

- [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.

ces auteurs restait obscure, ces dérivés ne correspondant visiblement pas à ceux du (–)-jasmonate de méthyle (II). Il fut finalement reconnu, grâce à une confrontation d'essais publiés en commun par l'un de nous (E. D.) avec NAVES & GRAMPOLOFF [4], que la cétolactone $C_{12}H_{18}O_3$ existe réellement dans l'essence absolue de jasmin, mais en quantité nettement inférieure à celle indiquée en 1942 (0,033–0,21% au lieu de 0,63%). Cette différence explique la difficulté que nous avons nous-mêmes éprouvée à mettre en évidence ce produit, présent en concentrations de 3,9 à 6,2% dans nos fractions cétoniques [4]. Il fut encore reconnu, au cours des mêmes essais [4], que le (–)-jasmonate de méthyle (II) représente régulièrement le constituant principal (55–89%) des fractions cétoniques distillables, isolées de diverses essences de jasmin au moyen du réactif P de GIRARD & SANDULESCO. Ceci laisse naturellement supposer qu'en 1942, NAVES & GRAMPOLOFF [3] isolèrent *un mélange* de cétolactone et de (–)-jasmonate de méthyle (II)³⁾, et que ce dernier constituant fut très vraisemblablement perdu lors des cristallisations de dérivés; sa semicarbazone est en effet plus soluble dans l'alcool que celle de la cétolactone [4]. L'exactitude de cette déduction est corroborée par le fait que NAVES & GRAMPOLOFF [3] ont décrit leur préparation comme un «liquide mobile d'odeur herbacée tenace», alors que l'on sait maintenant que, véritablement pure, la cétolactone est *cristalline et inodore*.

II. Isolement et étude de la cétolactone. 960 g d'une essence absolue de jasmin italienne (caractéristiques, v. partie expérimentale) ont été traités par le réactif P de GIRARD & SANDULESCO, sensiblement selon les directives de NAVES & GRAMPOLOFF [3]. Il a été ainsi obtenu 38,5 g (4% de l'absolue) d'une fraction cétonique brute qui a donné elle-même 11,7 g (1,2% de l'absolue) d'un distillat, Eb. env. 85–150°/0,001 Torr, contenant, d'après l'étude par chromatographie en phase vapeur: 65% de (–)-jasmonate de méthyle (II) (confirmé par le dosage de ZEISEL de 8,95% de OCH_3); 10,5% de jasmone (I); 15% de cétolactone $C_{12}H_{18}O_3$; 4,5% de cétone en C_{18} ou triméthyl-6, 10, 14-pentadécane-2³⁾ et 5% d'indéterminé. La cétolactone a pu être isolée de ce mélange grâce à un fractionnement chromatographique sur colonne de silicagel (graphique de séparation à la p. 1157). Les fractions finales du chromatogramme, éluées par le mélange benzène/acétate d'éthyle 9:1, cristallisent et sont constituées presque exclusivement de cétolactone. On en achève aisément la purification en procédant à des épuisements à l'éther de pétrole à la température ambiante, puis en recristallisant l'insoluble résiduel dans le même solvant à chaud. Ainsi purifiée, la cétolactone présente l'aspect de petites aiguilles blanches, inodores, F. 104° (corr.), $[\alpha]_D^{20} = -260^\circ$ (CH_3OH , $c = 3,05$), répondant à la formule $C_{12}H_{18}O_3$ établie aussi bien par l'analyse élémentaire que par les données de la spectrométrie de masse (ion moléculaire, m/e 208). Son identité avec la cétolactone de NAVES & GRAMPOLOFF a été vérifiée par la confrontation des spectres IR. de ses semicarbazone F. 250° et dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 165° avec ceux des dérivés authentiques⁴⁾ et par les essais de F. de mélange.

³⁾ En dépit du fait que ces auteurs ont indiqué avoir obtenu un rendement de 98% en semicarbazone F. 250° de la cétolactone à partir de leur fraction cétonique Eb. 132–138°/1,8 Torr.

³⁾ Identifiée par la comparaison de ses spectres IR. et de masse avec la cétone authentique dérivant de l'ozonolyse du phytol.

⁴⁾ Nous remercions le Dr. Y.-R. NAVES, Givaudan S.A., Vernier-Genève, de nous avoir aimablement procuré ces dérivés.

La cétolactone $C_{12}H_{16}O_3$, exempte de méthoxyle, donne un test hydroxamique [7] positif qui confirme l'existence d'un groupe ester et achève de fixer la nature des trois atomes d'oxygène présents. D'autre part, sa microhydrogénation permet d'établir la présence d'une double liaison, qui doit être isolée (pas d'absorption notable dans l'UV. entre 205 et 340 $m\mu$), ce qui implique une structure bicyclique pour cette substance. Le spectre IR., assez complexe (fig. 1) montre une unique vibration $C=O$ à 1730 cm^{-1} .

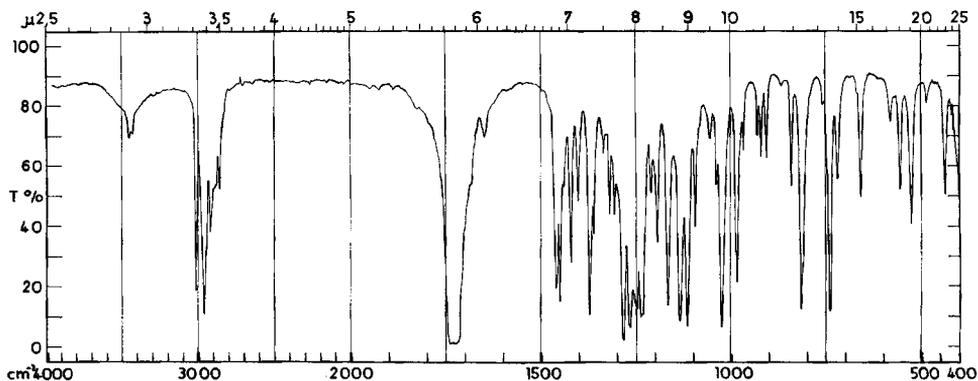


Fig. 1. Spectre IR. (KBr) de la cétolactone IV

L'étude du spectre de RMN. (fig. 2) s'est révélée précieuse dans l'élaboration d'une hypothèse structurale plausible. On remarque en effet les signaux de deux protons vinyliques, centrés à $\delta = 5,43$ ppm, et ceux, centrés à $\delta = 4,62$ et $3,75$ ppm, des protons (AM) non équivalents d'un groupe $-CH_2-O-$. Le dédoublement de ces deux derniers signaux en 6 lignes chacun peut s'expliquer par l'intervention d'un couplage avec deux protons voisins (XY), également dissemblables, dont les signaux propres sont à

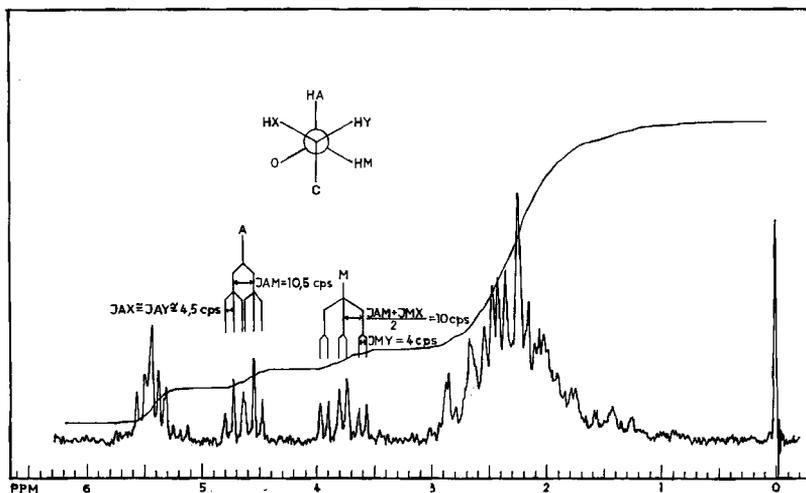
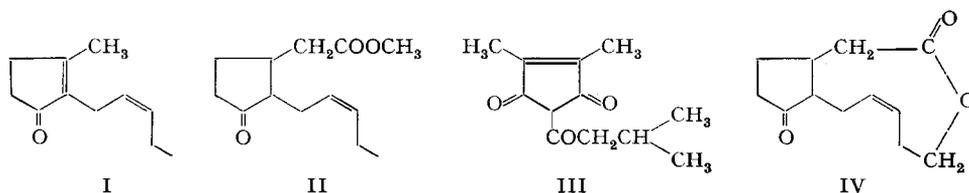


Fig. 2. Spectre de RMN. de la cétolactone IV

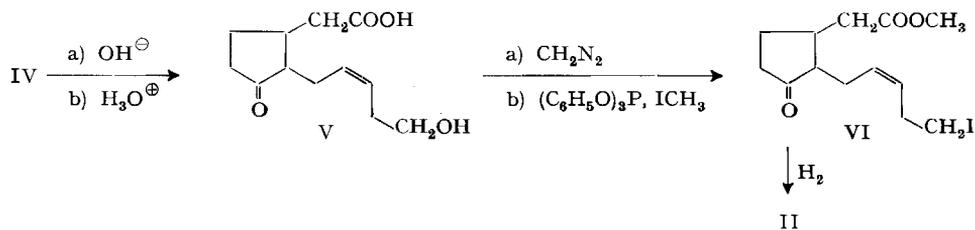
rechercher dans la partie non analysable ($\delta = 1,5$ à 3 ppm) du spectre. Ce système de protons *AMXY* correspond à l'existence, dans la molécule de la cétolactone, d'un enchaînement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ faisant partie intégrante d'un cycle assez rigide. Enfin, l'absence de tout signal susceptible de correspondre à un groupe méthyle et le fait que tous les protons restants sauf trois sont situés en α des groupes carbonyle ou de la double liaison (signaux compris entre $\delta = 2$ et 3 ppm) constituent deux autres caractéristiques frappantes du spectre de RMN.

NAVES & GRAMPOLOFF [3] n'ont pas étudié, en 1942, la structure de leur cétolactone, mais ont toutefois relevé que sa formule brute en fait un isomère de la calythrone (III) de PENFOLD & SIMONSEN [8]. Il est évident aujourd'hui que l'analogie entre ces substances s'arrête là. Plus récemment, à la suite de l'une de nos publications [2], ces



mêmes auteurs [9] ont admis spéculativement que la cétolactone pouvait être un proche parent de la jasmonone (I). A notre avis il devait plutôt s'agir d'un dérivé du (–)-jasmonate de méthyle (II), et nous avons fait de cette supposition notre hypothèse de travail. Si l'on admet que la cétolactone contient, intact, le squelette carboné du (–)-jasmonate de méthyle (II), il n'existe qu'une possibilité, représentée par la structure IV, de concilier ce fait avec la présence d'une *fonction alcool primaire potentielle* dans le cycle lactonique.

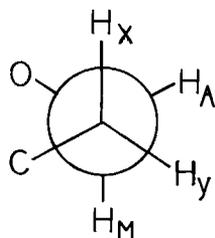
Pour vérifier l'exactitude de la structure IV, nous avons transformé la cétolactone en (–)-jasmonate de méthyle (II) par l'intermédiaire de réactions simples. Une saponification alcaline a tout d'abord livré l'hydroxy-acide V qui, contrairement à une observation de NAVES & GRAMPOLOFF [3], ne se relactonise pas spontanément, et chez qui la présence du groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ apparaît clairement dans le spectre de RMN. (triplet 2 H centré à $\delta = 3,65$ ppm). L'action successive du diazométhane et de l'iodométhylate de triphénylphosphite [10] a permis d'accéder ensuite à l'iodo-ester VI, dont l'hydrogénation en présence de nickel RANEY [11] ou la réduction par l'hydrogène naissant a livré finalement le jasmonate de méthyle (II), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -79^{\circ}$ ⁵⁾ (CH_3OH , $c = 2,7$), identifié par ses spectres IR. et de masse.



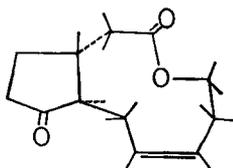
⁵⁾ Valeur normale [2]: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -76,5^{\circ}$ (CH_3OH , $c = 3,4$).

La cétolactone du jasmin possède donc bien la structure IV d'une lactone de l'acide hydroxy-5'-*cis*-pentène-2'-yl-2-oxo-3-cyclopentylacétique, ce qui est en accord avec l'ensemble des données spectrales exposées plus haut.

III. Stéréochimie et biosynthèse. La conversion en (-)-jasmonate de méthyle (II) montre que la double liaison de la cétolactone IV est *cis*. On peut supposer que ces deux substances sont également identiques par leur stéréo-isomérisation *cyclanique*, car la réunion des deux substituants du jasmonate de méthyle en un cycle lactonique à dix chaînons ne semble pas devoir déstabiliser sensiblement la forme *trans* (non éclipsée) normalement préférée. Ce point de vue est appuyé par l'examen des modèles moléculaires de DREIDING qui montrent, de plus, qu'un arrangement spatial *symétrique* des deux méthylènes allyliques par rapport à la double liaison ne peut être facilement réalisé qu'à partir du stéréo-isomère *cyclanique trans*. Or, l'allure du signal de RMN. (centré à $\delta = 5,43$ ppm) des deux protons vinyliques montre (fig. 2) que cette symétrie existe dans la molécule de la cétolactone IV. L'étude de la partie *AM* du système de protons *AMXY* sur le spectre de RMN. permet en outre de préciser que les méthylènes du groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ se trouvent sensiblement en conformation *gauche* VII dans le cycle lactonique. En effet, le couplage géminial du proton *A* avec le proton *M* donne d'abord naissance à un doublet ($J_{AM} = 10,5$ cps), dont les lignes sont ensuite scindées en deux triplets sous l'effet du couplage avec les protons vicinaux *XY* ($J_{AX} \cong J_{AY} \cong 4,5$ cps). Cette dernière valeur correspond à un angle dièdre d'environ 60° [12] entre les protons *AX* et *AY*, conformément à la projection VII. Le signal du proton *M*, lui, se divise tout d'abord en triplet grâce au couplage avec les protons *A* et *X*, et la constante observée de 10 cps représente la valeur moyenne des couplages J_{AM} et J_{MX} ($J_{MX} = 9,5$ cps, ce qui est raisonnable pour un couplage *trans*-diaxial). Chacune des trois lignes formées est ensuite dédoublée par le couplage avec le proton vicinal *Y* ($J_{MY} = 4$ cps). L'ensemble de ces données, joint au fait que la *configuration absolue* du (-)-jasmonate de méthyle (II) nous est maintenant connue grâce aux travaux de HILL & Edwards⁶⁾, conduit à représenter la cétolactone du jasmin par la formule stérique complète VIII.



VII

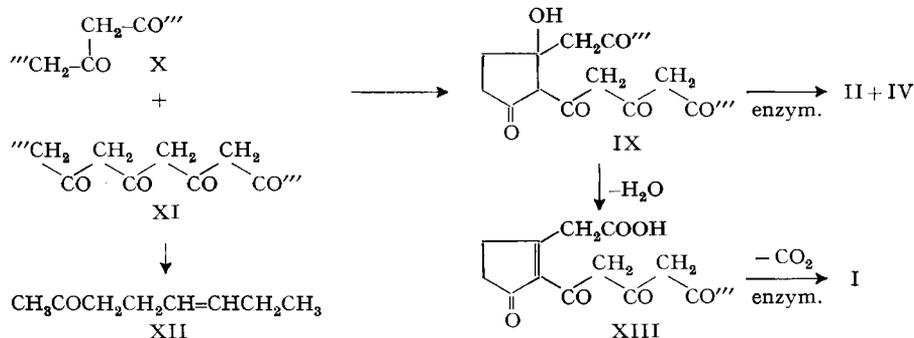


VIII

On peut imaginer que la biosynthèse de la jasmone (I), du jasmonate de méthyle (II) et de la cétolactone IV procède par l'intermédiaire d'un précurseur commun du type IX ou analogue, et le fait que II et IV sont apparentés par leur configuration absolue corrobore cette hypothèse. Le précurseur IX proviendrait lui-même de

⁶⁾ R. K. HILL, communication personnelle. Nous remercions vivement le Professeur HILL, Princeton University, Princeton (USA), de cette communication et d'avoir bien voulu nous permettre d'en évoquer les conclusions avant publication.

l'aboutement, suivi d'une cyclisation par céto-lactonisation intramoléculaire, des deux chaînes poly- β -dicétoniques X et XI. La découverte récente, dans l'essence de bergamote [13], de l'octène-5-one-2 (XII) susceptible de dériver de la seconde de ces chaînes semble appuyer ce point de vue. La transformation du précurseur IX en acide jasmonique et céto-lactone en C_{12} s'effectuerait par le jeu de réactions enzymatiques de réduction et de déshydratation, et l'on voit que la position de la fonction alcool potentielle dans la céto-lactone IV apparaît parfaitement logique à la lumière de ce schéma. La jasmane (I), qui n'a que 11 atomes de carbone, se forme vraisemblablement au prix de la décarboxylation d'un dérivé convenable tel que le vinylogue de β -céto-acide XIII, ainsi que nous l'avons déjà suggéré [2], ou peut-être d'un autre précurseur non cyclisé.

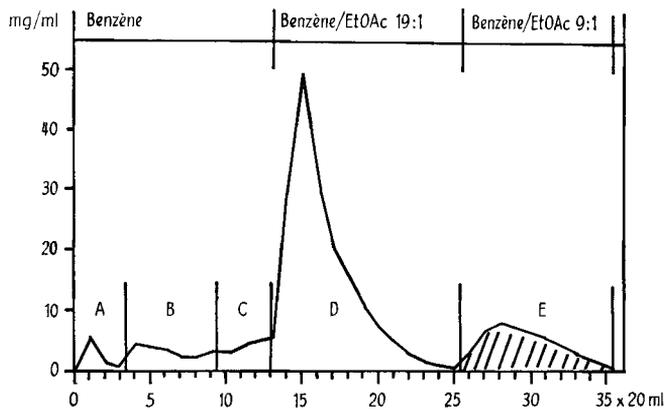


Remerciements. Les auteurs expriment leur reconnaissance à la Direction de la maison FIRMENICH & C^{ie}, Genève, pour l'autorisation de publier ce travail.

Partie expérimentale

Les déterminations spectrométriques ont été effectuées dans notre service de Chimie physique au moyen des appareils suivants: spectromètre IR. PERKIN-ELMER 125 à double faisceau, spectromètre de masse Atlas CH 4 IV-58 (ATLAS-WERKE AG, Bremen), appareil VARIAN A-60 pour la résonance magnétique nucléaire (standard interne: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; solvant: CDCl_3).

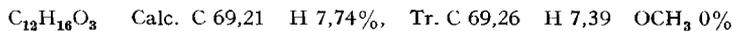
Préparation de la céto-lactone IV. L'essence absolue de jasmin utilisée, d'origine italienne, possédait les caractéristiques suivantes: $[\alpha]_D^{20} = +3,8^\circ$ (pur); $n_D^{20} = 1,4887$; $D_4^{20} = 0,9442$; IA =



Chromatographie (colonne de silice) de 5,6 g de distillat cétonique

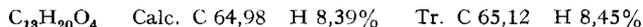
13,2; IE = 141,9; N = 0% (KJELDAHL). 960 g de cette essence, traités au moyen de 144 g de réactif P de GIRARD & SANDULESCO suivant la prescription de NAVES & GRAMPOLOFF [3] ont donné 11,7 g d'un distillat cétonique Eb. 85-150°/0,001 Torr et 26,7 g de résidu indistillable. L'examen par chromatographie en phase vapeur montre que ce dernier ne retient plus de constituant volatil. Propriétés du distillat: $n_D^{20} = 1,4841$; $D_4^{20} = 1,025$; C 71,17, H 8,76, N 0,0, OCH₃ 8,95%. L'étude par chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats déjà cités à la p. 1153. Nous avons fractionné ce distillat au moyen de deux chromatographies parallèles sur 120 g p'acide silicique MALLINCKRODT chacune, en présence de benzène et d'acétate d'éthyle. Le processus de fractionnement est représenté par le graphique (page 1157).

Le groupe d'éluion D (graphique) contient principalement la jasmone (I) et le jasmonate de méthyle (II) et le groupe E, la cétolactone IV. On épuise ce dernier (1,77 g) avec quatre portions successives de 10 ml d'éther de pétrole Eb. 30-50° à la température ambiante. Il reste 1,126 g de cristaux peu solubles que l'on recristallise dans 50 ml d'éther de pétrole Eb. 50-70°, bouillant. La cétolactone IV ainsi obtenue (830 mg) présente l'aspect d'aiguilles blanches F. 104° (corr.), inodores, homogènes à l'examen par chromatographie en phase vapeur ou sur couches minces (Rf = 0,31 contre 0,45 pour le jasmonate de méthyle (II), en présence du système éther de pétrole Eb. 80-100°/acétate d'éthyle 3:1 sur silicagel G (MERCK)); $[\alpha]_D^{20} = -260^\circ$ (CH₃OH, $c = 3,05$).

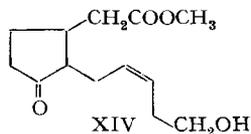


La microhydrogénation dans l'acide acétique en présence de Pt permet de mesurer l'absorption rapide de 0,97 mol. H₂. Les résultats des déterminations spectrales (UV., IR. et RMN.) ont déjà été discutés dans la partie théorique (p. 1154). La cétolactone IV donne une réaction hydroxamique [7] violette et ne réagit pas avec FeCl₃. L'action de la dinitro-2,4-phénylhydrazine et de l'acétate de semicarbazide fournit, dans les conditions habituelles, un rendement de 93% en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 165° et de 78% en semicarbazone F. 250°. Ces deux dérivés se sont révélés identiques (spectres IR., essais de F. du mélange), aux dérivés authentiques de la cétolactone de NAVES & GRAMPOLOFF [3].

Conversion en (-)-jasmonate de méthyle (II). On fait bouillir durant 30 min 534 mg de cétolactone IV au contact de 26 ml de KOH 1N aqueuse, laisse refroidir le liquide homogène, épuise à l'éther (2 fois) et lave avec KOH à 5% (1 fois) puis à l'eau (3 fois). L'extrait étheré représente 2 mg de partie neutre. Les eaux alcalines ne se troublent pas à l'acidification avec H₂SO₄ à 10%. Après adjonction d'acétate de sodium destiné à tamponner l'excès de H₂SO₄, on les épuise à l'acétate d'éthyle (2 fois) et lave à neutralité. L'extrait acide obtenu constitue 485 mg (83%) d'une huile extrêmement visqueuse. Il s'agit de l'hydroxy-acide V dans lequel la RMN. met clairement en évidence le groupe -CH₂-CH₂-OH par un triplet 2 H centré à $\delta = 3,65$ ppm. L'estérification de la fonction acide par l'action de CH₃N₂ en milieu méthanolique/étheré livre 464 mg (90%) du céto-ester-alcool XIV sous la forme d'une huile plus fluide (Rf = 0,03 contre 0,45 pour le jasmonate de méthyle (II) en chromatographie sur couches minces avec le système éther de pétrole Eb. 80-100°/acétate d'éthyle 3:1). Le céto-ester-alcool XIV ne contient aucune trace décelable de cétolactone IV, qui ne se reforme donc pas spontanément à partir de l'hydroxy-acide V. Il est distillé: Eb. env. 140°/0,001 Torr; $[\alpha]_D^{20} = -70,3^\circ$ (CH₃OH, $c = 4,05$).



On porte 385 mg de céto-ester-alcool XIV à reflux durant 15 min dans 2 ml d'iodure de méthyle contenant 730 mg d'iodométhylate de triphénylphosphite [10] et laisse une nuit à la température ambiante. L'iodure de méthyle est évaporé sous vide, et le résidu, repris à l'éther puis lavé (2 décanteurs) avec KOH à 5% (3 fois) puis à l'eau. On obtient 880 mg de céto-ester iodé VI brut que l'on chromatographie sur une colonne de 20 g d'acide silicique MALLINCKRODT en présence d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (tableau).



Chromatographie (colonne de silice) de 880 mg de céto-ester iodé VI brut

Solvant: éther de pétrole Eb. 50–70°/acétate d'éthyle 4:1.

Fraction	1	2	3	4	5	6
ml	20	10	10	10	10	20
mg élués	21	6	160	153	74	34 (total 448 mg)

Les fractions 3 à 6 de la chromatographie (tableau; 421 mg) représentent un rendement d'obtention de 75% en céto-ester iodé VI par rapport à XIV. On introduit 379 mg de VI dans le mélange, préalablement hydrogéné durant 30 à 40 min [11], de 0,9 g de nickel RANEY, 0,4 ml de pyridine et 50 ml de méthanol, puis reprend l'hydrogénation pour 6 h (température ambiante). L'examen du produit réduit (336 mg) en chromatographie sur couches minces montre qu'il s'agit d'un mélange de jasmonate de méthyle (II), $R_f = 0,45$, et de céto-ester iodé VI, $R_f = 0,37$ (éther de pétrole Eb. 80–100°/acétate d'éthyle 3:1). Il est possible d'en isoler le jasmonate de méthyle (II) au moyen d'une chromatographie sur silicagel ou en phase gazeuse, comme nous l'avons réalisé au cours d'un essai préliminaire. Il est cependant plus pratique d'achever la réduction en traitant 160 mg du mélange par 200 mg de zinc en poudre en présence de 5 ml d'acide acétique glacial et de 0,5 ml de HCl concentré. Après 2 h d'agitation à la température ambiante, le tout fournit par le traitement usuel 137 mg de produit réduit qu'on distille: Eb. env. 90–100°/0,001 Torr, $[\alpha]_D^{20} = -79^\circ$ (CH_3OH , $c = 2,7$), $n_D^{20} = 1,4755$. Il s'agit de jasmonate de méthyle (II), identifié, après purification par chromatographie en phase vapeur, par la comparaison de ses spectres IR. et de masse avec ceux du produit (*d,l*) synthétique [14].

SUMMARY

The ketolactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ discovered by NAVES & GRAMPOLOFF [3] in 1942 in an Italian jasmine oil is shown to be the lactone IV of 2-(5-hydroxy-*cis*-pent-2-enyl)-3-oxo-cyclopentylacetic or 5'-hydroxy-jasmonic acid (V). Contrary to the findings of NAVES & GRAMPOLOFF, this hydroxy-acid does not lactonize spontaneously, and the ketolactone IV has no odour.

FIRMENICH & C^{ie}, Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. RUZICKA & M. PFEIFFER, *Helv.* **16**, 1208 (1933).
- [2] E. DEMOLE, E. LEDERER & D. MERCIER, *Helv.* **45**, 675 (1962).
- [3] Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, *Helv.* **25**, 1500 (1942).
- [4] Y. R. NAVES, A. V. GRAMPOLOFF & E. DEMOLE, *Helv.* **46**, 1006 (1963).
- [5] E. DEMOLE, *Helv.* **45**, 1951 (1962).
- [6] E. DEMOLE & E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 1128; M. WINTER, G. MALET, M. PFEIFFER & E. DEMOLE, *Helv.* **45**, 1250 (1962); E. DEMOLE, conférence sur «La chromatographie sur couches minces dans le domaine des substances odorantes naturelles et synthétiques», présentée au Symposium international sur la chromatographie sur couches minces, Rome, le 3 mai 1963.
- [7] F. FEIGL, *Spot tests in organic analysis*, Elsevier 1956, p. 237.
- [8] A. R. PENFOLD & J. L. SIMONSEN, *J. chem. Soc.* **1940**, 412; M. ELLIOTT & M. A. JEFFS, *Proc. chem. Soc.* **1967**, 374.
- [9] Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, *Helv.* **45**, 1161 (1962).
- [10] S. R. LANDAUER & H. N. RYDON, *J. chem. Soc.* **1953**, 2224; A. J. N. BOLT *et al.*, *J. chem. Soc.* **1963**, 5235; v. aussi [11].
- [11] MASAO SUMI, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4869 (1958).
- [12] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959).
- [13] E. SUNDT, B. WILLHALM & M. STOLL, *Helv.* **47**, 408 (1964).
- [14] E. DEMOLE & M. STOLL, *Helv.* **45**, 692 (1962).