwandlung mit Platin und Sauerstoff in Essigester oder durch Quecksilber-(II)-acetat zu bewerkstelligen, verliefen wenig erfolgversprechend; bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid und Alkali in wässrigem Dioxan entstand (+)-1,2-Dehydroaspidospermidin nur in sehr geringer Ausbeute.

SUMMARY

From the leaves of *Pleiocarpa tubicina* STAPF (+)-Quebrachamine ((+)-I), (-)-1,2-Dehydroaspidospermidine ((-)-II), and (-)-Aspidofractinine (IV), have been isolated in small quantities. The interesting conversion of (-)-Quebrachamine ((-)-I) into (+)-1,2-Dehydroaspidospermidine ((+)-II) has been achieved by controlled permanganate oxidation.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Department of Chemistry, University of Ibadan, W. Nigeria

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: Helv. 47, 358 (1964).
- [2] D. SCHUMANN, B. W. BYCROFT & H. SCHMID, *Experientia* 20, 202 (1964).
- [3] F. WALLS, O. COLLERA & A. SANDOVAL, *Tetrahedron* 2, 173 (1958).
- [4] M. PLAT, J. LEMEN, M.-M. JANOT, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ, L. J. DURHAM, Y. NAKAGAWA & C. DJERASSI, *Tetrahedron Letters* No. 7, 271 (1962).
- [5] G. F. SMITH & M. A. WAHID, *J. chem. Soc.* 1963, 4002.
- [6] K. BIEMANN, M. FRIEDMANN-SPITELLER & G. SPITELLER, *Tetrahedron Letters* No. 14, 485 (1961).
- [7] W. G. KUMP & H. SCHMID, Helv. 44, 1503 (1961).
- [8] C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWICZ, R. J. OWELLEN, J. M. WILSON, W. G. KUMP, D. J. LE COUNT, A. R. BATTERSEY & H. SCHMID, Helv. 46, 742 (1963).
- [9] C. DJERASSI, R. J. OWELLEN, J. M. FERREIRA & L. D. ANTONACCIO, *Experientia* 18, 397 (1962).
- [10] C. DJERASSI, B. GILBERT, J. N. SHOOLERY, L. F. JOHNSON & K. BIEMANN, *Experientia* 17, 162 (1961).

- [11] W. G. KUMP, D. J. LE COUNT, A. R. BATTERSBY & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 854 (1962).
[12] G. F. SMITH & J. T. WRÓBEL, *J. chem. Soc.* **1960**, 792.
[13] D. SCHUMANN & H. SCHMID, *Helv.* **46**, 1996 (1963).
[14] A. SANDOVAL, F. WALLS, J. N. SHOOLERY, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Tetrahedron Letters* No. **10**, 409 (1962).
[15] R. B. WOODWARD, M. P. CAVA, W. D. OLLIS, A. HUNGER, H. U. DAENIKER & K. SCHENKER, *Tetrahedron* **19**, 247 (1963).
[16] K. BIEMANN & G. SPITELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4578 (1962).
[17] J. P. KUTNEY & E. PIERS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 953 (1964).
[18] J. K. KUTNEY, J. TROTTER, T. TABATA, A. KERIGAN & N. CAMERMAN, *Chemistry & Ind.* **1963**, 648.
[19] E. WENKERT, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 98 (1962).

125. Propriétés et structure de la cétolactone $C_{12}H_{16}O_3$ de l'essence de Jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.)

par E. Demole, B. Willhalm et M. Stoll

(17. IV. 64.)

I. Introduction. On sait aujourd'hui que certains constituants cétoniques de l'essence de jasmin sont indispensables à la reproduction du parfum typique et recherché de cette fleur. C'est le cas notamment de la jasmone (I) [1]¹⁾ et du jasmonate de méthyle (II) [2] qui possèdent tous deux une structure très particulière parmi les substances odorantes naturelles, et dont l'étroite parenté biochimique semble indubitable. Dans le présent travail, nous décrivons un troisième membre appartenant à cette intéressante famille de cétones cycliques non terpéniques.

Il s'agit de la cétolactone $C_{12}H_{16}O_3$ que NAVES & GRAMPOLOFF [3] décelèrent en 1942 dans la fraction cétonique, isolée par l'intermédiaire du réactif P de GIRARD & SANDULESCO, d'une essence italienne de jasmin. La formule brute de cette nouvelle substance fut déduite des analyses élémentaires de ses semicarbazone F. 250° et dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 166°, la cétolactone *libre* n'ayant apparemment pas été obtenue à l'état pur, suivant l'argument que nous présentons plus loin. Il est à noter qu'au cours de leur travail, NAVES & GRAMPOLOFF [3] n'aperçurent point le (-)-jasmonate de méthyle (II), en dépit du fait que ce constituant pondéralement plus important que la cétolactone est quantitativement extrait [4] par le réactif P de GIRARD & SANDULESCO. Cela nous conduisit à supposer, dans la phase initiale de nos travaux [2], [5], que la cétolactone de NAVES & GRAMPOLOFF pouvait être en fait une préparation impure de (-)-jasmonate de méthyle (II). La grande similitude des formules brutes des deux substances, de leurs propriétés physiques et de leurs groupes fonctionnels semblait autoriser cette hypothèse, d'autant plus que nous n'avions pu nous-mêmes isoler de cétolactone au cours de notre analyse générale de l'essence de jasmin [2], [6], ni même en répétant [5] le propre travail de NAVES & GRAMPOLOFF [3]. Cependant, la nature des semicarbazone et dinitro-2,4-phénylhydrazone obtenues par

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1159.