

256. Recherches sur les arômes

6^e communication¹⁾

Analyse de l'arôme volatils des framboises

II. Les alcools

par E. Sundt et M. Winter

Dédié à M. le Prof. L. Ruzicka à l'occasion de son 75^e anniversaire

(25 VIII 62)

Des études préliminaires sur les composants volatils de la framboise¹⁾ ont montré qu'à côté des corps carbonylés, les alcools pourraient jouer un rôle important dans l'arôme de framboise. Ceci nous a amenés à effectuer également une analyse approfondie des alcools.

Une séparation directe des alcools dans les distillats aqueux, analogue à celle des substances carbonylées¹⁾ aurait présenté quelque avantage. HOLLEY & HOLLEY²⁾, inspirés par des travaux antérieurs, décrivent une méthode améliorée pour préparer les dinitro-3,5-benzoates (3,5-DNB) en partant de solutions aqueuses diluées. Les rendements obtenus sont cependant faibles et la sensibilité de la réaction laisse à désirer. C'est pourquoi, nous avons préféré concentrer les alcools des distillats par une extraction à l'éther suivant le schéma général du tableau 2 de la communication précédente¹⁾. Des pertes importantes en alcools solubles dans l'eau étaient à prévoir au cours de cette étape³⁾. De l'extrait étheré, partiellement concentré, nous avons isolé les alcools sous forme de leur dinitro-3,5-benzoates⁴⁾. Des essais préliminaires ont montré que ces dérivés se forment normalement avec des rendements de 85–95%. Il est vrai que les alcools tertiaires réagissent beaucoup plus lentement et nécessitent des durées de réaction fortement prolongées. Dans le cas de notre mélange naturel d'alcools, il faut néanmoins s'attendre à ce que les rendements en dinitro-3,5-benzoates deviennent faibles, d'une part dès qu'il s'agit d'alcool tertiaires et, d'autre part, dès que les alcools se présentent en concentration très faible. Nous avons également observé que les composés carbonylés ne sont pas intervenus dans la condensation avec le dinitro-3,5-benzoate. D'après une étude récente de ROBINSON⁵⁾, les cétones et aldéhydes ne peuvent intervenir que si leur concentration excède 40% des alcools présents; or dans nos extraits étherés la part des composés carbonylés était très inférieure à cette valeur.

Dans quelques traitements, nous avons pourtant entrepris de séparer d'abord les fractions carbonylées des alcools au moyen du réactif «T» de GIRARD⁶⁾. Pour éviter l'adjonction d'un alcool volatil à notre produit de départ, nous avons remplacé le dis-

¹⁾ 5^e communication, M. WINTER & E. SUNDT, *Helv. 45*, 2195 (1962).

²⁾ A. D. HOLLEY & R. W. HOLLEY, *Analyt. Chemistry 24*, 216 (1952).

³⁾ M. WINTER, E. PALLUY, M. HINDER & B. WILLHALM, *Helv. 45*, 2186 (1962).

⁴⁾ T. REICHSTEIN, *Helv. 9*, 799 (1926).

⁵⁾ W. T. ROBINSON JR., R. H. CUNDIFF & P. C. MARKUNAS, *Analyt. Chemistry 33*, 1030 (1961).

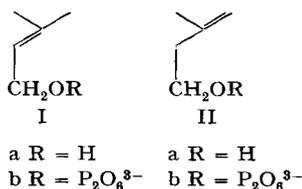
⁶⁾ A. GIRARD & G. SANDULESCO, *Helv. 19*, 1095 (1936).

solvant habituel, l'alcool éthylique, par le propanediol-1,2. Ce solvant a donné des résultats équivalents à ceux du procédé classique. TEITELBAUM⁷⁾, dans une étude plus récente, a spécialement étudié l'hydrolyse du complexe de GIRARD. Cet auteur met en évidence les difficultés de la libération quantitative des composés carbonylés, difficultés qui nous ont également préoccupés.

Un exemple typique du mode opératoire que nous avons adopté peut se décrire ainsi: l'extrait éthéré des distillats de framboises, concentré, est débarrassé de ses parties acides (lavages avec du carbonate de sodium à froid) et de ses composés carbonylés (traitement par le réactif «I» de GIRARD). La fraction résiduelle contient principalement les alcools volatils de la framboise, que l'on estérifie par le chlorure de dinitro-3,5-benzoyle en présence de pyridine. On obtient ainsi un mélange de dinitro-3,5-benzoates dont on établit la composition par une étude chromatographique approfondie sur colonne et sur papier.

Pour la chromatographie sur colonne des dinitro-3,5-benzoates un mélange de silice et de célite est généralement utilisé comme support^{8) 9)}. Nous avons préféré un mélange de Kieselguhr-Bentonite (1:4, poids)⁹⁾. Ce support permet de bien séparer les dérivés des alcools isomères (primaires, secondaires et tertiaires). Pour la chromatographie sur papier, nous avons utilisé la méthode que nous avons décrite antérieurement¹⁰⁾. Les séparations préparatives sur papier ont en général été faites dans le système diméthylformamide-cyclohexane. L'identification des dérivés s'est faite sur la base des critères suivants: Rf, F. seul et F. du mélange avec le dérivé authentique, analyse C, H et N, spectre IR. Dans certains cas particuliers, nous avons également fait usage de la spectrométrie de masse. Il s'est révélé avantageux de faire le spectre de masse directement sur le dérivé dinitrobenzoylé. A l'aide de l'élégante méthode de CASTELLS & FLETCHER¹¹⁾, les dinitro-3,5-benzoates des alcools peuvent être scindés sur une microéchelle.

Notre analyse a permis d'identifier les alcools figurant au tableau 1, parmi lesquels sept composants n'avaient pas encore été isolés de la framboise, à savoir: les méthyl-3-butène-2-ol-1 (Ia)¹²⁾, méthyl-3-butène-3-ol-1 (IIa), pentène-1-ol-3, géraniol¹³⁾, butanol-1, butène-2-ol-1 (*trans*) et pentanol-1.



⁷⁾ C. L. TEITELBAUM, J. org. Chemistry 23, 646 (1958).

⁸⁾ J. J. BOST, R. E. KEPNER & A. D. WEBB, J. org. Chemistry 22, 51 (1957); J. W. WHITE & E. C. DRYDEN, Analyt. Chemistry 20, 853 (1948).

⁹⁾ Ce support a été utilisé par J. W. WHITE, JR., Analyt. Chemistry 20, 726 (1948), et par J. A. ELVIDGE & M. WHALLEY, Chemistry & Ind. 1955, 589, pour la séparation des dinitro-2,4-phénylhydrazones.

¹⁰⁾ E. SUNDT & M. WINTER, Analyt. Chemistry 29, 851 (1957).

¹¹⁾ J. CASTELLS & G. A. FLETCHER, J. chem. Soc. 1956, 3245.

¹²⁾ P. A. STADLER, A. ESCHENMOSER, E. SUNDT, M. WINTER & M. STOLL, Experientia 16, 283 (1960).

¹³⁾ E. SUNDT & M. WINTER, Helv. 43, 1120 (1960).

L'existence des trois premiers à l'état libre dans un produit naturel était, à notre connaissance, ignorée jusqu'à présent. Le méthyl-3-butène-2-ol-1 existe sous forme étherifiée dans certains produits naturels¹⁴). Les méthylbuténols isomères (Ia et IIa) méritent une mention particulière, car, sous forme de pyrophosphates (Ib et IIb), ils jouent dans la nature le rôle d'un «isoprène activé» et se trouvent ainsi à la base de la biosynthèse de substances à squelette terpénique, suivant la «règle de l'isoprène» de RUZICKA¹⁵). Grâce aux travaux de BLOCH *et al.*¹⁶) et de LYNEN *et al.*¹⁷), on sait en effet que la condensation de ces pyrophosphates sous l'influence d'un enzyme conduit au pyrophosphate de géranyle puis au pyrophosphate de farnésyle.

Nos travaux permettent enfin de confirmer la présence de certains composants déjà connus de l'arôme de framboise, à savoir le méthanol¹⁸), l'éthanol¹⁹), l'hexanol-1²⁰) et l'hexène-3-ol-1 (*cis*)²¹).

Tableau 1. *Alcools identifiés dans les distillats de framboises*

Substance	Alcool	Concentration dans les fruits, p. p. m.
I	pentène-1-ol-3	F
M	géraniol	M
K	hexène-3-ol-1- <i>cis</i>	M
L	hexanol-1	F
G	méthyl-3-butène-3-ol-1	F
H	méthyl-3-butène-2-ol-1	F
K'	pentanol-1	Tr
E	butanol-1	F
F	butène-2-ol-1- <i>trans</i>	Tr
D	éthanol	F
C	méthanol	Tr

Echelle: M = moyen: 1-0,1 p. p. m.
 F = faible: 0,1-0,01 p. p. m.
 Tr = traces: < 0,01 p. p. m.

Les concentrations que nous indiquons dans le tableau 1 ne correspondent à la réalité que dans le cas des alcools supérieurs. Les concentrations réelles des alcools inférieurs sont certainement plus élevées, pour les raisons que nous avons discutées plus haut. Le plus grand écart doit exister dans le cas du méthanol, dont nous connaissons la concentration réelle grâce à un dosage direct¹⁾ qui indique 20 p.p.m. par kg de fruit. Il est également possible que d'éventuels alcools tertiaires, de réactivité moindre, aient entièrement échappé à notre analyse fonctionnelle.

¹⁴) E. SPÄTH *et al.*, Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 1137, 1146 (1933); 71, 2708 (1938).

¹⁵) L. RUZICKA, Experientia 9, 357 (1953).

¹⁶) H. RILLING, T. T. CHEN & K. BLOCH, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 44, 167 (1958).

¹⁷) F. LYNEN, H. EGGERER, U. HENNING & I. KESSEL, Angew. Chem. 70, 738 (1958); F. LYNEN, B. W. AGRANOFF, H. EGGERER, U. HENNING & E. M. MÖSLEIN, *ibid.* 71, 657 (1959).

¹⁸) H. BOHNSACK & M. KERSCHBAUM, communication privée.

¹⁹) A. COPPENS & L. HOEJENBOS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 675 (1939).

²⁰) H. SCHINZ & C. F. SEIDEL, Helv. 40, 1839 (1957).

²¹) H. BOHNSACK, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, B 72 (1942).

Dans notre analyse nous n'avons pas trouvé les alcools isobutylique²¹), iso-amyl-lique¹⁹), benzylique¹⁹), phényléthylique¹⁹), cinnamique¹⁸) mentionnés dans des travaux antérieurs. Ceci pourrait être dû en partie à des différences dans les variétés de fruit et en partie au fait que les analyses antérieures ont été faites sur les jus, qui fermentent rapidement.

Nous remercions la Direction de la Maison FIRMENICH & CIE et M. M. STOLL, directeur scientifique, de la permission de publier ces résultats.

Partie expérimentale

Les F. ont été déterminé avec une platine chauffante 358 pour microscope (LEITZ), avec polarisation; ils ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouges des dérivés ont été déterminés sur des pastilles de KBr, avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER, modèle 21. Pour les spectres de masse, un appareil CONSOLIDATED, modèle 21-103 C, a été utilisé. Les chromatogrammes sur papier ont été faits sur papier SCHLEICHER & SCHÜLL, N° 2043b gl., descendants, à 25°, d'après les méthodes indiquées pour chaque cas.

Préparation du produit de départ. – 630 kg de framboises (fruits de la première et deuxième récolte 1957; région de Savoie) ont été broyés par portions sous azote, après addition de 60% d'eau, et distillés sous 20 Torr dans un appareil spécial à deux colonnes pour distillation en couche mince³).

Les 119,3 kg de distillat aqueux obtenus ont été immédiatement extraits à l'éther éthylique sous azote, par 2 passages dans un extracteur-vibreux à 3 colonnes³). L'extraction a été faite à froid (+4°) et à l'abri de la lumière. Ces extraits étherés ont ensuite été concentrés sous azote jusqu'à environ 700 ml au moyen d'une colonne à hélices en verre, reflux (1:5).

Les parties acides ont été séparées par extraction au carbonate de sodium à 10%, à froid. Les solutions étherées neutres ont de nouveau été concentrées sous azote jusqu'à 30 ml. Une partie correspondant à 21 kg de framboises a été prélevée pour des essais préliminaires. Le solde a finalement été concentré jusqu'à 11,1 ml.

Le dosage des fractions carbonylées par micro-oximation³) a donné 10,7 mmoles de dérivés carbonylés dans les 11,1 ml de solution étherée. 3,5 g (environ 100% d'excès) de chlorure de N-triméthylglycine-hydrazide (réactif «T» de GIRARD) fraîchement recristallisés ont été dissous dans 35 g de propane-1,2-diol exempt de toute trace de substances carbonylées. A cette solution ont été ajoutés les 11,1 ml de concentrat étheré des parties neutres ainsi que 5 g d'acide acétique glacial. On a laissé reposer le mélange à la température ambiante, à l'abri de la lumière, pendant 4½ jours, en agitant plusieurs fois par jour. La solution légèrement jaune a été versée dans 200 ml d'eau contenant 3 g de NaOH, pH final environ 3,9 (le papier au bleu de bromothymol ne virait pas au bleu). Les parties exemptes de composés carbonylés ont été extraites à l'éther éthylique, lavées à neutralité au moyen d'hydrogénocarbonate et d'eau saturée de chlorure de sodium. Pour éviter une perte des parties volatiles, l'éther a été évaporé lentement avec une colonne à hélices en verre (reflux 1:5) jusqu'à environ 10 ml.

Dinitro-3,5-benzoates des alcools⁴). – Les parties neutres, libérées des composés carbonylés, ont été séchées sur «LINDE Molecular Sieve Pellets» et ensuite mélangées avec une solution de 3,5 g de chlorure de dinitro-3,5-benzoyle dissous dans 50 ml d'éther absolu. En présence de 10 ml de pyridine absolue, le mélange a d'abord été chauffé à reflux pendant 1½ h et ensuite laissé 60 h à la température ambiante. Après le traitement habituel pour les dinitro-3,5-benzoates (lavages à l'HCl 10% pour enlever la pyridine et au NaOH 10% pour hydrolyser l'excès de réactif), la solution étherée a été lavée à neutralité avec de l'eau, séchée avec du sulfate de sodium et concentrée. Les parties neutres, non alcooliques ont été éliminées par entraînement à la vapeur d'eau à 35–40 Torr (temp. de la vapeur 40°). Le résidu de la distillation à la vapeur d'eau, 1,699 g (huile jaune), contenait le mélange brut des dinitro-3,5-benzoates des alcools de framboise.

Chromatographie des dinitro-3,5-benzoates sur Kieselguhr-Bentonite. – Les 1,699 g de dinitro-3,5-benzoates ont été dissous dans 5 ml d'hexane-benzène (9:1) et chromatographiés sur 85 g (50 fois le poids) d'un mélange de Kieselguhr-Bentonite (1:4, poids)⁸). 35 fractions de 50 ml ont été recueillies (voir schéma du tableau 2).

Méthodes générales de purification des dérivés. – Toutes les fractions du chromatogramme sur colonne ont été analysées par chromatographie sur papier dans le système diméthyl-

formamide-décaldine¹⁰). Les taches formées sur les chromatogrammes sur papier sont décrites dans la partie droite du tableau 2. Les fractions contenant un mélange ont ensuite été purifiées par chromatographie préparative sur papier²²) avec 2-3 mg de dérivé par feuille appliqués en ligne (12,5 cm, feuille de 19 cm) dans le système diméthylformamide-décaldine ou cyclohexane²³).

Tableau 2. *Chromatographie sur colonne et papier des dinitro-3, 5-benzoates*
Schéma des valeurs du Rf dans les chromatogrammes sur papier (DMF/Décaldine)

Fr.	Dissolvant	mg	Rf (alcool)	C ₁ ○	C ₂ ○	C ₃ ○	C ₄ ○	C ₅ ○	C ₆ ○	Géra-niol
1	hexane (100%)	44								
2	hexane-benzène 9:1	86								
3	hexane-benzène 9:2	86								
4	hexane-benzène 8:2	40								
5	hexane-benzène 7:3	19								
6	hexane-benzène 6:4	35								○
7	hexane-benzène 5:5	94					I○			●M
8	hexane-benzène 4:6	70					I○			●
9	hexane-benzène 3:7	82						○		●
10	hexane-benzène 2:8	100						●K		
11	hexane-benzène 1:9	90						●		
12	benzène (100%)	98						●		
13	benzène-chloroforme 9:1	88						●		
14	benzène-chloroforme 8:2	62						●		
15	benzène-chloroforme 7:3	40						●		
16	benzène-chloroforme 6:4	22						●	○L	
17	benzène-chloroforme 5:5	15						●	○	
18	benzène-chloroforme 4:6	9						●	○	
19	benzène-chloroforme 3:7	8						●	○	
20	benzène-chloroforme 2:8	5						●	○	
21	benzène-chloroforme 1:9	35						●	○	
22	chloroforme (100%)	21					H●	●	○	
23	chlorof.-acét. d'éthyle 9:1	14					H●	●	○	
24	chlorof.-acét. d'éthyle 8:2	75						●	●L	
25	chlorof.-acét. d'éthyle 7:3	145				G●	H●	●	●L	
26	chlorof.-acét. d'éthyle 6:4	15						●K'	○	
27	chlorof.-acét. d'éthyle 5:5	50	●B				E●			
28	chlorof.-acét. d'éthyle 4:6	28	●B			F●				
29	chlorof.-acét. d'éthyle 3:7	138			D●					
30	chlorof.-acét. d'éthyle 2:8	40			●					
31	chlorof.-acét. d'éthyle 1:9	7			●					
32	acétate d'éthyle (100%)	7		C●	●					
33	acétate d'éthyle	6		●	●					
34	acétate d'éthyle	3		●	●					
35	acétate d'éthyle	0,5								
36	acétate d'éthyle-méthanol	—								
			1677,5							

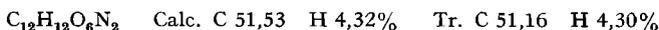
²²) Appareils, voir E. VON ARX & R. NEHER, Helv. 39, 1664 (1956).

²³) Le cyclohexane comme phase mobile sépare les composants en général moins bien que la décaldine, mais il se laisse plus facilement évaporer après l'extraction des zones. Lorsqu'on utilise la décaldine, il faut rechromatographier l'extrait du papier sur Kieselguhr-Bentonite afin d'éliminer la décaldine.

Les « zones » sont en général visibles (foncées) à la lumière ultra-violette (transparence). Pour détecter les zones très faibles, une bande étroite au bord de la feuille a été irradiée quelques min à la lumière ultraviolette²⁴). Les feuilles à extraire ont été gardées à l'abri de la lumière pour éviter une transformation. On a élué des zones découpées, au moyen d'un mélange chloroforme-eau (1:1) en rinçant et essorant le papier à deux reprises avec le premier de ces solvants. Les extraits chloroformiques ont finalement été évaporés sous vide à 40°, donnant comme résidu les dinitro-3,5-benzoates bruts. Ces derniers ont été cristallisés, éventuellement après décoloration avec un peu de charbon actif.

Analyse des différentes fractions. – Les taches, marquées par une lettre, sont indiquées sur le schéma du tableau 2.

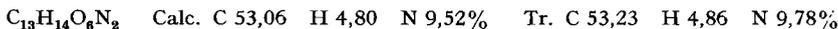
Subst. I: pentène-1-ol-3 (éthyl-vinyl-carbinol) (Fr. 7). Par chromatographie préparative sur 30 feuilles (DMF/décaldine), on a pu séparer les deux substances I et M de la fraction 7 (94 mg). La zone de la substance I, dont le R_f correspondait au dérivé d'un alcool en C₄ saturé ou en C₅ avec une double liaison, a été extraite et rechromatographiée sur 6 g de Kieselguhr-Bentonite. Séparation de 58 mg de décaldine par élution avec de l'hexane. Avec le mélange hexane-benzène puis le benzène, on a élué 24 mg d'un produit cristallin qui, après 3 cristallisations (éther de pétrole 30–50), a donné un dinitro-3,5-benzoate pur, F. 67,5–69,5°.



Le spectre infrarouge (KBr) était rigoureusement identique à celui du 3,5-DNB de l'éthyl-vinyl-carbinol, et le F. du mélange avec un échantillon authentique ne montrait pas de dépression. Le spectre de masse (du dérivé 3,5-DNB) confirmait également la structure de l'éthyl-vinyl-carbinol.

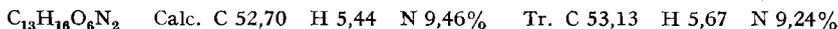
Subst. M: géranol (Fr. 7, 8, 9). L'identification du géranol a déjà été publiée¹³).

Subst. K: cis-hexène-3-ol-1 (Fr. 11–13). Les fractions 11–13 qui montraient une seule tache sur le papier (R_f comme celui du pentanol) ont été réunies (276 mg). Après 3 cristallisations, on a obtenu un dérivé F. 48–49°.



Le F. du mélange avec un échantillon authentique ne présentait pas de dépression et les spectres infrarouges (en KBr) étaient identiques.

Subst. L: hexanol-1 (Fr. 24). La fraction 24 montrait, par chromatographie sur papier dans le système DMF/décaldine, une seule tache à la hauteur du C₆. Après trois recristallisations, on a obtenu un dérivé pur, F. 54–57,5°. F. du mélange avec le dérivé de l'hexanol-1 authentique: 55,5–58°. Le spectre infrarouge (KBr) était identique à celui du dinitro-3,5-benzoate de l'hexanol-1.



Subst. G: méthyl-3-butène-3-ol-1 (Fr. 25). Les 145 mg de dinitro-3,5-benzoate de la fraction 25 (contenant 3 substances: G, H et L) ont été chromatographiés sur 70 feuilles de papier dans le système DMF/cyclohexane. Les zones des chromatogrammes ayant un R_f correspondant à G ont été extraites deux fois avec un mélange de chloroforme-eau (env. 1:1). L'extrait brut a été cristallisé deux fois, mais un F. très peu précis (46–56°) indiquait que le dérivé n'était pas pur. 17,6 mg de cristaux impurs ont été rechromatographiés sur 15 feuilles de papier et les zones principales correspondant à G ont été découpées et extraites avec chloroforme-eau (env. 1:1). Après deux cristallisations, on a obtenu 0,4 mg de dinitro-3,5-benzoate (aiguilles) de F. 56–56,5°, ne donnant pas de dépression du F. avec un échantillon authentique du dérivé du méthyl-3-butène-3-ol-1. Les spectres de masse des deux dinitro-3,5-benzoates étaient parfaitement identiques. Les R_f (DMF/décaldine) des dérivés de source naturelle et synthétique étaient identiques, et les deux R_f (0,38) étaient légèrement plus élevées que le R_f du 3,5-DNB du propanol-1 (0,36). (La double liaison vinylique abaisse le R_f toujours davantage qu'une double liaison à l'intérieur de la chaîne.)

Subst. H: méthyl-3-butène-2-ol-1 (Fr. 25). L'identification de cet alcool a déjà été publiée¹³).

Subst. K': pentanol-1 (Fr. 26). La fraction 26 (15 mg) a été rechromatographiée sur 5 feuilles de papier (DMF/cyclohexane). Les zones principales correspondant à la tache K' ont été extraites deux fois au chloroforme-eau (1:1), et le dérivé brut, recristallisé: F. 41–42,5°. Un mélange avec

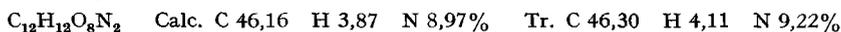
²⁴) Lampe PHILIPS TUV, longueur d'ondes 2537 Å.

le dinitro-3,5-benzoate du pentanol-1 fondait à 41–43°, donc pas de dépression, et les deux spectres infrarouges (dans KBr) étaient identiques.

Subst. E: butanol-1 (Fr. 27). La fraction 27 (50 mg) contenait les deux substances B et E. Par chromatographie préparative sur 20 feuilles (système DMF/cyclohexane), il a été possible de les séparer. Les zones correspondant à E ont été découpées et extraites au chloroforme-eau, d'après la méthode habituelle. L'extrait brut, après décoloration sur un peu de charbon actif, donnait très peu d'un produit cristallin, F. 63–68°; pas de dépression du F. avec un dérivé authentique. Les Rf sur papier étaient identiques, ainsi que les spectres infrarouges (en KBr).

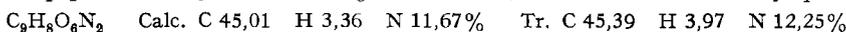
Subst. F: trans-butène-2-ol-1 (Fr. 28). Les 28 mg de la fraction 28 ont été chromatographiés (méthode préparative) sur 10 feuilles. Les zones ayant un Rf correspondant à F ont été extraites (chloroforme-cau 1:1, méthode habituelle). L'extrait brut a été décoloré par filtration sur un peu de charbon actif. Le filtrat incolore donnait très peu d'un dérivé cristallin, F. 64–65° (aiguilles, éther de pétrole). Le Rf (DMF/décaldine) correspond exactement à celui du butène-2-ol-1 (alcool crotyle). Le F. du mélange avec le dinitro-3,5-benzoate du *trans*-butène-2-ol-1 ne montrait pas de dépression. Le spectre infrarouge du dérivé naturel montrait la présence d'impuretés de silicone (fortes bandes à 800 cm⁻¹ et entre 1000 et 1100 cm⁻¹). Autrement, il correspondait très bien au spectre du dinitro-3,5-benzoate de *trans*-butène-2-ol-1. Le dérivé du produit naturel a finalement été scindé sur 1 g d'oxyde d'aluminium alcalin¹¹) puis élué à l'éther. L'alcool libéré donnait avec le tétranitrométhane, une coloration jaune, indiquant la présence d'une double liaison.

Subst. B, acétoxy-2-propanol-1 (artéfact) (Fr. 27, 28). Les fractions 27 (50 mg) et 28 (28 mg) ont été chromatographiées sur 20 et 10 feuilles respectivement (système DMF/cyclohexane). Après l'extraction habituelle des zones ayant un Rf correspondant à B, le produit brut a été décoloré par filtration sur un peu de charbon actif. Trois cristallisations (éther de pétrole 30–50°) donnaient un dérivé F. 75,5–78°.



Le spectre de masse (déterminé directement sur le dinitro-3,5-benzoate) a permis d'identifier la substance B comme le dinitro-3,5-benzoate d'acétoxy-2-propanol-1. Ce produit est certainement un artéfact qui s'est formé par acétylation du propanediol-1,2 par l'acide acétique, cet acide étant utilisé pour effectuer la dérivation des fractions carbonylées par le réactif «T» de GIRARD.

Subst. D: éthanol (Fr. 29). La fraction 29 a pu être cristallisée directement. D'après le F. de 91,5–93°, le F. du mélange avec un échantillon authentique, le spectre infrarouge (en KBr), le Rf sur le papier et l'analyse micro, il s'agit du dinitro-3,5-benzoate de l'alcool éthylique.



Subst. C: méthanol (Fr. 32, 33, 34). Les fractions 32, 33 et 34 ont été réunies (16 mg) et chromatographiées sur 8 feuilles. Les zones à Rf correspondant à la tache C ont été extraites avec du chloroforme-eau (méthode habituelle) et ont fourni 1 mg de dérivé cristallisé, F. 105–107°. D'après le F. et le F. du mélange avec le dérivé authentique, le spectre infrarouge (KBr) et le Rf sur le papier, C a été identifié comme le dérivé du méthanol.

Les micro-analyses ont été faites et les spectres infrarouges ont été déterminés dans notre laboratoire de physico-chimie (Dr. E. PALLUY). Les spectres de masse ont été mesurés et interprétés par le professeur K. BIEMANN, M. I. T., Cambridge (U.S.A.), à qui nous exprimons ici notre vive gratitude pour sa collaboration.

SUMMARY

The 3,5-dinitrobenzoates obtained from the neutral part of the vacuum distillates of 610 kg of fresh raspberries have been separated and examined by column and paper chromatography. The identification of 11 alcohols is described, four of which were known to be present in raspberries: *cis*-3-hexen-1-ol, 1-hexanol, ethanol, methanol; seven are new: 3-methyl-3-buten-1-ol, 1-penten-3-ol, 1-pentanol, *trans*-2-buten-1-ol, 1-butanol, 3-methyl-3-buten-1-ol, and geraniol; the identification of the last two has already been described in preliminary notes^{12) 13)}.

Laboratoires de Recherches, FIRMENICH & CIE, Genève