

## 68. Recherches sur les arômes

13<sup>e</sup> communication [1]

### Sur l'arôme de café. I

par M. Stoll, M. Winter, F. Gautschi, I. Flament et B. Willhalm

(13 I 67)

Dédié à M. R. FIRMENICH à l'occasion de son 60<sup>e</sup> anniversaire

#### I. Introduction<sup>1)</sup>

Depuis plusieurs années nous nous sommes intéressés à l'analyse de l'arôme de café et plus particulièrement à l'identification des constituants responsables de la saveur d'un café fraîchement soumis à une torréfaction moyenne. Bien que de nombreux travaux aient été consacrés à ce sujet, surtout depuis le développement de la chromatographie en phase gazeuse, l'analyse de cet arôme d'une complexité peu commune est bien loin d'en permettre la reconstitution synthétique.

Les articles traitant de l'analyse du café sont très nombreux, et nous voudrions seulement mentionner les références les plus récentes qui donnent une bonne idée des recherches effectuées dans ce domaine, SIVETZ & FOOTE [2] ayant rassemblé dans 2 volumes les connaissances analytiques et technologiques antérieures à 1960. En ce qui concerne l'étude des constituants volatils du café, citons les travaux de RHOADES [3], de KOVÁCS & WOLF [4], de RADTKE et coll. [5], de CH. MERRITT JR. et coll. [6] [7], une revue récente de WEURMANN [8] et une série d'articles entreprise par GIANTURCO et coll. [9-12]. Bon nombre de travaux ont d'autre part été consacrés depuis la même époque, aux aspects généraux de l'analyse du café: NAVELLIER [13] a résumé l'état actuel des connaissances sur les transformations chimiques qui se produisent au cours de la torréfaction. Le problème de l'altération a également été examiné par PUNNET [14], par PEKKARINEN & PORKKA [15] ainsi que par REYMOND et coll. [16]. MOSIMANN & HÖGL [17] ont entrepris une étude des produits non volatils contenus dans les grains torréfiés. Une séparation des constituants typiques d'un café-boisson a été tentée par STREULI [18] en utilisant la technique de filtration sur gel. Enfin, quelques considérations générales sur les constituants du café torréfié ont été publiées par THALER [19].

Des études soigneuses de domaines spéciaux ont été entreprises par plusieurs auteurs: l'effet de la torréfaction sur les lipides a été examiné par KAUFMANN et coll. [20] ainsi que par WURZIGER [21], le premier auteur donne également des précisions concernant l'analyse des fractions terpéniques [22]. La composition du café vert en protéines (sous forme d'acides aminés) ainsi que ses modifications au cours de la torréfaction sont décrites par THALER & GAIGL [23] qui parlent également de la trigonelline et de la caféine [24]. THALER [25] a aussi travaillé dans le domaine des hydrates de carbone du café torréfié, un sujet que NEDELKOVITS [26] et WOLFROM et coll. [27] ont traité d'autre part. Le rôle que jouent les acides dans l'arôme de café a été résumé par SCHOR-MÜLLER et coll. [28], tandis que des détails additionnels ont été donnés par BURMEISTER [29].

<sup>1)</sup> *Note de la rédaction:* Le tableau I énumérant les corps identifiés dans ce travail, ainsi que le chapitre I. Introduction sont la traduction française d'un texte en langue anglaise (sauf la partie du tableau du texte anglais consacré aux pyridines et pyrazines qui figurent dans le mémoire suivant, p. 694) déposé en date du 30 avril 1965, sous forme de pli cacheté, en l'étude de Me J. SAUTTER, notaire à Genève, 8, Cours des Bastions. Les adjonctions faites, depuis lors, au dit texte sont mentionnées entre guillemets («»). Le pli cacheté a été signé par M. WINTER, F. GAUTSCHI et I. FLAMENT.

Une analyse des acides phénoliques contenus dans les cafés vert et torréfié a été publiée par PICTET & BRANDENBERGER [30]. L'influence de l'acide chlorogénique sur l'arôme a été passée en revue par LEE [31]; des travaux dans ce domaine ont été réalisés par CORSE [32], SCARPATI et coll. [33] et SMITH [34].

Nous voudrions enfin mentionner quelques articles particuliers dont, d'une part, deux études sur la présence d'hydrocarbures aromatiques dans les produits de torréfaction effectués par KURATSUME & HUEPER [35] et par CHASSEVENT & HEROS [36], et d'autre part, l'analyse de leur teneur en acide nicotinique publiée par BÖDDEKER & MISKIN [37] ainsi que par SMITH [38].

« Afin de compléter cette bibliographie, citons quelques travaux parus depuis l'enregistrement de cet article: dans le domaine des produits volatils, GIANTURCO et coll. [39] ont continué leurs recherches et identifié un nombre important de produits. De même, RADTKE [40], RADTKE et coll. [41], MERRITT JR. et coll. [42], VIANI et coll. [43] et enfin REYMOND et coll. [44] ont publié les divers résultats de leurs plus récentes recherches.

Quelques articles concernant les domaines spéciaux sont à signaler: la fraction terpénique des lipides du café a été examinée plus profondément par SEN GUPTA [45 a] et par KAUFMANN et coll. [45 b]. WOLFROM & PATIN [46] ont continué l'analyse des hydrates de carbone. Le rôle des acides dans l'arôme de café a également fait l'objet de nouveaux travaux de CARISANO & GARIBOLDI [47] et de KUNG et coll. [48], tandis que la structure d'isomères de l'acide chlorogénique trouvés dans le café vert était précisée par SCARPATI & GUIISO [49]. »

*Description du travail.* Lorsqu'en 1957 nous avons entrepris l'analyse de l'arôme de café, nous ne disposions que d'un concentrat aqueux obtenu par distillation sous pression réduite de café moulu humidifié. Ce produit possède une odeur caractéristique et puissante bien que son goût soit relativement faible. L'action de l'air et de la lumière, ainsi que sa conservation à la température ordinaire, altèrent très rapidement sa saveur<sup>2)</sup> délicate et favorisent le développement de notes éventées du type tabac, tandis que des produits de polymérisation ou d'oxydation se séparent en un précipité de couleur foncée. La plupart des travaux de mise au point furent effectués sur ce concentrat; notamment des essais d'extraction par solvant prouvèrent rapidement que les notes caractéristiques sont principalement dues aux constituants de nature lipophile, certains produits intéressants (avant tout des acides) restant néanmoins partiellement dans la phase aqueuse. La partie la plus volatile de cet extrait a été concentrée par entraînement dans un courant d'azote et condensation dans une trappe réfrigérée; elle a servi à la première investigation par chromatographie en phase gazeuse, une méthode de choix que nous nous proposons d'utiliser intensivement dès le début de ce travail. (Rappelons d'ailleurs qu'en 1957, cette méthode en était à ses débuts et que le premier appareil utilisé dans l'analyse du café fut celui décrit par KOVÁTS et coll. [51], appareil qui n'était doté ni d'injection sur colonne ni de programmation de température ni de détecteurs très sensibles.) Diverses tentatives d'identification basées sur les temps de rétention de substances de références sur colonne soit polaire (Emulphor 0) soit apolaire (Apiézon L), nous permirent rapidement de comprendre que de nombreux constituants de notre concentrat de café étaient des composés carbonylés. Profitant de l'expérience acquise au cours de l'analyse des arômes de fruits [52], nous avons largement eu recours à la formation de dérivés, et en particulier des dinitro-2,4-phénylhydrazones des fractions obtenues par chromatographie en phase gazeuse. Lors de la formation des dérivés des produits carbonylés, des acides (esters *p*-phénylazophénacyliques) ou des phénols (dinitro-3,5-benzoates) à partir du produit de départ ou même des sous-fractions obtenues par séparation chimique en

<sup>2)</sup> Note ajoutée lors de la publication: terme technique proposé notamment par LE MAGNEN [50].

acides, phénols, produits basiques et neutres, nous avons rencontré de nombreuses difficultés à obtenir des séparations nettes, difficultés dues à la complexité du mélange et à la présence simultanée de substances hydrophiles et lipophiles. Les mélanges bruts de dérivés étaient toujours contaminés par des substances étrangères, ce qui rendait la purification ardue. Un autre handicap résultant de la présence de nombreux composés furanniques labiles: l'action de la dinitro-2,4-phénylhydrazine produisait souvent d'importantes quantités d'artéfacts dus à l'ouverture des cycles furanniques en produits carbonylés. Quelques cétones, aldéhydes, acides et bases (avant tout des pyrazines) purent néanmoins être identifiés grâce à l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse et à la séparation des dérivés par chromatographie sur papier.

Nous étions arrivés à ce stade lorsque nous pûmes disposer d'un produit de départ approximativement cent fois plus concentré, obtenu par distillation moléculaire de l'huile de café et ne contenant plus que quelques centièmes d'eau. Une méthode adéquate d'analyse dut d'abord être mise au point. L'addition à l'extrait d'un de ses constituants majeurs, l'alcool furfurylique, destinée à atténuer l'effet gênant de l'eau présente, permit de séparer par distillation les produits volatils plus aisément, alors que l'analyse des constituants lourds devenait plus difficile. La séparation chimique en acides, bases, etc. se révéla de nouveau peu satisfaisante pour les raisons énoncées plus haut. L'application de la chromatographie de déplacement, utilisée précédemment avec succès dans l'analyse de l'essence de mandarine [53], ne fut pas plus heureuse: la présence de quantités importantes de produits comme l'alcool furfurylique, l'acide acétique et la pyridine contrecarrent le rôle des solvants de polarité croissante. Nous décidâmes alors d'utiliser la distillation fractionnée dans des conditions douces (colonne à bande tournante) pour séparer les produits volatils d'un résidu lourd ( $\sim 50\%$ ) qui ne pouvait être fractionné davantage par suite de son instabilité thermique. Les fractions volatiles, séparées de l'eau qu'elles contenaient, furent étudiées par chromatographie en phase gazeuse et par formation de dérivés. Nous eûmes dès ce moment la chance de pouvoir utiliser couramment comme principale technique d'identification la spectrométrie de masse, ce qui nous permettait de déterminer rapidement la structure de produits présents en faible quantité.

Grâce à la combinaison de toutes les méthodes décrites ci-dessus, l'analyse des fractions volatiles de notre extrait de café a pu être considérablement améliorée. Comme on le verra dans le tableau suivant nous avons retrouvé à peu près toutes les substances légères décrites dans la littérature du café jusqu'à ce jour, et identifié nombre de nouveaux constituants, la chromatographie en phase gazeuse fournissant encore des données quantitatives. Un mélange des produits identifiés a permis de reproduire à peu près l'odeur du café fraîchement torréfié et moulu; toutefois les composants volatils ne jouent pas un très grand rôle dans sa saveur. Parallèlement au travail effectué sur les constituants volatils, nous avons donc poursuivi l'analyse de la fraction lourde. Par utilisation de la chromatographie en phase gazeuse, nous avons pu mettre en évidence la présence de plus de 200 composants dans cette fraction. C'est donc autant pour restreindre le travail de recherche que pour faciliter l'analyse chromatographique, que divers procédés furent appliqués après beaucoup d'essais préliminaires:

a) Utilisation de la chromatographie sur colonne dans des conditions qui ne modifient pas les notes recherchées (fait vérifié par recombinaison et dégustation).

Les adsorbants les plus appropriés furent soit un mélange de terre d'infusoires – bentonite soit l'acide silicique désactivé (contenant env. 12% d'eau), bien que ce dernier support, plus actif, puisse altérer irréversiblement certains composants délicats existant probablement en très faibles quantités. Les sous-fractions les plus intéressantes furent ensuite analysées par chromatographie en phase gazeuse. Malgré cet enrichissement des composés intéressants, il fut très difficile d'obtenir des corps purs. Quatre à cinq injections sur colonnes de polarités différentes, furent généralement nécessaires, et même à ce stade, bon nombre de spectres de masse des produits recueillis révélèrent la présence de mélanges. Des produits possédant des notes intéressantes mais présents en très faible quantité dans le produit de départ, ne purent souvent être identifiés par suite de leur perte sur colonne ou lors de la condensation.

b) Ayant observé que les notes les plus typiques de la fraction peu volatile étaient de nature lipophile, nous avons pu concentrer ces composants à l'aide d'une extraction sélective au pentane. Le concentrat fut de nouveau fractionné sur colonne d'adsorbant avant d'être soumis à la chromatographie en phase gazeuse. L'avantage de ce procédé réside dans le fait qu'il a permis d'isoler et d'identifier des composants mineurs mais caractéristiques; toutefois, même avec cette technique, diverses substances importantes mais présentes en traces ne purent être saisies.

c) Un troisième procédé permettant la concentration des notes caractéristiques est la distribution à contre-courant des composants de la fraction lourde. Il fournit des sous-fractions plus ou moins polaires dont les plus intéressantes furent, à leur tour, analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Grâce aux méthodes sus-mentionnées, nous avons pu pousser considérablement l'analyse des fractions lourdes de notre extrait de café et identifier un nombre impressionnant de substances dont beaucoup sont nouvelles, ceci toutefois sans données quantitatives. Tout au long de ce travail, la technique de la chromatographie en phase gazeuse fut améliorée grâce au développement de l'appareillage: programmation de température, injection directe sur colonne, et détecteurs à sensibilité améliorée. Bien qu'un soin spécial eût été pris dans la réalisation des diverses étapes du processus analytique (chromatographie sur colonne à l'abri de la lumière, concentrations et extractions sous azote, stockage des produits dans la neige carbonique ou l'azote liquide, etc.), l'altération de certains produits était inévitable. Des transformations de quelques notes furent aussi constatées au cours de la chromatographie en phase gazeuse, altérations décelables par la comparaison organoleptique du produit de départ et du matériel collecté, transformations que nous avons essayé de minimiser par des mesures appropriées, (désactivation des colonnes, emploi de colonnes en verre, etc.). Enfin, un important travail fut souvent nécessaire pour adapter aux nécessités de produits particulièrement délicats notre équipement commercial et les méthodes de condensation des fractions éluées, et pour trouver les meilleures conditions de séparation.

Les divers composants ont été identifiés à l'aide de leurs temps de rétention et de leurs spectres de masse, comparés à ceux de substances synthétiques de référence. Signalons à ce sujet qu'un travail considérable a été nécessaire pour vérifier diverses hypothèses basées sur les spectres de masse, certaines substances de référence n'étant pas disponibles. Dans le cas de corps nouveaux, nous n'avons pas toujours eu la chance

de pouvoir déterminer d'emblée leur structure, ce qui nécessita souvent la révision de l'interprétation des spectres de masse et un travail de synthèse chimique supplémentaire. Les spectroscopies d'absorption UV. et IR. furent utilisées chaque fois que cela était possible. Les F. de dérivés et leurs spectres IR. permirent également plusieurs identifications. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ne fut utilisée que rarement, les quantités disponibles de produits étant en général inférieures à 1 mg, mais elle se révéla par contre d'une importance considérable pour mener à bien le travail synthétique.

Nos résultats sont résumés dans le tableau I où ne figurent que les substances identifiées à coup sûr (abstraction faite de quelques cas où des isoméries de position ne sont pas exclues). Nous tenons à signaler le fait que certains de ces produits pourraient être des artéfacts formés au cours des manipulations analytiques. Tout arôme de café s'altérant rapidement, cette question est virtuellement sans réponse. La classification de nos produits, qui est quelque peu arbitraire, est adaptée aux classes principales des corps trouvés dans le café. Dans la partie expérimentale on trouvera des précisions sur les méthodes de séparation et d'identification, ainsi que sur la synthèse des substances encore inconnues dans la littérature. Des détails supplémentaires concernant les techniques utilisées dans l'étude des divers groupes de composants seront publiés prochainement.

Nos recherches sur l'arôme de café ont été poursuivies pendant plus de 6 ans. Malgré la quantité considérable d'informations acquises, nous ne prétendons nullement avoir dévoilé complètement la nature d'un mélange aussi complexe. Son secret semble être constitué par un équilibre délicat entre un grand nombre de constituants dont quelques-uns présents en quantités extrêmement faibles. Le problème reste posé, principalement en ce qui concerne le choix entre l'essentiel et le superflu.

«La réalisation de ce travail étant basée sur des considérations organoleptiques, nous avons volontairement omis l'analyse de certaines fractions, ce qui ne nous permet pas de donner un résultat quantitatif significatif.»

## II. Tableau des composants d'un extrait d'arôme de café<sup>1)</sup>

*Remarques générales:* les produits sont groupés par classes chimiques. La méthode d'identification est mentionnée sans détails, sauf pour les spectres de masse où nous donnons le pic moléculaire et les 3 fragments les plus importants, classés par ordre d'intensité décroissante. CG signifie que le temps de rétention de la substance concorde avec celui du produit de référence. Détails techniques concernant l'identification de composants nouveaux, voir partie expérimentale. Les substances marquées d'un astérisque ont déjà été mentionnées dans la littérature du café. Dans la bibliographie, une seule référence est citée par produit même lorsque il en existe plusieurs.

Nous remercions la Direction de la maison FIRMENICH & CIE et la Direction de la MAXWELL HOUSE DIVISION OF GENERAL FOODS CORPORATION, de nous avoir permis de publier ce travail. Nous exprimons en outre notre reconnaissance à cette dernière pour sa coopération à ce programme de recherches et tout spécialement pour la fourniture des divers extraits étudiés. Nous remercions en outre de leur collaboration active les personnes suivantes: Prof. K. BIEMAN (MIT, Cambridge, USA) qui a enregistré et interprété nos premiers spectres de masse; W. D. GRAHAM, Dr P. DIETRICH, Dr CH. A. VODOZ, R. CARDINI et P. DOLDER de notre département de recherches appliquées-arômes, qui ont procédé à l'évaluation organoleptique de diverses fractions de café; Dr E. PALLUY qui a enregistré les spectres IR. et UV. et qui a collaboré à l'adaptation et au développement de notre appareillage; Dr E. SUNDT qui a contribué à l'analyse de la fraction C 7 (p. 685).

Tableau I. Composants d'un extrait d'arôme de café

Substances	Formules	CG	SM	IR	Div.	Litt.
<b>1) Hydrocarbures</b>						
Méthyl-7-méthylène-3-octadiène-1,6 (myrcène)		+	136/93, 41, 69	+		
<i>p</i> -Menthadiène-1,8		+	136/68, 93, 67	+		
Toluène		+	92/91, 92, 68			
Styrène		+	104/104, 103, 78			
<i>p</i> -Cymène		+	134/119, 134, 91			
<i>p</i> -Isopropényltoluène		+	132/132, 117, 115	+		
Triméthyl-1, 2, 4-benzène		+	120/105, 120, 119			
Tétraméthyl-1, 2, 4, 5-benzène		+	134/119, 134, 91			
Biphényle		+	154/154, 153, 152			
Méthyl-3-biphényle		+	168/168, 167, 165			
* Naphtalène		+	128/128, 127, 64		UV	[70]
Méthyl-1-naphtalène		+	142/142, 141, 115		UV	
Méthyl-2-naphtalène		+	142/142, 141, 115		UV	
Diméthylnaphtalènes (positions indéterminées)		+	156/156, 141, 155		UV	
Ethyl-2-naphtalène		+	156/141, 156, 115			
Triméthylnaphtalènes (positions indéterminées)		+	170/170, 155, 169		UV	
Tétraméthylnaphtalènes (positions indéterminées)		+	184/169, 155, 184			
Indène		+	116/116, 115, 57,5			
Fluorène		+	116/166, 165, 82,5			

Tableau I (continuation)

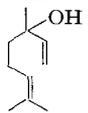
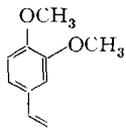
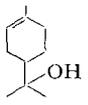
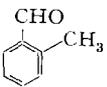
Substances	Formules	CG	SM	IR	Div.	Litt.
<b>2) Alcools et Ethers</b>						
* Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	+	32/31, 32, 29			[2]
* Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+	46/31, 45, 46			[2]
Pentanol-1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	+	88/42, 55, 31			
Méthyl-3-butanol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	+	88/55, 42, 43			
Hexanol-1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	+	102/56, 43, 55	+		
Heptanol-2	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	+	116/45, 43, 55			
Octanol-3	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	+	130/59, 55, 83			
Méthyl-3-butène-2-ol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+	86/71, 41, 43			
Octène-1-ol-3	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> OH	+	128/57, 43, 29			
Diméthyl-3,7-octadiène-1,6-ol-3 (linalol)		+	154/71, 93, 41	+		
Diméthoxy-3,4-styrène		+	164/164, 149, 91			
<i>p</i> -Menthène-1-ol-8 ( $\alpha$ -terpinéol)		+	154/59, 93, 121			
<b>3) Aldehydes</b>						
* Ethanal	CH <sub>3</sub> -CHO	+	44/29, 44, 43	DNP	FD	[2]
* Propanal	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHO	+	58/29, 28, 27	DNP	FD	[2]
* Butanal	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CHO	+		DNP	FD	[2]
* Isobutanal	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+		DNP	FD	[2]
* Isopentanal	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+	86/44, 41, 43	DNP	FD	[2]
* Méthyl-2-butanal	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHO} \end{array}$	+	86/29, 57, 41	DNP	FD	[2]
Hexanal	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -CHO	+		DNP	FD	
Méthyl-2-butène-2-al	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \end{array}$	+		DNP	FD, UV	
Aldéhyde benzoïque		+	106/106, 77, 105	« + »		
Aldéhyde <i>o</i> -toluïque		+	120/91, 120, 119			

Tableau I (continuation)

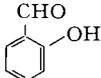
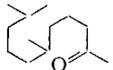
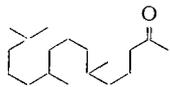
Substances	Formules	CG	SM	IR	Div.	Litt.
Aldéhyde salicylique	$\text{CHO}$ 	+	122/122, 121, 65			
Phényl-2-éthanal	$\text{CH}_2\text{-CHO}$ 	+	120/91, 92, 120			
<b>4) Cétones</b>						
* Acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	+	58/43, 58, 42			DNP [2]
* Butanone	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	+	72/43, 72, 29			DNP [2]
Pentanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	+				DNP
Pentanone-3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	+	86/57, 29, 27			DNP
Hexanone-3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7$	+				DNP
Heptanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	+	114/43, 58, 71			
Octanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_{11}$	+	128/43, 58, 71			
Octanone-3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_4\text{H}_9$	+	128/43, 57, 29			
Nonanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_{13}$	+	142/58, 43, 71			
Décانونe-2	$\text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{15}$	+	156/58, 43, 71			
Undécانونe-2	$\text{CH}_3\text{COC}_8\text{H}_{17}$	+	170/58, 43, 71			
Tridécانونe-2	$\text{CH}_3\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$	+	198/58, 43, 71			
Cyclopentanone		+				DNP «[39]»
Méthyl-2-pentène-2-one-4 (oxyde de mésityle)	$\text{CH}_3$ $\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3$ $\text{CH}_3$	+	98/83, 55, 98			
Diméthyl-6,10-undécانونe-2		+	198/43, 58, 71			
Triméthyl-6,10,14-pentadécانونe-2		+	268/43, 58, 71			
Propiophénone	$\text{COC}_2\text{H}_5$ 	+	134/105, 77, 51			
<b>5) Alcools cétoniques</b>						
* Propanol-1-one-2	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$	+	74/43, 15, 31	+	FD	[2]
Butanol-1-one-2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$	+	88/29, 57, 31	+	FD	
* Butanol-2-one-3	$\text{CH}_3\text{COCHOHCH}_3$	+	88/45, 43, 27	+		[127]
<b>6) Dicétones</b>						
* Butanedione-2,3	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	+	86/43, 28, 53			DNP F. [2]
* Pentanedione-2,3	$\text{CH}_3\text{COCOC}_2\text{H}_5$	+	100/43, 29, 57			DNP F. [2]
Hexanedione-2,3	$\text{CH}_3\text{COCOC}_3\text{H}_7$	+	114/43, 71, 41			DNP F.
Méthyl-4-pentanedione-2,3	$\text{CH}_3\text{COCOCH}$ $\text{CH}_3$	+	114/43, 71, 41	+		

Tableau I (continuation)

Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Méthyl-5-hexanedione-2,3	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+	128/43, 57, 41			
Octanedione-2,3	$\text{CH}_3\text{COCOC}_5\text{H}_{11}$	+	142/43, 99, 71			
Hexanedione-3,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCOC}_2\text{H}_5$	+	114/57, 29, 27			
Heptanedione-3,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCOC}_3\text{H}_7$	+	128/43, 57, 71			
Phényl-1-propanedione 1,2	$\text{CH}_3\text{COCOC}_6\text{H}_5$	+	148/105, 77, 51			
<b>7) Acides, anhydrides</b>						
* Acide formique	$\text{HCOOH}$	+			PAP	[28]
* Acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+			PAP	[28]
* Acide propionique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	+		«+»	PAP	[28]
* Acide isovalérique	$\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	+		+	PAP	[70]
* Acide méthyl-2-butyrrique	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+		+	PAP	[127]
* Acide hexanoïque	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{COOH}$	+	116/60, 73, 41			[28]
Anhydride diméthyl-2,3-maléique		+	126/54, 39, 82	+		«[39]»
Anhydride éthyl-2-méthyl-3-maléique		+	140/67, 140, 53	+	NMR	«[39]»
<b>8) Esters, lactones</b>						
* Formiate de méthyle	$\text{HCOOCH}_3$	+	60/31, 29, 32			[2]
* Acétate de méthyle	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	+	74/43, 74, 29			[2]
Acétate d'isopentène-2-yl	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+	128/43, 68, 67	«+»		
Palmitate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$	+	270/74, 87, 43			
Benzoate de méthyle	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	+	136/105, 77, 136			
Formiate de benzyle	$\text{HCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	+	136/91, 90, 136			
* $\gamma$ -Butyrolactone		+	86/42, 29, 86			«[43]»
<b>9) Mercaptans, sulfures</b>						
* Méthanethiol	$\text{CH}_3\text{SH}$	+	48/47, 48, 45			[2]
* Sulfure de méthyle	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	+	62/47, 62, 45			[2]
* Sulfure de carbone	$\text{CS}_2$	+	76/76, 32, 44			[2]
* Sulfure de méthyl-éthyle	$\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	+	76/61, 76, 48			[6]
Méthylthio-1-butanone-2	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	+	118/57, 61, 29			
Méthylthio-benzène		+	124/124, 109, 78			
Méthylthio-2-phénol		+	140/140, 125, 97			

Tableau I (continuation)

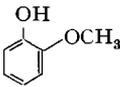
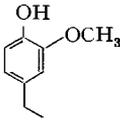
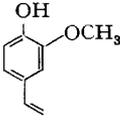
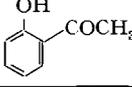
Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
<b>10) Phénols</b>						
* Phénol		+	94/94, 66, 39			[70]
<i>o</i> -Crésol		+	108/108, 107, 79			
<i>m</i> -Crésol		+	108/108, 107, 79			«[39]»
Diméthyl-2,3-phénol		+	122/107, 122, 121			
Diméthyl-2,5-phénol		+	122/122, 107, 121			
Diméthyl-2,6-phénol		+	122/122, 107, 121		UV	
Diméthyl-3,4-phénol		+	122/107, 122, 121			
Ethyl-2-phénol		+	122/107, 122, 77			
Triméthyl-2,3,5-phénol		+	136/121, 136, 135			
* Méthoxy-2-phénol		+	124/109, 124, 81	+		[70]
Ethyl-4-méthoxy-2-phénol		+	152/137, 152, 122	+	UV	«[39]»
* Vinyl-4-méthoxy-2-phénol		+	150/150, 135, 107			[70]
Hydroxy-2-acéto-phénone		+	136/121, 136, 93	+	UV	

Tableau I (continuation)

Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Méthyl-5-hydroxy-2-acétophénone		+	150/135, 150, 107			
Salicylate de méthyle		+	152/120, 152, 92	+		
<b>11) Furannes</b>						
* Furanne		+	68/39, 68, 38			[2]
* Méthyl-2-furanne		+	82/82, 53, 81			[2]
Pentyl-2-furanne		+	138/81, 82, 138	+		
Phényl-3-furanne		+	144/144, 115, 63	+		UV
Bi-(furyl-2)		+	134/134, 78, 105			UV
* Bi-(furyl-2)-méthane		+	148/148, 91, 120	+		[65]
(Méthyl-5-furyl-2)- (furyl-2)-méthane		+	162/162, 91, 43	+		
Bi-(méthyl-5-furyl-2)- méthane		+	176/176, 43, 161	«+»		
Benzofuranne		+	118/118, 90, 89	+		UV
Dihydro-2,3-benzofuranne		+	120/120, 91, 119			
Méthyl-2-benzofuranne		+	132/131, 132, 51			
* Alcool furfurylique		+	98/98, 97, 41			[70]
Ether méthylique de l'alcool furfurylique		+	112/81, 112, 53	«+»		
Ether difurfurylique		+	178/81, 82, 53	+		
Ether méthyl-5- difurfurylique		+	192/95, 95, 81	«+»		
* Furfuraldéhyde		+	96/96, 95, 39	+		[70]
* Méthyl-5-furfuraldéhyde		+	110/110, 109, 53	+		[70]

Tableau I (continuation)

Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Cyano-2-méthyl-5-furanne		+	107/107, 106, 52	«+»		
Acétyl-2-furanne		+	110/95, 110, 39	+		«[39]»
Propionyl-2-furanne		+	124/95, 124, 39	+		
Butyryl-2-furanne		+	138/95, 110, 39			
Acétyl-2-méthyl-5-furanne		+	124/109, 124, 43			«[39]»
Méthyl-2-propionyl-5-furanne		+	138/109, 138, 53			
(Furyl-2)-1-propanone-2		+	124/43, 81, 53	+		
(Méthyl-5-furyl-2)-1-propanone-2		+	138/95, 43, 138	+		
(Furyl-2)-1-butanone-2		+	138/57, 81, 29			
(Méthyl-5-furyl-2)-1-1-butanone-2		+	152/95, 43, 29	«+»		
(Furyl-2)-1-butanone-3		+	138/43, 81, 95		+	
(Méthyl-5-furyl-2)-1-butanone-3		+	152/95, 43, 152			
* (Furyl-2)-1-propanedione-1,2		+	138/95, 43, 39	+	«F»	[12]
* (Furyl-2)-1-butanedione-1,2		+	152/95, 57, 29			[12]
* (Méthyl-5-furyl-2)-1-propanedione-1,2		+	152/109, 43, 53			[12]
* (Méthyl-5-furyl-2)-1-butanedione-1,2		+	166/109, 57, 29			
* Formiate de furfuryle		+	126/81, 126, 53	+		[127]
* Acétate de furfuryle		+	140/81, 43, 98	+		[127]
Propionate de furfuryle		+	154/81, 98, 57	+		
Butyrate de furfuryle		+	168/81, 98, 43			

Tableau I (continuation)

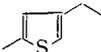
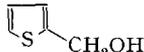
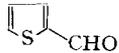
Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Isobutyrate de furfuryle	$iC_3H_7COOCH_2$ 	+	168/81, 43, 168			
Isovalérate de furfuryle	$iC_4H_9COOCH_2$ 	+	182/81, 98, 57	« + »		
Méthyl-2-butyrate de furfuryle	$C_2H_5CHCOOCH_2$    CH <sub>3</sub>	+	182/81, 57, 182			
Crotonate de furfuryle	$CH_3CH=CHCOOCH_2$ 	+	166/69, 81, 166			
Diméthyl-β,β-acrylate de furfuryle	$CH_3$   C=CHCOOCH <sub>2</sub>    $CH_3$	+	180/81, 83, 53			
* (Furyl-2)-méthanethiol	 -CH <sub>2</sub> SH	+	114/81, 53, 114	« + »		[2]
* Sulfure de furfuryle-méthyle	 -CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	+	128/81, 128, 53	« + »		[12]
Sulfure de (méthyl-5-furfuryle)-méthyle	$CH_3$  -CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	+	142/95, 142, 43			
Furyl-2-thiocarboxylate de méthyle	 -COSCH <sub>3</sub>	+	142/95, 142, 39			
Sulfure de furfuryle	 -CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> 	+	194/81, 53, 113			
Sulfure de (méthyl-5-furyl-2)-méthyle	$CH_3$  -SCH <sub>3</sub>	+	128/128, 113, 85			
Thioacétate de furfuryle	 -CH <sub>2</sub> SCOCH <sub>3</sub>	+	156/81, 43, 53			
<b>12) Thiophènes</b>						
Ethyl-4-méthyl-2-thiophène		+	126/111, 126, 45			
Vinyl-3-thiophène		+	110/110, 109, 84			
Benzo[b]thiophène		+	134/134, 67, 89			
Thiophéno[3,2-b] ou [2,3-b]-thiophène	 ou 	+	140/140, 96, 69			
Alcool thénylique		+	114/114, 85, 97			
Formyl-2-thiophène		+	112/111, 112, 39	+		

Tableau I (continuation)

Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Formyl-2-méthyl-5-thiophène		+	126/125, 126, 97			
Acétyl-2-thiophène		+	126/111, 126, 39	+		«[39]»
Acétyl-2-méthyl-3-thiophène		+	140/125, 140, 53			
Acétyl-2-méthyl-4-thiophène		+	140/125, 140, 97			
Acétyl-2-méthyl-5-thiophène		+	140/125, 140, 53			
Propionyl-2-thiophène		+	140/111, 140, 39			
(Thiényl-2)-1-propanedione-1,2		+	154/111, 39, 43			«UV»
Formiate de thényle		+	142/97, 96, 142			UV
Acétate de thényle		+	156/96, 97, 114			
Thiényl-2-carboxylate de méthyle		+	142/111, 142, 39			
<b>13) Pyrroles<sup>3)</sup></b>						
Isoamyl-1-pyrrole		+	137/81, 80, 137			
(Méthyl-2-butyl)-1-pyrrole		+	137/81, 80, 137			
* Furfuryl-1-pyrrole		+	147/81, 147, 53	+		[70]
(Méthyl-5-furfuryl)-1-pyrrole		+	161/95, 161, 43			
* Méthyl-1-formyl-2-pyrrole		+	109/109, 108, 53			[12]
Ethyl-1-formyl-2-pyrrole		+	123/123, 94, 122	+		

<sup>3)</sup> Note ajoutée lors de la publication: le tableau original (pli cacheté du 30 avril 1965) contenait le butyl-2-pyrrole. Estimant les preuves d'identification insuffisantes nous avons supprimé ce produit.

Tableau I (continuation)

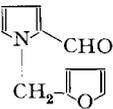
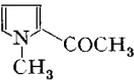
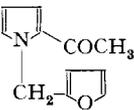
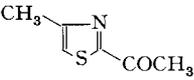
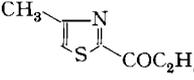
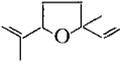
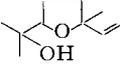
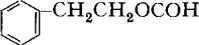
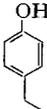
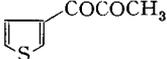
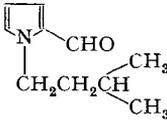
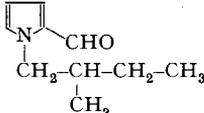
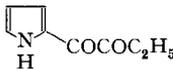
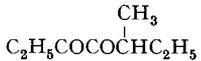
Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Furfuryl-1-formyl-2-pyrrole		+	175/81, 175, 53	+		
Méthyl-1-acétyl-2-pyrrole		+	123/108, 123, 53	+		[12]
Furfuryl-1-acétyl-2-pyrrole		+	189/81, 189, 53			
<b>14) Thiazoles</b>						
Acétyl-2-méthyl-4-thiazole		+	141/43, 141, 72			
Propionyl-2-méthyl-4-thiazole		+	155/126, 127, 57			
<b>15) Divers</b>						
* Méthyl-2-oxolannone-3 (Méthyl-2-tétrahydrofurannone-3)		+	100/43, 72, 29	+	DNP	[11]
Thiolannone-3 (Tétrahydrothiophénone-3)		+	102/46, 102, 45			
Méthyl-2-thiolannone-3 (Méthyl-2-tétrahydrothiophénone-3)		+	116/60, 116, 45	+		
* Hydroxy-3-méthyl-2-pyrannone-4 (Maltol)		+	126/126, 43, 71			[70]
Isopropényl-5-méthyl-2-vinyl-2-oxolanne (« Anhydrolinalol oxyde »)		+	152/67, 68, 43			
cis-Oxyde de linalol		+	170/59, 43, 94	+		
<i>« Produits trouvés depuis le 30 avril 1965 »</i>						
Méthyl-6-heptène-5-one-2		+	126/43, 41, 69			
Formiate de phényl-2-éthyle		+	150/104, 91, 65			

Tableau I (continuation)

Substances	Formules	CG	SM.	IR.	Div.	Litt.
Ethyl-4-phénol		+	122/107, 122, 77			
(Thiényl-3)-1-propanedione-1,2		+	154/111, 39, 83	+	UV	
Isoamyl-1-formyl-2-pyrrole		+	165/109, 165, 81 (synth)	}	+	
(Méthyl-2-butyl)-1-formyl-2-pyrrole		+	165/108, 165, 136 (synth)			
(Pyrrolyl-2)-1-butanedione-1,2		+	151/94, 66, 39			
Méthyl-5-quinoxaline		+	144/144, 90, 143			
Méthyl-5-heptanedione-3,4		+	142/57, 29, 85			
Méthyl-6-heptanedione-3,4		+	142/57, 85, 29			
* Pentanol-3-one-2	CH3COCHOHC2H5	}	+	102/45, 59, 31	+	[39]
* Pentanol-2-one-3	CH3CHOHCOC2H5					

## Partie expérimentale

Avec la collaboration technique de Mlle M. BOUFFARD, et de MM. R. CHAPPAZ, P. DEGEN, P. ENGGIST, J. SPAETH et F. WUFFLI.

*Abréviations:* CG: chromatographie (ou chromatogramme) en phase gazeuse;  $t_c$ : température de colonne;  $t_i$ : température de l'injecteur;  $t_d$ : température initiale de colonne;  $t_f$ : température finale de colonne;  $\Delta$ : programme de température;  $d_{He}$ : débit du gaz porteur (hélium);  $v_e$ : volume de l'échantillon injecté;  $t_r$ : temps de rétention; I<sup>s</sup>: indice de KOVÁTS [54] (phase stationnaire: huile de silicone, MAY & BAKER); I<sup>c</sup>: indice de KOVÁTS (phase stationnaire: Carbowax 20M, F & M SCIENT. CORP.); CC: chromatographie sur colonne; K-B: mélange de terre d'infusoires et bentonite (B. D. H.) [55]; Chf: chloroforme; Chlm: chlorure de méthylène; Et: éthanol; Etr: éther sulfurique; Hex: hexane; Me: méthanol; Pe: pentane; SM.: spectrométrie (ou spectre) de masse; IR.: spectroscopie (ou spectre) infra-rouge; UV.: spectrophotométrie (ou spectre) ultra-violet; RMN.: spectrométrie (ou spectre) de résonance magnétique nucléaire; 2,4-DNP: dinitro-2,4-phénylhydrazone; PAP: ester *p*-phénylazophénacylique; fr.: fraction; prod.: produit; synth.: (produit de) synthèse; nat.: produit naturel; réf.: (produit de) référence; chap.: chapitre; F.: point de fusion du produit; F. D.: point de fusion d'un dérivé; *M*: ion moléculaire (SM.).

Tableau II. *Caractéristiques des colonnes CG utilisées au cours de ce travail*1) *Appareil de Kováts*

A. *Colonne préparative*. Caractéristiques générales: verre pyrex,  $v_e$ : 50–100  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 150–200 ml/min. Diamètre interne: 13 mm, longueur: 2,35 m.

No.	Support	Phase stationnaire
45	Chrom. AW	29,8% Ap. L $\pm$ 0,2% Carb. 20M

B. *Colonnes analytiques*. Caractéristiques générales: verre pyrex,  $v_e$ : 0,5–50  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 40–50 ml/min. Diamètre interne: 5,7 mm  $\pm$  0,1 mm, longueur: 2,45 m  $\pm$  0,10 m.

No.	Support	Phase stationnaire
1	Cél. AW	40% Ap. L
2	Cél. AW	40% Em. O
5	Cél. AW	40% Ap. L
7	Cél. AW	40% SOMB
8	Cél. AW	40% Em. O
9	Cél. AW	40% Ap. L
14	Cél. AW	40% Em. O
41	Chrom. NAW	29,8% Ap. L + 0,2% Carb. 20M
42	Chrom. AW	15% Carb. 20M
47	Chrom. AW (DMCS)	29,8% SOMB + 0,2% Carb. 20M
48	Chrom. AW	30% TCP
52	Chrom. NAW (DMCS)	15% Carb. 20M

2) *Appareils F & M (Mod. 202, 300 et 500)*

A. *Colonne préparative*. Caractéristiques générales: acier inox à chauffage individuel,  $v_e$ : 500  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 100 ml/min. Diamètre interne: 17 mm, longueur: 2,5 m.

No.	Support	Phase stationnaire
156	Chrom. AW	15% SOMB

B. *Colonnes semi-préparatives*. Caractéristiques générales: verre pyrex,  $v_e$ :  $\sim$  30–120  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 40–60 ml/min. Diamètre interne: 7 mm  $\pm$  0,5 mm, longueur: 2,5 m  $\pm$  0,1 m.

No.	Support	Phase stationnaire
103	Chrom. NAW	29,8% Ap. L + 0,2% Carb. 20M
104	Chrom. NAW	15% Carb. 20M
108	Chrom. NAW	14,7% Ap. L + 0,3% Carb. 20M
126	Chrom. NAW	15% SOMB
138	Chrom. NAW	15% SOMB
149	Chrom. AW (DMCS)	10% SOMB
154	Chrom. AW	20% Carb. 20M

C. *Colonnes analytiques*. Caractéristiques générales:  $v_e$ : 0,5–30  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 30–50 ml/min. a) Acier inox à chauffage individuel, diamètre interne: 4 mm  $\pm$  0,1 mm, longueur: 2,5 m  $\pm$  0,1 m.

No.	Support	Phase stationnaire
10	Cél. AW	15% Carb. 20M
11	Cél. AW	29,7% Ap. L + 0,3% Carb. 20M
12 (1,25 m)	Cél. AW	14,7% Ap. L + 0,3% Carb. 20M

Tableau II (suite)

b) Verre pyrex, diamètre intérieur: 4 mm  $\pm$  0,1 mm, longueur 2,5 m  $\pm$  0,1 m.

No.	Support	Phase stationnaire
101	Chrom. NAW	20% Carb. 20M
109	Chrom. NAW	29,8% Ap. L + 0,2% Carb. 20M
115	Chrom. NAW	15% SOMB
121	Chrom. NAW	15% Em. O
122	Chrom. NAW	30% SOMB
126	Chrom. NAW	15% SOMB
129	Chrom. NAW	14,9% Ap. L + 0,1% Carb. 20M
130	Chrom. NAW	15% Carb. 20M
131	Chrom. NAW (DMCS)	15% Carb. 20M
132	Chrom. NAW (DMCS)	15% Carb. 20M
133	Chrom. AW	10% DEGS
134	Chrom. NAW	15% SOMB
135	Chrom. NAW	14,9% Ap. L + 0,1% Carb. 20M
136	Chrom. AW	20% Carb. 20M
137	Chrom. NAW	15% Em. O
143	Chrom. AW (DMCS)	15% QF-1
144	Chrom. AW (DMCS)	15% P-84
147	Chrom. AW (DMCS)	15% GE-XF 1150
150	Chrom. AW (DMCS)	10% SOMB

c) Verre pyrex, diamètre intérieur: 4 mm  $\pm$  0,1 mm, longueur: 5,0 m  $\pm$  0,1 m.

No.	Support	Phase stationnaire
116	Chrom. NAW	14,8% Ap. L + 0,2% Carb. 20M
124	Chrom. NAW	15% SOMB
127	Chrom. NAW	29,8% Ap. L + 0,2% Carb. 20M
151	Chrom. NAW	15% SOMB
152	Chrom. NAW	25% Ap. L + 5% Carb. 20M
153	Chrom. AW	20% Carb. 20M
155	Chrom. NAW	15% Em. O

### A. Méthodes de séparation

1) *Distillation fractionnée*. Au cours des séparations préliminaires, nous avons fréquemment utilisé la distillation fractionnée sur colonnes à bande tournante (modèles NESTER & FAUST). Le condenseur situé au sommet de la colonne est refroidi par une saumure de  $-5^{\circ}$  à  $-10^{\circ}$ . La sortie de l'appareil est raccordée soit à une trompe à eau (11 Torr), soit à une pompe à mercure (0,01–0,04 Torr) par l'intermédiaire de 2 pièges refroidis dans un mélange neige carbonique-méthanol et d'un piège plongé dans de l'azote liquide. Procédé généralement utilisé: on distille 100 g d'extrait d'abord sous 11 Torr durant 5 h (partie volatile: fraction A = 16–24%), puis 3 h sous 0,01–0,04 Torr avec reflux partiel (produits de volatilité moyenne, fraction B = 26–32%), la température du bain étant élevée progressivement de  $20^{\circ}$  à  $60^{\circ}$ . Le résidu constitue la fraction C (43–57%). (Voir par exemple schéma I.)

2) *Chromatographie d'adsorption sur colonne (CC)*, technique utilisée avec deux types de support.

La fraction C a généralement été chromatographiée sur le mélange terre d'infusoires-bentonite (K-B) (1:4, poids) [55]. La teneur en eau du support déterminée par calcination, est de 12%, valeur qu'il importe de reproduire au cours des opérations successives pour assurer une bonne reproductibilité des résultats, un support trop actif retenant exagérément une partie des produits mis en œuvre. Le rapport charge-support est généralement de 1:25–30 (poids), les solvants les plus couramment utilisés étant Pe, Chlm, Chf, Me. Les fractions sont concentrées à la température

ambiante dans un évaporateur rotatif, ce qui ne provoque que des pertes négligeables, fait qui a été confirmé par des distillations ultérieures des solvants ainsi évaporés, dans un appareil muni d'une colonne avec hélices de remplissage et à reflux réglable. Les éluats sont d'autre part soumis à une estimation organoleptique de façon qu'on puisse sélectionner les fractions les plus caractéristiques de l'arôme de café et les analyser en premier lieu.

Le second type de support utilisé pour les chromatographies d'adsorption est l'acide silicique (MALLINCKRODT, 100 mesh, analytical reagent) contenant 12–13% d'eau. Il a généralement été mis en œuvre avec succès pour la séparation des fractions peu polaires; il présente une efficacité de séparation comparable à celle obtenue ultérieurement par la technique de partage entre deux phases liquides.

3) *Partage et distribution à contre-courant.* Nous avons principalement utilisé ces techniques pour enrichir les constituants lipophiles de certaines fractions. Ceci évite la chromatographie sur colonne de quantités trop grandes tout en ménageant les produits. Le partage, réalisé en équilibrant l'extrait de café entre des phases aqueuse et pentanique, a été appliqué par exemple au fractionnement préliminaire de l'extrait GF 10 (p. 657). La distribution à contre-courant entre des phases méthanolique aqueuse et pentanique a été utilisée pour la séparation de la fraction C 1 de l'extrait GF 10 (p. 674).

4) *Chromatographie en phase gazeuse (CG).* — a) *Appareils.* Le premier appareil utilisé dès le début de ce travail, et principalement pour l'étude des fractions volatiles, fut celui décrit par Kováts et coll. [51]. Ce modèle d'appareil permettait seulement des séparations isothermiques: les températures de l'injecteur et du four sont identiques. Les modèles utilisés par la suite, et surtout lors de l'analyse de la fraction C sont les chromatographes F. & M. Mod. 202, 300 et 500, équipés de la programmation de température. Les caractéristiques des différentes colonnes employées avec ces instruments sont mentionnées dans le tableau 2.

b) *Colonnes.* — *Abréviations: Supports:* Chrom.: chromosorb W (JOHNS-MANVILLE); Cél.: céliste 545 (JOHNS-MANVILLE); AW: lavé à l'acide; NAW: non lavé à l'acide; DMCS: traité au diméthylchlorosilane.

*Phases stationnaires:* Em. O: émolphor O (BASF AG) (voir [54]); Ap.L.: apiézon L (SHELL); SOMB: huile de silicone (MAY & BAKER); Carb. 20M: carbowax 20M (F & M SCIENT. CORP.); TCP: tri-1,2,3-(cyano-2-éthoxy)-propane [56]; DEGS: diéthylène-glycolsuccinate (APPLIED SCIENCE LAB. INC.); QF-1: DOW CORNING Silicone (APPLIED SCIENCE LAB. INC.); P-84: pluronic P-84 (WYANDOTTE CHEM. CORP.); GE-XF1150: silicotrile GENERAL ELECTRIC (APPLIED SCIENCE LAB. INC.).

Toutes les colonnes spirales en verre munies de rodages sphériques ont été fabriquées dans nos ateliers par M. C. MEISTER que nous remercions vivement. Les divers remplissages ont été préparés dans nos laboratoires par la technique d'imprégnation par solvant. Certaines colonnes contenant des phases stationnaires non polaires ont été «désactivées» par adjonction d'un faible pourcentage de carbowax 20M. Nous avons constaté que ce procédé ne modifie pas la valeur des indices de Kováts.

Remarque: pour toutes les colonnes mentionnées dans le tableau II la dimension habituelle des grains de support est de 50–100 mesh, l'intervalle étant généralement de 20 mesh. Le grand nombre de colonnes à remplissage similaire s'explique surtout par le «vieillessement» plus ou moins rapide de la phase stationnaire.

c) *Récupération des éluats.* — 1) Les produits très volatils (Eb. < 50°) sont captés dans une ampoule séchée et évacuée (0,001 Torr), fermée par un septum en caoutchouc au silicone: le volume de l'ampoule est adapté à l'importance du pic, de façon que l'effluent de celui-ci rétablisse dans l'ampoule la pression atmosphérique. La CG est quelque peu perturbée par ce procédé, mais on ne capte que des pics bien séparés les uns des autres, en se basant toujours sur des CG de référence. Pour l'analyse SM. on connecte ultérieurement l'ampoule avec le système d'introduction du spectromètre de masse.

2) Dans tous les autres cas, l'effluent est condensé dans un récipient adapté à la quantité de substance à recueillir. Comme réfrigérant on utilise soit la neige carbonique, soit l'azote liquide, la dimension et la forme du condenseur variant du capillaire pour détermination du F. au système de spires de verre; dans certains cas on a également eu recours à la condensation dans un tube à la fois refroidi et soumis à la force centrifuge [57].

## B. Méthodes d'identification

1) *Temps de rétention et indices de Kováts*. Un avantage du chromatographe modèle Kováts principalement utilisé lors de l'analyse des fractions volatiles est la grande reproductibilité des temps de rétention, fait qui a permis, dès le début de ce travail, une comparaison aisée avec les produits de référence. Pour profiter au mieux de cette qualité de l'appareil, nous avons établi des graphiques étalonnés en temps de rétention sur le couple de phases stationnaires Apiézon L–Emulphor O.

Par la suite nous avons utilisé principalement les appareils F & M à programmation de température et introduit la mesure des indices de Kováts [54] utilisée par exemple pour la fraction C-3A. Il est évident que ces indices restent approximatifs dans le cas des produits naturels puisqu'ils sont souvent déterminés sur des pics composites et avec programmation de température. Nous avons ainsi pu reconnaître bon nombre de produits grâce à un graphique portant en abscisse les indices de Kováts déterminés sur Carb. 20M, et en ordonnée cette caractéristique sur SOMB. Non seulement on obtient ainsi un renseignement sur la polarité des constituants mais parfois on peut même prédire leur structure par extrapolation des indices d'homologues, la spectrométrie de masse apportant néanmoins la preuve définitive.

2) *Spectrométrie de masse*. Au début, un certain nombre de SM. ont été enregistrés sur un appareil CEC, modèle 21–103C, source d'ions avec filament en rhénium, température 250°, énergie d'ionisation 70 eV (service du Prof. K. BIEMANN, M.I.T., Cambridge). Par la suite, nous avons surtout utilisé un appareil ATLAS, modèle CH4, source d'ions avec filament en rhénium, température 250–270°, énergie d'ionisation 70 eV.

Tous les schémas de fragmentation SM. figurant dans ce travail sont basés sur les résultats obtenus avec des produits synthétiques purs dont les spectres ont été enregistrés sur l'appareil ATLAS. Nous mentionnons uniquement la valeur de *M* et les fragments caractéristiques. Ces derniers sont classés par ordre des *m/e* décroissants. Les valeurs numériques indiquées entre parenthèses représentent l'intensité relative des pics par rapport au plus intense (= 100%).

Les collections de spectres de l'AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) et de l'AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS (ASTM): «Uncertified Mass Spectra» ont facilité l'identification de certains produits courants bien que l'importance des fragments varie d'un appareil à l'autre.

3) *Spectroscopie IR. et UV*. Les spectres IR. ont été mesurés avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER mod. 21 (à prismes) ou avec le mod. 125 (à réseau). Dans le cas des produits naturels on a souvent eu recours aux microtechniques (cavity cell, solutions et micropastilles KBr). Les spectres ultra-violetts ont été enregistrés avec un appareil UNICAM mod. SP. 500 ou un appareil OPTICA, mod. CF4.

4) *Les F.* ont été déterminés dans un bloc métallique chauffé électriquement, dans un microscope à platine chauffante LEITZ, ou à l'aide d'un appareil TORTOLI (W. BÜCHI, Flawil, Suisse). Ils ne sont pas corrigés.

Les F. de certains dérivés 2,4-DNP et PAP de produits courants ne sont pas cités, mais sont en accord avec ceux des produits de référence.

## C. Description de la séparation et de l'identification des produits

*Remarques générales*. Vu l'ampleur de l'analyse, qui s'est étalée sur plusieurs années, nous renonçons à la description des travaux de mise au point effectués sur les extraits aqueux mentionnés dans l'introduction. Les produits identifiés à ce moment, à l'exception des acides aliphatiques simples déjà décrits ailleurs [58]<sup>4)</sup> se retrouvaient ultérieurement dans les extraits concentrés de café. Ces derniers nous furent fournis et envoyés par la MAXWELL HOUSE DIVISION OF GENERAL FOODS CORPORATION, White Plains, New York (USA), dans des tubes scellés réfrigérés dans la neige carbonique. Après avoir exploré diverses voies d'analyse décrites plus haut, nous avons surtout examiné trois extraits successifs dénommés GF 8, GF 9 et GF 10 (v. préparation de l'extrait de café selon [59]). Aucun de ces produits n'a été analysé intégralement, notre attention s'étant portée principalement sur les sous-fractions d'intérêt organoleptique majeur. Il est évident

<sup>4)</sup> Un produit non identifié situé entre les pics 5 et 6 du premier CG reproduit dans le travail en question a été identifié ultérieurement comme étant la  $\gamma$ -butyrolactone récemment isolée de l'arôme de café par VIANI et coll. [43].

que beaucoup de constituants ont été identifiés à plusieurs reprises, la complexité des extraits ne permettant une coupure nette entre les divers produits ni lors des fractionnements préliminaires ni même jusqu'à un stade assez avancé des séparations. On se bornera donc à donner les preuves de structure une seule fois, généralement là où le produit a été le mieux caractérisé (nom en italique). Nous limiterons d'autre part l'énumération des détails d'identification aux substances dont on ignorait la présence dans le café. Dans ce cas nous mentionnons les nombres d'onde des bandes IR. et les intensités relatives des fragments SM. cités selon leurs valeurs *m/e* décroissantes. D'autre part nous ne citerons ni les caractéristiques des produits courants, ni celles des pyridines et pyrazines, caractéristiques qui se trouvent dans le mémoire faisant suite à la présente communication. Une origine commerciale est généralement mentionnée à moins qu'il ne s'agisse de substances communément répandues. Dans la plupart des cas les produits commerciaux ont été purifiés (CG ou cristallisation) avant d'être utilisés pour la comparaison.

### 1. Extrait GF 8

**Fraction A.** — a) *Fractionnements préliminaires* (voir schéma I). Une quantité appréciable d'eau (environ 16% de l'extrait) se retrouve dans la fraction A qui est hétérogène et se sépare en une phase huileuse jaune claire (31%) et une phase aqueuse plus pâle (69%). Ces deux phases ne s'altèrent pas lorsqu'elles sont conservées durant plusieurs semaines sous argon à  $-20^{\circ}$ . Par contre, à la température ambiante et au contact de l'air elles deviennent rapidement plus foncées. Cette présence d'eau dans les extraits de café fausse les distillations fractionnées puisque certaines substances relativement peu volatiles sont ainsi entraînées à la vapeur d'eau. Des examens organoleptiques ayant montré que, par rapport à la phase huileuse, la phase aqueuse présentait peu d'intérêt, nous l'avons écartée. Vu la complexité de la phase huileuse, démontrée par CG, nous l'avons subdivisée par distillation fractionnée dans un appareil du type CRAIG [60] équipé d'une colonne de 23 cm de hauteur et d'un dispositif permettant de recueillir les fractions dans des ampoules, sous azote.

Fraction A (phase huileuse), 6,5 g		
↓	Distillation fractionnée (sous vide progressif)	
$A_D$	Contenu du condenseur (à azote liquide)	270 mg
$A_1$	Eb. $34-45^{\circ}$ (bain)/138 Torr	1000 mg
$A_2$	Eb. $30-48^{\circ}$ (bain)/ 78 Torr	898 mg
$A_3$	Eb. $35-53^{\circ}$ (bain)/ 30 Torr	1022 mg
$A_4$	Eb. $36-53^{\circ}$ (bain)/ 13 Torr	562 mg
$A_5$	Résidu	771 mg

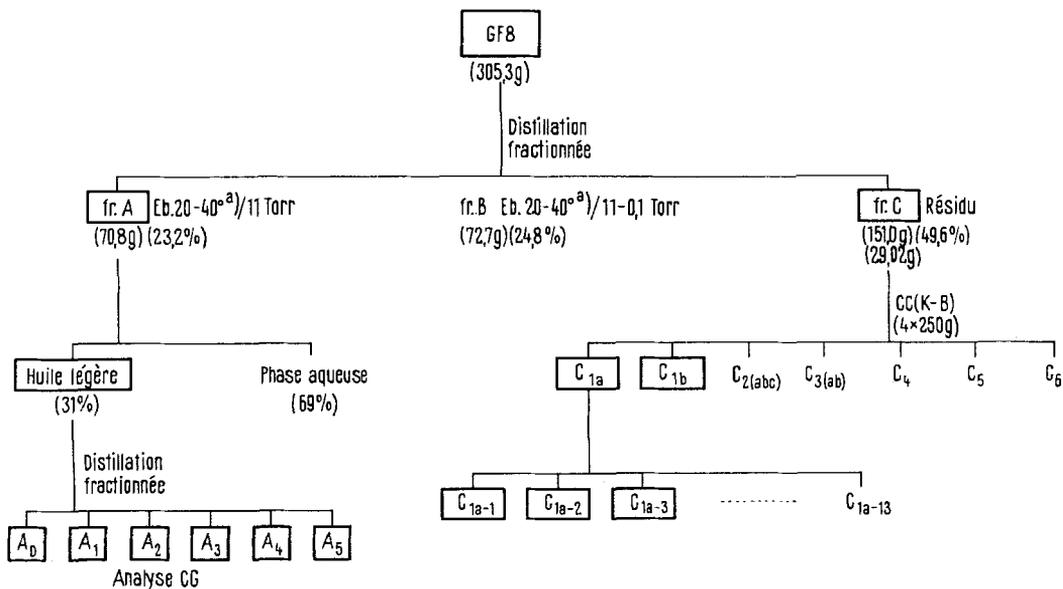
Des essais qualitatifs avec des solutions de 2,4-DNPH ayant montré que les fractions  $A_D$  à  $A_4$  sont riches en produits carbonylés, nous avons entrepris d'une part une analyse fonctionnelle chimique de ces constituants préalablement séparés en régions<sup>5)</sup> par CG (Fig. 1) et d'autre part une analyse par SM. des produits individuellement recueillis par CG répétées.

b) *Analyse fonctionnelle des carbonyles des fr.  $A_D$  à  $A_4$ .* Les fractions sont d'abord séparées par CG sur C 8 et C 14, l'effluent des colonnes traversant 2 microbarboteurs disposés en série. Le premier contient de la 2,4-DNPH en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acide sulfurique dilué, le second contient de la 2,4-DNPH en solution sulfurique aqueuse et sert de témoin en cas d'épuisement du réactif dans le premier barboteur. On recueille ainsi les corps carbonylés sous forme des dérivés 2,4-DNP par groupes de pics (lettres A-L, fig. 1). Pour isoler les 2,4-DNP on réunit le contenu des barboteurs des mêmes groupes de pics, dilue avec 10 parties d'eau et sépare les précipités par filtration. Toutes ces opérations, le recouvrement des éluats inclus, sont exécutées entre  $0^{\circ}$  et  $+2^{\circ}$ . Les différents jets de 2,4-DNP sont ensuite analysés par les méthodes chromatographiques sur colonne (K-B) et sur papier, décrites antérieurement [52].

c) *Séparation par CG des fr.  $A_D$  à  $A_5$  et identification des constituants par SM.* Ces fractions sont d'abord séparées par CG sur C 8 et C 14, elles se recouvrent partiellement, et la Fig. 1 montre une courbe schématique des différents chromatogrammes ainsi obtenus. Après passages répétés

<sup>5)</sup> Le terme région désigne une fraction CG, composée de un ou de plusieurs pics, recueillie pour être soumise à une séparation ultérieure.

Schéma I. Distillation fractionnée de l'extrait GF8 et séparation ultérieure des fractions A et C.



a) Température du bain de chauffage

sur les colonnes C 1, C 2 et C 8, les constituants sont recueillis selon la technique appropriée décrite plus haut et soumises à l'analyse SM.

d) Résultats obtenus par les méthodes d'analyse b) et c).

Fraction A<sub>D</sub>. Ont été identifiés: méthanthiol (SM.) (réf. FLUKA); éthanal (SM.) (2,4-DNP: Rf. 0,20<sup>6</sup>), IR.) (réf. FLUKA); formiate de méthyle (SM.) (réf. FLUKA); sulfure de méthyle (SM.)

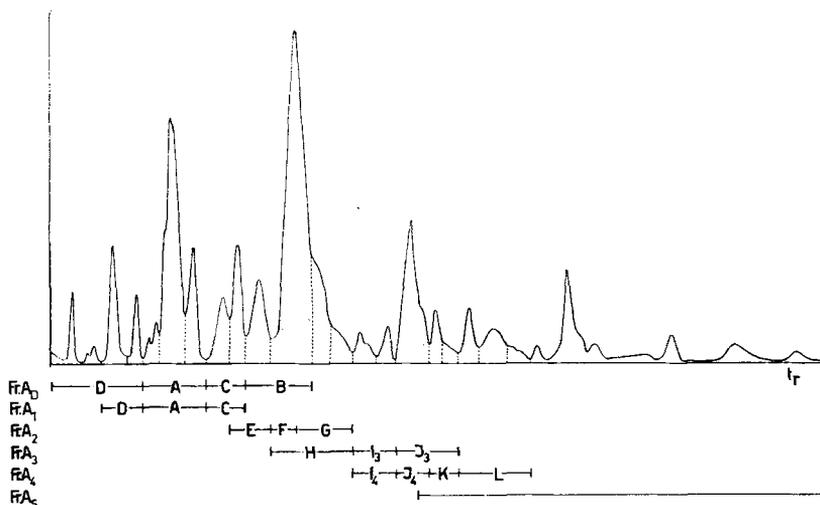


Fig. 1. Courbe CG schématique de la fr. A (GF8).

<sup>6</sup>) Tous les Rf indiqués se réfèrent à la chromatographie sur papier, système diméthylformamide-décane, corrigés sur le témoin acétaldéhyde-2,4-DNP = 0,20 [52].

(réf. FLUKA); *sulfure de carbone* (SM.); *propanal* (SM.) (2,4-DNP: Rf. 0,34) (réf. FLUKA); *acétone* (SM.) (2,4-DNP: Rf 0,33); *isobutanal* (2,4-DNP: F. 183°, Rf 0,47, IR.) (réf. FLUKA); *butanone* (SM.), (2,4-DNP: Rf.) (réf. FLUKA); *méthyl-2-butanal* (2,4-DNP: Rf).

*Fraction A 1.* Ont été identifiés: *éthanal* (2,4-DNP:Rf.); *formiate de méthyle* (SM.); *sulfure de méthyle* (SM.); *sulfure de carbone* (SM.); *furanne* (SM.) (réf. FLUKA); *propanal* (2,4-DNP-Rf); *acétone* (SM.) (2,4-DNP); *acétate de méthyle* (SM.) (réf. FLUKA), *isobutanal* (2,4-DNP:Rf); *méthanol* (SM.), *méthyl-2-furanne* (SM.) (réf. FLUKA); *butanal* (2,4-DNP: Rf. 0,45, IR.) (réf. FLUKA); *butanone* (SM.); *méthyl-2-butanal* (2,4-DNP:Rf).

*Fraction A 2.* Ont été identifiés: *propanal* (2,4-DNP:Rf); *méthyl-2-furanne* (SM.); *butanone* (2,4-DNP: F. 113°, Rf 0,45, IR.); *éthanol* (SM.); *méthyl-2-butanal* (SM.) (2,4-DNP: F. 124–125°, Rf 0,57, IR.) (réf. synth. par réduction catalytique (Ni de RANEY) du méthyl-2-butène-2-al (aldéhyde tigliquiné, FLUKA)), le SM. montre d'une part un intense fragment 29 suggérant un aldéhyde; d'autre part le fragment 58 est caractéristique d'un aldéhyde  $\alpha$ -méthylé, SM.: 86 (8,1), 71 (3,5), 58 (61,7), 57 (91,4), 43 (13,6), 41 (79,8), 29 (100), 27 (31,9); *isopentanal* (SM.) (2,4-DNP: F. 121,5–122,5, Rf. 0,55, IR.) (réf. FLUKA); *butanedione-2,3* (SM.) (mono-2,4-DNP: Rf 0,12) (bis-2,4-DNP: Rf 0,00).

*Fraction A 3.* Ont été identifiés: *méthyl-2-butanal* (2,4-DNP: IR.); *butanedione-2,3* (2,4-DNP); *pentanone-3* (SM.) (2,4-DNP: F. 154,5–155,5°, Rf 0,64, IR.) (réf. FLUKA); *pentanone-2* (2,4-DNP: F. 136–137°, Rf 0,62, IR.) (réf. FLUKA); *pentanedione-2,3* (SM.) (bis-2,4-DNP: F. 270–272°, Rf. 0,02, IR.) (réf. FLUKA); *méthyl-2-butène-2-al* (2,4-DNP: F. 220–221°, Rf. 0,31, UV. (Chf),  $\lambda_{\max}$ : 377 nm,  $\log \epsilon$ : 4,45, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, calc. C 50,00, H 4,58%, tr. C 49,82, H 4,86%, IR. du 2,4-DNP (KBr): 3290 (*w*), 1618 (*s*), 1600 (*s*), 1513 (*m*), 1418 (*m*), 1330 (*s*), 1307 (*s*), 1272 (*m*), 1215 (*m*), 1130 (*m*), 1078 (*w*), 984 (*w*), 805 (*w*), 740 (*m*), 720 (*w*) (réf. FLUKA). Les UV. et IR. du dérivé sont caractéristiques de la structure d'un aldéhyde  $\alpha, \beta$  non saturé. D'une part, la bande à 805 cm<sup>-1</sup> indique la présence d'une double liaison trisubstituée, d'autre part on n'observe pas de bande vinylique. Tous ces faits confirment l'identité du produit.

*Fraction A 4.* Ont été identifiés:  $\alpha$ -*méthylbutanal* (2,4-DNP); *butanedione-2,3* (2,4-DNP), *pentanone-3* (2,4-DNP); *pentanedione-2,3* (2,4-DNP); *méthyl-2-butène-2-al* (2,4-DNP); *hexanal* (2,4-DNP: F. 106–108°, Rf 0,65, IR.) (réf. FLUKA); *hexanone-3* (2,4-DNP: F. 148–150°, Rf 0,72), (IR.) (réf. cétone préparée par oxydation de l'hexanol-3 selon SMITH [61]); *hexanedione-2,3* (SM.) (2,4-DNP: F. 247,5–249°) (réf. préparée par condensation de l'acétol avec le propanol selon DERMER [62a], Eb. 73–74°/100 Torr,  $d_4^{20} = 0,9386$ ,  $n_D^{20} = 1,4093$ ), SM.: 114 (2,6), 71 (29,1), 56 (18,6), 43 (100), 41 (23,8), 29 (12,5), 27 (16,8), l'odeur beurrée caractéristique de ce produit et les propriétés de sa 2,4-DNP suggèrent la structure d'une  $\alpha$ -dicétone, ce qui est confirmé par la fragmentation SM. typique en groupes acétyle (43) et butyryle (71); *Cyclopentanone* (2,4-DNP: F. 144,5–145,5°, Rf 0,53), IR. de la 2,4-DNP (KBr): 3350 (*m*), 3000 (*m*), 1650 (*m*), 1620 (*s*), 1595 (*s*), 1525 (*s*), 1504 (*s*), 1423 (*s*), 1360 (*m*), 1345 (*s*), 1306 (*s*), 1272 (*s*), 1237 (*m*), 1220 (*m*), 1207 (*m*), 1130 (*m*), 1065 (*s*), 1041 (*m*), 956 (*w*), 919 (*m*), 839 (*m*), 831 (*m*), 743 (*s*), 718 (*m*) cm<sup>-1</sup> (réf. FLUKA), 2,4-DNP: F. 145–146°; *pyrazine* (SM.); *pyridine* (SM.).

*Fraction A 5.* Cette fraction est composée de substances ayant des volatilités très étendues (voir Fig. 1). La séparation par CG avec un appareil dépourvu d'un gradient de température s'est révélée assez difficile. Les séparations ont été faites sur C 8 ( $t_c$ : 175°) et C 5 ( $t_c$ : 141°). Ces séparations étaient assez médiocres et les SM. des éluats montrent que dans la plupart des cas il s'agit encore de mélanges. Néanmoins, on a pu mettre en évidence la présence des substances suivantes: *furfuraldéhyde* (SM.); *méthyl-5-furfuraldéhyde* (SM.); *formiate de furfuryle* (SM.); *acétate de furfuryle* (SM.); *sulfure de furfuryl-méthyle* (SM.); (*furyl-2*)-1-*propanone* (SM.), *hexanedione-3,4* (SM.) (réf. synth. selon [62b]), SM.: 114 (12,3), 57 (100), 29 (68,6), 27 (14,6), *méthylpyrazine* (SM.); un mélange de *diméthylpyrazines* (SM.). Des détails sur l'identification de ces substances seront données plus loin.

**Fraction B.** – Cette fraction ne fut pas analysée en détail. Son examen par CG montre qu'elle est principalement constituée d'acide acétique, de pyridine et d'alcool furfurylique.

**Fraction C.** – a) *Fractionnements préliminaires (CC).* Après diverses autres tentatives, nous avons retenu comme méthode de préséparation la chromatographie sur colonne de K-B. Afin de minimiser le temps de séjour des produits dans la colonne, une première séparation d'une quantité totale de 29,02 g a été effectuée comme suit: le produit, réparti en quatre portions, est chro-

matographié parallèlement sur des colonnes (diamètre 3,6 cm) contenant chacune 250 g de support. Après élution simultanée et combinaison des fractions pareilles, on obtient la répartition suivante: fr. C 1 a (1,942 g, Chlm-Pe (1:3), 2000 ml), fr. C 1 b (1,151 g, 400 ml), fr. C 2 a (7,252 g, Chlm, 1000 ml), fr. C 2 b (5,042 g, 1000 ml), fr. C 2 c (1,749 g, 1000 ml), fr. C 3 a (0,586 g, Me-Chlm (1:99), 1000 ml), fr. C 3 b (0,586 g, 1000 ml), fr. C 4 (0,527 g, Me-Chlm (5:95), 1000 ml), fr. C 5 (3,519 g, Me-Chlm (1:9), 1000 ml), fr. C 6 ( $\sim$ 4 g, Me-Chlm (2:8), 3000 ml).

La sous-fraction 1 a (1,827 g) a été chromatographiée sur une colonne (diamètre 2,4 cm) contenant 75 g du même support. Fractions obtenues: fr. C 1 a-1 (160 mg, Chlm-Pe (1:4), 30 ml), fr. -2 (239 mg, 30 ml), fr. -3 (525 mg, 40 ml), fr. -4 (264 mg, 70 ml), fr. -5 (154 mg, Chlm-Pe (1:1), 60 ml), fr. -6 (62 mg, 35 ml), fr. -7 (33 mg, 50 ml), fr. -8 (43 mg, Chlm-Pe (3:1), 80 ml), fr. -9 (17 mg, 60 ml), fr. -10 (38 mg, Chlm, 100 ml), fr. -11 (30 mg, 100 ml), fr. -12 (27 mg, Me-Chlm (1:9), 100 ml), fr. -13 (132 mg, 100 ml).

Seuls les produits les moins polaires contenus dans les 3 premières sous-fractions de la séparation de C 1 a ont été analysés par CG; la fraction C 1 b n'a pas été examinée en détail, elle a surtout servi à des essais au cours desquels fut identifié le méthyl-5-furfuraldéhyde ( $t_r$ ).

b) *Séparation par CG et identification des constituants par SM. Fraction C 1 a-1*: Cette fraction est séparée sur C 5 ( $t_c$ : 200°), puis sur C 10 ( $t_c$ : 180°), les produits étant recueillis dans des ballons évacués, on a ensuite pu identifier par SM. (résultats confirmés par les temps de rétention): (furyl-2)-méthanethiol (SM.); méthyl-5-bifuryl-2,2'-méthane (SM.); *sulfure de furfuryl-méthyle* (SM., IR.) (réf. synth. par méthylation du (furyl-2)-méthanethiol [63a], voir aussi GIANTURCO et coll. [11]). La nature du produit est indiquée par son SM.: pics isotopiques du S dans l'ion moléculaire, et par le fragment principal ( $m/e$  81: furfuryle) (voir aussi [64]). SM.: 128 (44,4), 81 (100), 53 (37,6), 45 (9,8), 39 (3,0), 27 (11,6); IR. (liquide): 3100 ( $w$ ), 2920 ( $m$ ), 1720 ( $w$ ), 1670 ( $w$ ), 1595 ( $m$ ), 1502 ( $m$ ), 1433-1420-1407 ( $m$ ), 1247 ( $s$ ), 1147 ( $s$ ), 1072 ( $s$ ), 1008 ( $s$ ), 938 ( $s$ ), 884 ( $m$ ), 805 ( $s$ ), 730 ( $vs$ , large), 705 ( $m$ )  $cm^{-1}$ . *Bi-(furyl-2)-méthane* (SM., IR.). Le produit naturel déjà mentionné par REICHSTEIN et coll. [65] est identique à celui synthétisé selon BIRKOFER et coll. [66]. Une interprétation du SM. de cette substance est donnée par BIEMANN [67]. SM.: 148 (100), 147 (20,1), 120 (25,6), 119 (16,9), 94 (14,6), 91 (92,2), 81 (12,8), 65 (18,6), 53 (14,6), 39 (21,0). IR.: 3160 ( $w$ ), 2930 ( $w$ ), 1610 ( $s$ ), 1510 ( $s$ ), 1430 ( $m$ ), 1323 ( $m$ ), 1228 ( $m$ ), 1180 ( $m$ ), 1149 ( $s$ ), 1077 ( $s$ ), 1012 ( $s$ ), 994-937 ( $s$ ), 884 ( $s$ ), 802 ( $s$ ), 728 ( $vs$ , large)  $cm^{-1}$ . *Sulfure de méthyl-éthyle* (SM.) (réf. EASTMAN-KODAK). Bien que ce produit très volatil n'ait pas été isolé dans la fraction A, on le trouve en faible quantité dans cette fraction C, où il a été identifié grâce à son SM. caractéristique. SM.: 76 (67,5), 61 (100), 48 (54,5), 47 (36,4), 45 (22,0), 35 (18,6), 29 (14,3), 27 (23,6).

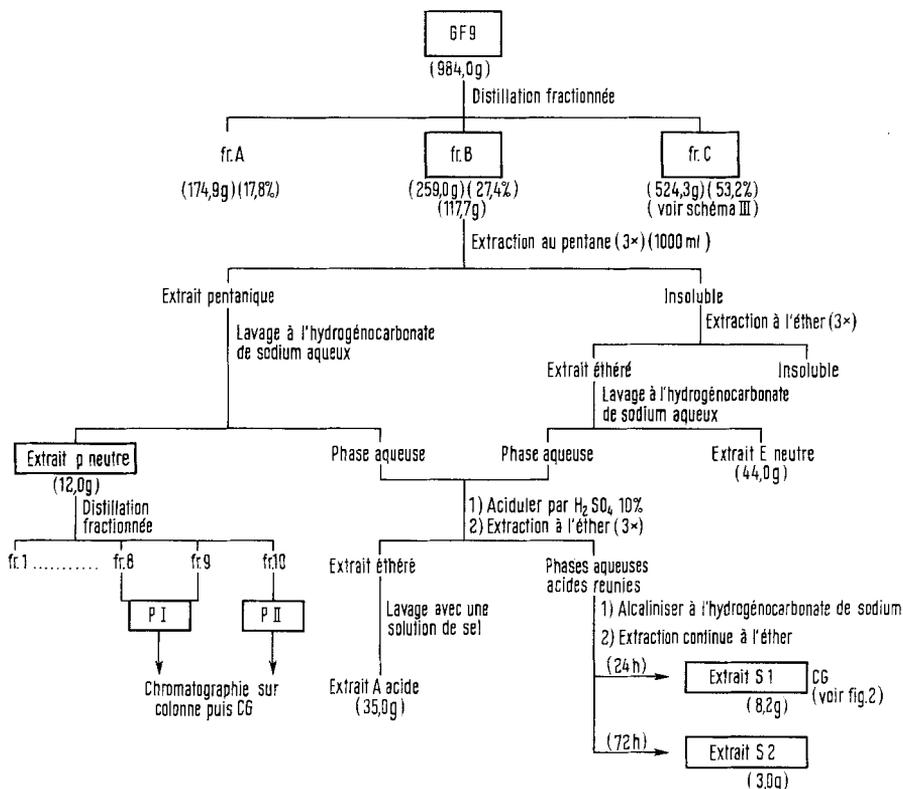
*Fraction C 1 a-2*: Les produits sont séparés par CG dans des conditions identiques à celles utilisées pour la fraction précédente. Ont été identifiés: acétate de furfuryle (SM.); *propionate de furfuryle* (SM., IR.) (réf. synth. selon [68a]), SM.: 154 (31,0), 98 (46,0), 81 (100), 80 (16,1), 57 (33,7), 53 (24,5), 52 (28,0), 39 (7,3), 29 (28,7), 27 (21,4), IR. (liquide): 3155-3125 ( $w$ ), 2985-2945 ( $m$ ), 1724 ( $s$ , large), 1502 ( $m$ ), 1461 ( $m$ ), 1371 ( $m$ ), 1340 ( $s$ ), 1267 ( $s$ ), 1225-1170 ( $s$ , large), 1078 ( $s$ ), 1008 ( $s$ ), 942 ( $m$ ), 918 ( $s$ ), 884 ( $m$ ), 810 ( $m$ ), 740 ( $s$ , large), 599 ( $m$ )  $cm^{-1}$ ; *o-crésol* (SM., IR.) (réf. FLUKA), SM.: 108 (100), 107 (79,3), 90 (22,0), 89 (8,4), 79 (25,1), 77 (23,1), 63 (4,2), 53 (9,3), 51 (10,1), 39 (11,7), IR. (liquide): 3420 ( $s$ , large), 3030 ( $m$ ), 2920 ( $m$ ), 1588 ( $s$ ), 1490 ( $s$ ), 1458 ( $s$ ), 1323 ( $m$ ), 1235 ( $s$ , large), 1200 ( $s$ ), 1165 ( $s$ ), 1103 ( $s$ ), 1038 ( $m$ ), 980 ( $m$ ), 925 ( $m$ ), 839 ( $s$ ), 743 ( $s$ , large), 707 ( $m$ )  $cm^{-1}$ ; *salicylate de méthyle* (SM., IR.) (réf. FLUKA), SM.: 152 (44,4), 121 (29), 120 (100), 92 (41,2), 65 (15,6), 53 (4,9), 39 (15,1), IR. (liquide): 3200 ( $s$ , large), 1680 ( $s$ , large), 1620 ( $s$ ), 1590 ( $s$ ), 1485-1445 ( $s$ ), 1320 ( $vs$ , large), 1220 ( $vs$ , large), 1160 ( $s$ ), 1135 ( $s$ ), 1090 ( $s$ ), 1034 ( $m$ ), 963 ( $m$ ), 848 ( $s$ ), 800 ( $m$ ), 757 ( $vs$ , large), 700 ( $vs$ , large)  $cm^{-1}$ ; *éther difurfurylique* (SM., IR.) (réf. synth. selon [66] [69]), SM.: 178 (6,7), 110 (3,8), 97 (8,7), 82 (46,8), 81 (100), 69 (3,8), 53 (19,7), 39 (8,2) (voir aussi [64]), IR. (liquide): 3145-3120 ( $w$ ), 2905-2855 ( $m$ ), 1600 ( $m$ ), 1498 ( $m$ ), 1438 ( $m$ ), 1348 ( $s$ ), 1265 ( $m$ ), 1220 ( $s$ ), 1143 ( $s$ ), 1055 ( $s$ , large), 1011-992 ( $s$ ), 917 ( $s$ ), 882 ( $s$ ), 811 ( $s$ ), 735 ( $s$ , large), 597 ( $s$ )  $cm^{-1}$ .

*Fraction C 1 a-3*: Cette fraction, analysée comme les précédentes par CG sur C 5 et C 10, est en majeure partie constituée par l'acétate furfurylique. Elle contient aussi une quantité appréciable de méthoxy-2-phénol (IR.).

*Fraction C 1 b*: Cette fraction n'a pas été examinée en détail; seul le produit principal, le méthyl-5-furfuraldéhyde, a été identifié après nouvelle chromatographie sur K-B et examen CG.

## 2. Extrait GF 9

Schéma II. Séparations préliminaires de l'extrait GF 9.



*Distillation fractionnée de l'extrait GF 9.* L'extrait GF 9 contenait beaucoup moins d'eau que GF 8 ce qui a rendu la séparation en fractions A, B et C beaucoup plus nette. Seules les fractions B et C qui représentent respectivement 27,4% et 53,2% de l'extrait GF 9 ont été soumises à un fractionnement ultérieur approfondi et analysées en détail.

**Fraction A.** – 76,37 g de la fraction A sont extraits 3 fois à l'aide de 150 ml d'éther. On sépare ainsi 14,8 g d'eau. Les extraits étherés sont séchés sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et concentrés. Le résidu est fractionné dans un appareil à distillation avec colonne à bande tournante. Une importante fraction intermédiaire (environ 12 g) est essentiellement constituée par de l'acide acétique ( $t_f$ , IR.,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; Calc. C 40,00 H 6,71%, tr. C 39,84 H 6,62%).

**Fraction B.** – Toutes les opérations d'extraction indiquées dans le schéma II ont été effectuées à une température moyenne de  $0^\circ$  à  $+2^\circ$ .

Analyses centés.: Extrait P tr. C 64,3 H 7,06 N 11,34 S 0,14%, Extrait E tr. C 65,45 H 7,41 N 11,60 S 0,75%.

Des examens organoleptiques ont permis de sélectionner l'extrait P, mais les extraits S 1 et S 2 ont également été analysés.

1) *Extrait P (neutre).* 8,3 g d'extrait sont divisés en 10 fractions par distillation fractionnée sous un vide variant de 6 à 1 Torr: fr. 1 à 7, Eb.  $21-29^\circ/6$  à 3 Torr, au total 6479 mg; fr. 8, Eb.  $30^\circ/2$  Torr, 348 mg; fr. 9, Eb.  $30^\circ/1$  Torr, 586 mg; analyse centés. tr. N 4,54 S 2,45%; fr. 10 = résidu, 333 mg; analyse centés.: tr. N 1,60 S 2,53%. On observe donc un fort enrichissement en soufre et un appauvrissement en azote par rapport à l'extrait P de départ. Suivant les CG toutes

ces fractions sont relativement complexes. Sur la base d'examens organoleptiques, seules les fractions 8 et 9 réunies (fraction P I) et la fraction 10 (fraction P II) ont été sélectionnées pour une analyse plus complète.

a) *Fractionnement par CC.* 800 mg de la fraction P I sont séparés sur une colonne de 40 g d'acide silicique (MALLINCKRODT, 100 mesh, ramené à 13% H<sub>2</sub>O); éluants: mélanges He-Etr (50–100%), Etr. mélange Etr-Chf (10 à 100%, mélanges Chf-Me (3–50%). On sépare en 10 fractions dont 5 sont sélectionnées pour une analyse ultérieure: fr. PI-2, 49 mg (éluant Etr); fr. PI-4, 63 mg (éluant Etr-Chf, 4:1); fr. PI-6, 272 mg (éluant Chf); fr. PI-7, 35 mg (éluant: Chf-Me, 100:3); PI-8, 147 mg (éluant Chf-Me, 100:5).

300 mg de la fr. PII sont chromatographiés de manière analogue: fr. PII-1, 9 mg, (He-Chf, 3:1); fr. PII-2, 59 mg, (He-Chf, 3:7), fr. PII-3, 18 mg (Chf); fr. PII-4, 53 mg (Chf-Me, 50:1); fr. PII-5, 60 mg (Chf-Me, 10:1); fr PII-6, 5 mg (Chf-Me, 4:1).

b) *Séparations par CG.* – *Fraction PI-2:* Après séparation sur C 7 ( $t_c$ : 156°) et C 42 ( $t_c$ : 158°) les produits suivants ont été isolés et identifiés: sulfure de furfuryle-méthyle (SM., IR.); *benzo furanne* (SM., IR., UV.) (réf. FLUKA), SM.: 118 (100), 90 (33,0), 89 (30,8), 63 (16,1), 59 (5,3), 51 (3,1), 45 (4,8), 39 (6,6), IR. (liquide): 3040 (m), 1535 (m), 1453 (m), 1263 (m), 1250 (m), 1174 (m), 1155 (m), 1125 (m), 1102 (m), 1028 (m), 897 (m), 858 (m), 746 (vs) cm<sup>-1</sup>, UV. (cyclohexane), nat.:  $\lambda_{max}$  210,0 et 245,5 nm; synth.:  $\lambda_{max}$  210,0 et 245,0 nm.

*Fractions PI-4 et PII-2.* Fractions semblables, séparées sur C 7 ( $t_c$ : 155°). Produits identifiés: *formiate de furfuryle* (SM., IR.) (réf. synth. selon [68a], SM.: 126 (40,0), 98 (7,5), 81 (100,0), 80 (26,9), 53 (40,7), 52 (22,8), 39 (15,9), 29 (12,5), 27 (19,1), IR. (liquide): 3450 (w), 3140 (w), 2950 (m), 2280 (w), 2110 (w), 1725 (s), 1630 (w), 1575 (w), 1503 (m), 1449 (m), 1363 (m), 1285 (m), 1228 (s), 1150 (vs), 1079 (m), 1015 (s), 978 (w), 923 (s), 883 (m), 817 (m), 745 (vs, large) cm<sup>-1</sup>; *acétate de furfuryle* (SM., IR.) (réf. synth. selon [68a], SM.: 140 (44,3), 98 (70,8), 97 (13,5), 81 (100,0), 80 (20,8), 53 (35,4), 52 (40,6), 43 (65,2), 39 (13,3), 27 (18,3), IR. (liquide): 3160 (m), 2980 (m), 1758 (s), 1610 (w), 1505 (m), 1440 (m), 1376 (m), 1360 (m), 1234 (vs, large), 1203 (m), 1081 (m), 1015 (s), 986 (m), 961 (m), 917 (m), 884 (m), 817 (m), 745 (vs, large) cm<sup>-1</sup>.

*Fractions PI-6, 7, 8.* Ces fractions sont réunies et séparées sur C 7 ( $t_c$ : 155°), puis sur C 42 ( $t_c$ : 158°). Produits identifiés: *furfuraldéhyde* (IR.) (réf. FLUKA) (déjà identifié par SM. et 2,4-DNP dans GF 8). SM.: 96 (100,0), 95 (91,0), 67 (4,4), 51 (1,3), 42 (3,3), 39 (54,8), 38 (13,9), 29 (14,4), IR. (liquide): 3150 (m), 2830 (m), 1780 (m), 1680 (s), 1575 (m), 1470 (s), 1394 (m), 1365 (m), 1279 (s), 1157 (m), 1082 (m), 1020 (s), 928 (m), 883 (m), 760 (vs, large) cm<sup>-1</sup>; *acétyl-2-furanne* (SM., IR.) (réf. synth. selon ΜΝΔΖΗΟΙΑΝ [71] F. 33°). SM.: 110 (40,2), 95 (100,0), 67 (4,2), 43 (16,8), 39 (20,8), 29 (2,3), IR. (liquide): 3350 (w), 3150 (m), 1660 (vs), 1560 (s), 1475 (s), 1275 (s), 1160 (s), 1095 (s), 1020 (s), 755 (vs) cm<sup>-1</sup>. *méthyl-5-furfuraldéhyde* (SM., IR.) (réf. synth. selon [72] ou [117], Eb. 65°/11 Torr). SM.: 110 (100,0), 109 (85,9), 53 (45,7), 43 (11,7), 39 (10,1), 27 (21,9). IR. (liquide): 3320 (w), 3100 (m), 2800 (m), 2720 (w), 1780 (w), 1670 (s), 1580 (m), 1510 (s), 1440 (m), 1389 (m), 1370 (m), 1353 (m), 1279 (m), 1233 (m), 1200 (m), 1018 (m), 1005 (m), 964 (m), 942 (m), 799 (vs), 758 (vs, large) cm<sup>-1</sup>; méthyl-2-éthyl-5-pyrazine (SM., IR.); un mélange de diméthyl-pyrazines (IR.).

*Fraction PII-1:* essentiellement du bi-(furyl-2)-méthane (SM.).

*Fraction PII-5.* Après séparation sur C 7 ( $t_c$ : 153,8°) et C 42 ( $t_c$ : 158°) on a identifié la méthyl-2-éthyl-5-pyrazine (SM.), et isolé un mélange de méthyl-éthyl-pyrazines isomères (SM.).

2) *Analyse de l'extrait S 1.* Cet extrait est d'abord divisé en 3 régions par chromatographie sur C 45 ( $t_c$ : 187°).

*Région 1:* Séparation sur C 48 (170°) puis sur C 41 ( $t_c$ : 170°). Produits identifiés: *butanol-2-one-3* (analyse CH, SM., IR.) (réf. FLUKA); analyse centés.: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> calc. C 54,60 H 9,10%, tr. C 54,83 H 9,73%, SM.: 88 (8,4), 73 (1,4), 45 (100), 43 (68,8), 42 (4,6), 29 (6,0), 27 (10,5), IR. (liquide): 3415 (s), 2900 (m), 1725 (vs), 1360 (s), 1260 (s), 1120 (vs), 1045 (m) cm<sup>-1</sup>; *propanol-1-one-2* (SM., IR.). SM.: 74 (7,4), 45 (3,4), 43 (100,0), 42 (4,6), 31 (15,9), 29 (9,2), IR. (liquide): 3370 (s), 2900 (m), 1730 (s), 1418 (m), 1360 (m), 1285 (m), 1230 (m), 1188 (m), 1076 (s), 973 (m), 868 (m), 810 (m) cm<sup>-1</sup>. Le produit de référence a été préparé par hydratation de l'alcool propargylique selon REPPE [73] (Eb. 75–80°/18 Torr,  $n_D^{20} = 1,4235$ ,  $d_4^{20} = 1,0872$ ). La propanol-1-one-2 est un produit majeur du GF 9, dont elle constitue environ 1%.

*Région 2:* Après séparation sur C 42 ( $t_c$ : 160°), on isole et identifie la pyridine (IR.) et un produit hydroxycarbonylé différent de l'acétoïne: d'une part l'IR. indique la présence probable d'un groupe hydroxyle primaire et d'autre part le SM. permet de conclure à un poids moléculaire de 88, le fragment *m/e* 43 étant très faible. Des deux structures possibles HOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH (A) et CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>OH (B), la seconde correspond au produit obtenu, également identifié grâce aux caractéristiques suivantes:

nat.	$d_4^{22} = 1,023$ ,	$n_D^{22} = 1,4238$ ,	2,4-DNP F. 152-155°;
(A)	$d_4^{22} = 1,090$ ,	$n_D^{22} = 1,4410$ ,	2,4-DNP F. 116-117°;
(B)	$d_4^{22} = 1,020$ ,	$n_D^{22} = 1,4250$ ,	2,4-DNP F. 150-151°.

Il s'agit donc bien de la *butanol-1-one-2* (SM., IR., 2,4-DNP), SM.: 88 (4,8), 57 (81,1), 56 (4,3), 43 (2,9), 31 (33,8), 29 (100), 27 (22,4), IR. (liquide): 3380 (*vs*), ~2900 (*s*), 1720 (*vs*), 1410 (*vs*), 1085 (*vs*), 1025 (*s*), 975 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

Le produit (B) de référence a été préparé selon SCHMIDT et coll. [74]; on a obtenu un mélange constitué par 85% du produit recherché et par 15% de son isomère, le butanol-2-one-3 qui ont été séparés par CG préparative.

*Région 3:* Principalement constituée par la méthylpyrazine (IR.) et par un mélange de diméthylpyrazines (SM.).

3) *Extrait S 2.* C'est une huile visqueuse qui a cristallisé partiellement dans l'espace d'un mois. La partie liquide est identique à l'acétol ( $n_D^{21} = 1,4218$ ). La partie cristalline, recristallisée dans l'acétone, a fourni une poudre blanche (F. 128-135°) qui s'est transformée de nouveau en se liquéfiant partiellement. IR. des cristaux (KBr): 3300 (*s*), 2950 (*m*), 1723 (*w*), 1382 (*m*), 1298 (*m*), 1200 (*vs*), 1080 (*vs*), 932 (*m*), 915 (*s*), 863 (*vs*), 806 (*vs*) cm<sup>-1</sup>. Il pourrait s'agir d'un mélange de polymères d'acétol [75]; ce produit n'a pas été examiné.

**Fraction C** (248,5 g). - a) *Fractionnement préliminaire par CC* (v. Schéma III). Nous avons utilisé la technique des chromatographies en parallèle en traitant des prises d'environ 10 g sur 24 colonnes contenant chacune 250 g de K-B. Ce procédé présente l'avantage, comme nous l'avons mentionné plus haut, de limiter la durée du contact des produits avec le support, l'opération étant effectuée en quelques heures: fr. CI (40,6 g, Chlm-Pe (1:3), 4,5 l), fr. CII (118,7 g, Chlm, 4,5 l), fr. CIII (18,2 g, Me-Chlm (1:99), 3,1 l), fr. CIV (7,0 g, Me-Chlm (5:95), 1,5 l), fr. CV (66,4 g, Me-Chlm (1:9), 3 l), fr. CVI (20,8 g, Me-Chlm (2:8), 1,5 l), fr. CVII (3,4 g, Me-Chlm (1:1), 1,5 l).

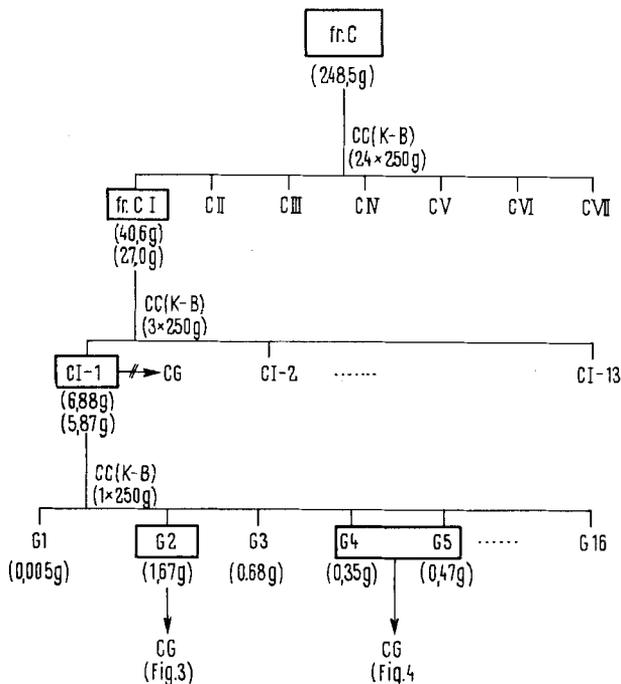
27,0 g de la fraction CI sont rechromatographiés en 3 portions égales sur colonnes contenant chacune 250 g du même support, mais avec une augmentation moins rapide de la polarité de l'éluant (Pe-Chlm-Me): fr. CI-1 (0,65 g), fr. -2 (6,23 g), fr. -3 (3,78 g), fr. -4 (3,36 g), fr. -5 (2,62 g), fr. -6 (1,67 g), fr. -7 (1,31 g), fr. -8 (3,43 g), fr. -9 (1,68 g), fr. -10 (1,75 g), fr. -11 (0,75 g), fr. -12 (0,46 g), fr. -13 (0,59 g), fr. -14 (1,35 g).

Comme au cours de l'analyse de l'extrait GF 8, seules les fractions peu polaires renfermant les notes intéressantes ont été soumises à une analyse approfondie. Ces produits, principalement rassemblés dans la sous-fraction CI-1, constituaient un mélange encore tellement complexe qu'il était difficile de les séparer par CG. C'est pourquoi 5,87 g de cette sous-fraction furent soumis à une troisième chromatographie sur colonne K-B (250 g): fr. G1 (0,005 mg, Chlm-Pe (5:95), 250 ml), fr. G2 (1,67 g, 130 ml), fr. G3 (0,68 g, 55 ml), fr. G4 (0,35 g, 60 ml), fr. G5 (0,47 g, 100 ml), fr. G6 (0,48 g, Chlm-Pe (1:9), 125 ml), fr. G7 (0,32 g, 125 ml), fr. G8 (0,23 g, 220 ml), fr. G9 (0,14 g, 240 ml), fr. G10 (0,13 g, Chlm-Pe (2:8), 240 ml), fr. G11 (0,14 g, Chlm-Pe (3:7), 240 ml), fr. G12 (0,21 g, Chlm-Pe (1:1), 240 ml), fr. G13 (0,23 g, Chlm, 240 ml), fr. G14 (0,17 g, Me-Chlm (2:98), 230 ml), fr. G15 (0,13 g, Me-Chlm (1:9), 250 ml), fr. G16 (0,24 g, 240 ml).

b) *Séparations par CG.* - *Fraction G2.* Cette fraction a d'abord été divisée en 7 régions par CG sur C 108 selon la courbe de la fig. 2.

Les régions 1 et 3 ont ensuite été fractionnées sur colonne apolaire (C 103,  $t_c$ : 190° et 210°,  $d_{He}$ : 65 ml/min), tandis que les autres régions étaient séparées sur colonne polaire (C 104,  $t_c$ : 190°,  $d_{He}$ : 60 ml/min, et C 10,  $t_c$ : 100°,  $t_f$ : 210°,  $\Delta$  4,6°/min,  $d_{He}$  36 ml/min). Puisque l'abondance relative des 7 sous-fractions est très variable, leur séparation a varié de l'une à l'autre et a nécessité soit l'utilisation de colonnes semi-préparatives (C 103, C 104), soit l'injection directe sur colonne analytique (C 10 par exemple). De même la température de départ a varié au cours des séparations: on l'a adaptée à la volatilité des produits afin de rester dans les conditions les meilleures. Une

## Schéma III. Séparations chromatographiques de la fraction C de l'extrait GF9.



troisième séparation a été effectuée sur colonne polaire (C 104,  $t_c$ : 190°,  $d_{He}$ : 60 ml/min. et C 10,  $t_c$ : 110°,  $d_{He}$  35 ml/min.) ou sur colonne apolaire (C 103,  $t_c$ : 200°,  $d_{He}$ : 60 ml/min, C 122,  $t_d$ : 150°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$  6,4°/min,  $d_{He}$ : 35 ml/min, et C 124,  $t_d$ : 150°–175°,  $t_f$ : 200–250°,  $\Delta$  6,4°/min,  $d_{He}$ : 40 ml/min). Une quatrième séparation, réalisée par passage sur C 11, C 109, C 121 ou C 122 a été suivie dans certains cas d'un ultime CG sur C 109. Les produits suivants ont été isolés et identifiés:

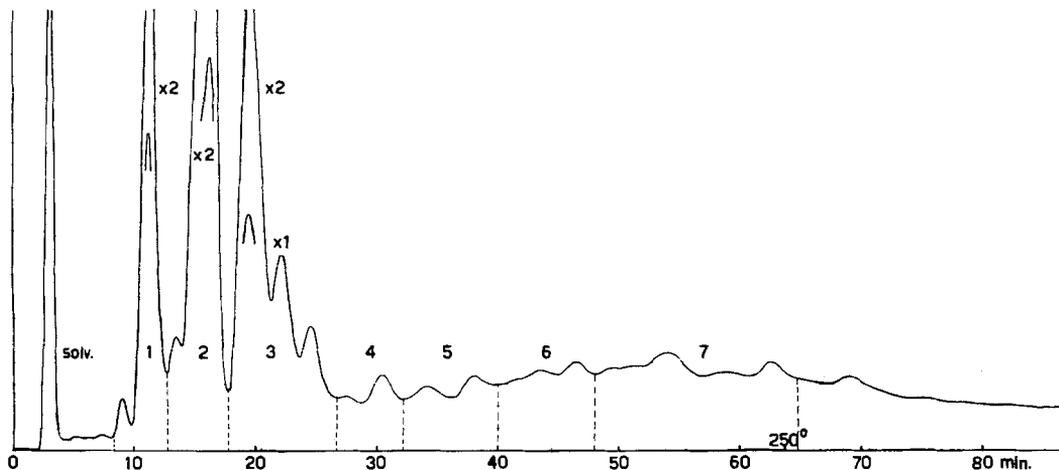


Fig. 2. CG de la fr. G2 (GF9).

C 108,  $t_d$ : 160°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 2,3°/min,  $d_{He}$ : 60 ml/min

*Région 1:* Bi-(furyl-2)-méthane (SM., IR.) (produit principal), accompagné de sulfure de furfuryl-méthyle (SM.).

*Région 2:* Diméthyl-2,6-phénol et (*méthyl-5-furyl-2*)-(furyl-2)-méthane (SM., IR.) (produit principal) (réf. synth. 1, chap. D; commentaires sur l'identification voir [64]). *Furfuryl-1-pyrrole* (SM., IR.) (produit principal) (réf. synth. selon REICHSTEIN [76]). Le poids moléculaire impair suggère qu'il s'agit d'une structure azotée associée à un groupe furfuryle. Le furfuryl-1-pyrrole qui correspond à cette fragmentation avait été identifié antérieurement par REICHSTEIN [70]. SM.: 147 (42,4), 117 (1,2), 81 (100), 58,5 (2,0), 53 (22,2), 39 (5,0), 27 (9,4). IR.: publié récemment par GIANTURCO et coll. [11].

*Région 3:* Phényl-3-furanne (SM., IR., UV.) (produit principal) (réf. synth. selon WYNBERG [77]). L'IR. du produit provient de son isolement dans la fraction C 1 D de l'extrait GF 10. Pour des commentaires sur l'identification voir [64]. SM.: 144 (100), 115 (79,0), 89 (8,5), 72 (4,9), 63 (8,8), 57,5 (1,8), 51 (3,5), 39 (5,3). IR. (Chf): 3080–3050 (*m*), 1613 (*m*), 1512 (*m*), 1450 (*m*), 1365 (*m*), 1163 (*s*), 1073 (*m*), 1055 (*s*), 1027 (*m*), 1015 (*s*), 921 (*m*),  $\text{cm}^{-1}$ . UV. (cyclohexane) nat.:  $\lambda_{\text{max}} = 211$  et 250 nm (réf. synth. selon [78]). *Bi-(méthyl-5-furyl-2)-méthane* (SM., IR.) (réf. synth. selon [78]). Commentaires sur la structure, voir [64]. SM.: 176 (100), 175 (26,9), 161 (32), 133 (20,8), 119 (10,3), 105 (28,1) 95 (19,9), 91 (9,1), 79 (6,6), 65 (3,6), 51 (8,8), 43 (92,5), 27 (8,8). IR. (liquide): 3105 (*m*), 2950–2925 (*m*), 1617 (*m*), 1583 (*s*), 1449 (*m*), 1422 (*m*), 1380 (*m*), 1354 (*w*), 1304 (*w*), 1213 (*s*), 1176 (*m*), 1147 (*w*), 1016 (*s*), 996 (*s*), 968–960 (*s*), 947 (*s*), 777 (*s*, large), 758 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ . (*Méthyl-5-furfuryl-1-pyrrole* (SM.) (réf. synth. 2, chap. D). L'odeur et le  $t_r$  de ce produit font supposer qu'il s'agit d'un homologue du furfuryl-1-pyrrole, fait confirmé par SM.: le groupe méthyle placé en position 5 du furanne est indiquée par le fragment 43 ( $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ). SM.: 161 (26,4), 95 (100), 94 (6,7), 80 (1,1), 67 (3,4), 53 (3,4), 51 (2,8), 43 (7,3), 41 (4,5), 39 (3,4). *Naphtalène* (SM., UV. [79]) (réf. FLUKA). A également été isolé un produit de formule  $\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}$  dont la structure n'a pas encore été élucidée.

*Région 4:* Méthyl-2-naphtalène (SM.).

Il n'a pas été possible d'identifier des produits dans les régions 5 à 7, les mélanges étant trop complexes, et les quantités disponibles, extrêmement faibles.

*Fraction (G4 + G5).* Cette fraction est d'abord séparée sur C 108 avec deux périodes isothermiques respectivement à 160° et 200° au début et au milieu du chromatogramme selon la courbe de la fig. 3.

Les fractions sont recueillies par coupures alternantes (voir par exemple Kováts et coll. [53]), ce qui réduit le nombre de pièges nécessaires. Les injections suivantes sont effectuées dans des conditions analogues à celles décrites pour la fr. G2, soit successivement sur: C 103 ( $t_c$ : 200°, 210° ou 250°) et C 11 ( $t_c$ : 225°), C 10 ( $t_c$ : 130°, 160°, 175° ou programmée:  $t_i$  120°,  $t_f$ : 195°), C 11 ( $t$ : 130°, 150°, 160° ou 190°) et, pour une partie des produits seulement, sur C 109 ( $t_i$ : 150°,  $t_f$ : 210°). – Produits identifiés dans les divers pièges:

*Piège 1* (régions 1A, 1B et 1C): propionate de furfuryle (SM.) (1B: produit principal); *propionénone* (SM.) (1C) (réf. FLUKA), SM.: 134 (12,6), 105 (100), 77 (43,7), 51 (13,8), 50 (3,9), 39 (1,2); *acétate de thényle* (SM.) (1C) (réf. synth. selon EMERSON et coll. [80]), isolé en faible quantité et relativement impur, l'ion moléculaire du SM. révèle la présence de soufre et le spectre présente une forte analogie avec celui de l'acétate de furfuryle, compte tenu d'une différence de masse de 16 (S au lieu de O), SM.: 156 (40), 114 (91,2), 97 (95,4), 96 (100), 85 (20,2), 81 (3,6), 70 (10,2), 53 (12,1), 45 (33,6), 43 (48,2), 39 (13,9).

*Piège 2* (régions 2A et 2B): acétate de furfuryle (SM.) (2A: produit principal), *o*-crésol (SM., IR.) (2B) et *linalol* (SM., IR.) (2B), (réf. FLUKA). Ce dernier est un constituant majeur de la sous-fraction G4 + G5. Son odeur particulière d'alcool monoterpénique et ses caractéristiques ont permis une identification aisée. SM.: 154 (0,5), 138 (1,9), 136 (9,4), 121 (20,7), 107 (5,7), 93 (73,6), 80 (26,4), 71 (100), 69 (49,0), 55 (51,4), 43 (53,3), 41 (66,0). IR. (liquide): 3420 (*s*, large), 2965–2920 (*s*), 1838 (*w*), 1637 (*m*), 1448 (*s*), 1408 (*m*), 1372 (*s*), 1108 (*s*), 990 (*s*), 915 (*s*), 830 (*m*), 682 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Piège 3* (régions 3A et 3B): éther difurfurylique (SM.) (3A) (produit principal).

*Piège 4* (régions 4A et 4B): diméthyl-2,6-phénol (SM.) (4A).

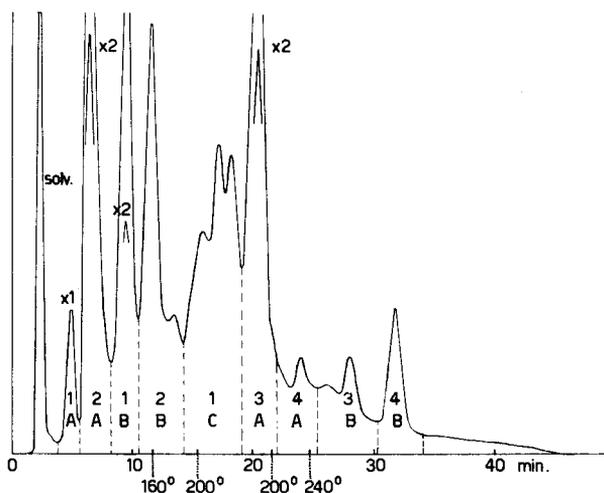
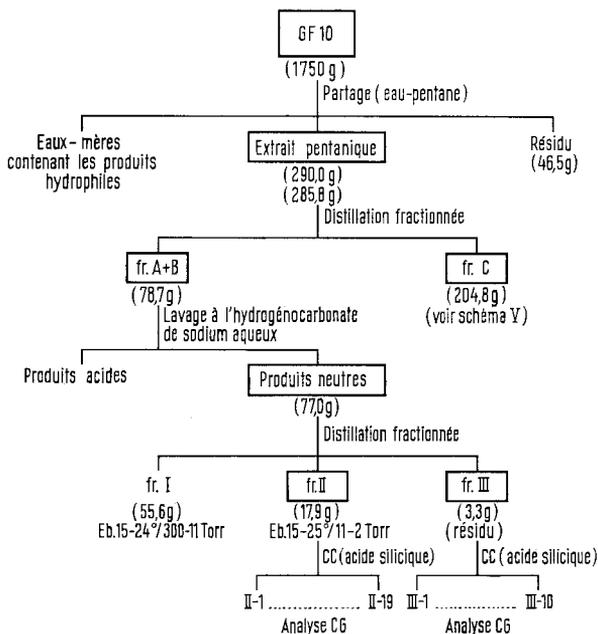


Fig. 3. CG de la fr. (G4+G5) (GF9).

C 108,  $t_d$ : 160°,  $t_f$ : 240°,  $\Delta$ : 18°/min (avec 2 périodes isothermiques),  $d_{He}$ : 52 ml/min

### 3. Extrait GF 10

Schéma IV. Séparations préliminaires de l'extrait GF 10.



a) *Fractionnement préliminaire de l'extrait.* Un premier essai portant sur 101,5 g de GF 10 a permis de préciser la voie à adopter pour enrichir certaines notes intéressantes qui n'avaient pu être analysées dans l'extrait GF 9. Nous avons finalement choisi le partage entre pentane et eau : 1750 g de GF 10 sont introduits sous azote dans un ballon tricol de 20 l contenant 6,8 l d'eau et 4 l de pentane. L'appareil est équipé d'un agitateur efficace et d'un tube à robinet permettant le

transvasement aisé dans un second ballon équipé de façon analogue et relié lui-même à un troisième récipient. Tous les ballons sont refroidis dans un bain de glace. Après une agitation vigoureuse durant 10 min. sous azote, on observe qu'une petite quantité de produit (46,5 g) reste insoluble et forme une couche visqueuse sur la paroi du ballon. Ce résidu, qui est soluble dans le chloroforme, n'a pas été examiné. Par pression d'azote, la couche aqueuse est transférée dans le deuxième ballon contenant lui aussi 4 l de pentane, puis après équilibration transvasée de même dans le troisième ballon, en suivant la même séquence. Chaque couche de pentane est ensuite lavée deux fois avec 1 l d'eau et les couches aqueuses réunies sont retraitées avec trois fois 4 l de pentane frais, qui est finalement relavé lui-même avec deux fois 1 l d'eau. Les deux portions de 12 l de pentane sont ensuite concentrées séparément au bain-marie avec une colonne avec tête à reflux réglable, jusqu'à un volume total d'environ 500 ml. Pour ménager les produits, on poursuit l'élimination du solvant sous vide partiel dans un évapourer rotatif. On obtient ainsi 290 g d'extrait pentanique dont 285,8 g, soumis à une distillation fractionnée, fournissent les produits volatils (fraction A + B) (78,7 g) et un résidu (fraction C) (204,8 g). Les produits dissous dans la couche aqueuse n'ont pas été examinés.

**Fraction A + B.** – 78,7 g de cette fraction sont d'abord débarrassés des produits acides par extraction à l'aide d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium aqueux. La fraction acide présentant peu d'intérêt n'a pas été analysée. La fraction neutre (77,0 g) est fractionnée par distillation à basse température (15–25°, température du réfrigérant: –10°), sous un vide progressif allant de 300 à 2 Torr. Trois fractions obtenues, voir schéma IV.

La fraction I n'a pas été analysée; en effet, des études effectuées par CG montrent que sa composition est semblable à celle des fractions volatiles analysées antérieurement.

Les fractions II et III ont été séparées par chromatographie sur colonne d'acide silicique (MALLINCKRODT, 100 mesh, ajusté à 15% d'eau):

*Fraction II* (17,9 g), sur 300 g de SiO<sub>2</sub> (solvant: Chf avec gradient de Me): fr. II-1 (0,463 g, Chf, 30 ml), fr. II-2 (0,032 g, Chf, 50 ml), fr. II-3 (0,098 g, Me: 0,5%, 70 ml), fr. II-4 (0,085 g, Me: 1%, 15 ml), fr. II-5 (1,287 g, Me: 2%, 70 ml), fr. II-6 (1,749 g, Me: 3%, 30 ml), fr. II-7 (0,650 g, Me: 4%, 20 ml), fr. II-8 (3,380 g, Me: 5%, 100 ml), fr. II-9 (2,930 g, Me: 6%, 300 ml), fr. II-10 (1,200 g, Me: 8%, 300 ml), fr. II-11, (0,313 g, Me: 10%, 200 ml), fr. II-12 (0,128 g, Me: 15%, 10 ml), fr. II-13 (0,713 g, Me: 15%, 15 ml), fr. II-14 (2,146 g, Me: 15%, 30 ml), fr. II-15 (2,877 g, Me: 15%, 25 ml), fr. II-16 (~0,010 g, Me: 15%, 30 ml), fr. II-17 (~0,010 g, Me: 15%, 40 ml), fr. II-18 (1,493 g, Me: 15%, 20 ml), fr. II-19 (~0,010 g, Me: 15%, 200 ml).

*Fraction III* (3,3 g), sur 70 g de SiO<sub>2</sub> (solvant: Chf avec gradient de Me): fr. III-1 (0,165 g, Chf, 40 ml), fr. III-2 (0,448 g, Me: 0,5%, 20 ml), fr. III-3 (0,135 g, Me: 1%, 35 ml), fr. III-4 (0,235 g, Me: 2%, 30 ml), fr. III-5 (0,441 g, Me: 3%, 100 ml), fr. III-6 (0,052 g, Me: 5%, 40 ml), fr. III-7 (0,765 g, Me: 7,5%, 30 ml), fr. III-8 (0,378 g, Me: 10%, 20 ml), fr. III-9 (~0,010 g, Me: 10%, 30 ml), fr. III-10 (~0,010 g, Me: 15%, 60 ml).

b) *Séparations par CG.* Certaines sous-fractions des chromatographies II et III présentant des courbes CG similaires, ont été réunies. Cette similitude existe surtout pour les derniers éluats (produits polaires), les fractions de tête étant, elles, nettement différenciées.

*Fraction II-1.* Cette fraction est d'abord divisée en 5 régions par passage sur C 47 ( $t_c$ : 174°), puis chacune d'entre elles est analysée sur C 52 ( $t_c$ : 141°). Produits identifiés:

*Région 1: Myrcène* (SM., IR.) (réf. THE GLIDDEN COMP.). L'odeur du produit est caractéristique d'un hydrocarbure monoterpénique. La structure du produit a été déduite d'une part de l'IR. (bandes à 887, 998 et 1805 cm<sup>-1</sup> (harmonique), caractéristiques de >C = CH<sub>2</sub>, et une autre bande à 1600 cm<sup>-1</sup>; caractéristique de –HC=CH– conjugué) et d'autre part de la fragmentation SM.: 136 (4,7), 121 (6,0), 107 (3,1), 93 (100), 91 (11,1), 79 (13,4), 77 (10,7), 69 (82,3), 53 (10,4), 41 (98,5), 27 (14,9), IR. (liquide): 3120 (*m*), 2960 (*s*), 1805 (*m*, large), 1640 (*w*), 1600 (*s*), 1442 (*m*), 1377 (*m*), 1106 (*m*), 998 (*s*), 887 (*s*, large), 826–817 (*m*), cm<sup>-1</sup>. *Pentyl-2-furanne* (SM., IR.) réf. synth. 3, chap. D). L'IR. de ce produit présente les bandes caractéristiques d'un mono alcoyl-2-furanne [81]. La structure est confirmée par la fragmentation SM., notamment par la séquence *m/e*: 138, 123, 109, 95, 81 (furfuryle). Cette région renferme également un mélange de méthyl-2-éthyl-4-thiophène et de triméthyl-1, 2, 4-benzène, identifiés et caractérisés ultérieurement (fr. I-2).

*Région 2: p-Menthadiène-1,8* (SM., IR.) (produit principal) (réf.: FIRMENICH & CIE). Dans ce cas également, l'odeur caractéristique d'un hydrocarbure monoterpénique, ainsi que l'IR. et le

SM., ont permis l'identification. L'activité optique n'a pu être examinée en raison du manque de substance. SM.: 136 (17,5), 121 (15,8), 107 (13,3), 93 (50,2), 79 (19,0), 68 (100), 67 (40,9), 53 (15,2), 41 (15,0), 27 (8,4). IR. (liquide): 3110 (*m*), 2940 (*s*), 1785 (*m*), 1647 (*m*), 1450–1435 (*s*), 1375 (*m*), 1153–1145 (*m*), 954 (*w*), 912 (*m*), 833 (*s*), 795 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . *p*-Cymène (SM.), identifié par son odeur et par les fragments SM. 134, 119 et 77. SM.: 134 (24,9), 119 (100), 117 (7,3), 115 (3,8), 103 (2,5), 91 (15,1), 77 (4,4), 65 (3,9), 51 (2,3), 41 (4,6), 39 (4,1), 27 (1,7). Dans cette région on a découvert le *p*-dichlorobenzène (SM., F. 50,5–52°), produit étranger à l'arôme de café (traitement de la plante par insecticide?). DAY et coll. [82] ont récemment identifié ce produit dans le lait, sans pouvoir en expliquer l'origine.

**Région 3:** *p*-Isopropényltoène (SM., IR.) (réf. synth. selon EISENLOHR et coll. [83], Eb. 65–66°/9 Torr). SM.: 132 (100), 131 (16,3), 117 (80,2), 115 (30,9), 92 (16,7), 91 (30,6), 77 (4,6), 65 (13,3), 57,5 (2,0), 51 (8,1), 39 (10,1), 27 (2,8). IR. (liquide): 3090–3050 (*m*), 2950(*s*), 1900 (*w*), 1787 (*w*), 1683 (*w*), 1628 (*m*), 1512 (*m*), 1452–1435 (*m*), 885 (*s*), 820 (*s*), 733 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région contient en outre un mélange d'alcoylbenzènes non identifiés de formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  (SM., IR.).

Les régions 4 et 5 contiennent au moins 10 produits mais en quantités trop faibles pour une identification.

**Fraction III-1.** Après division en 3 régions par passage sur C 47 ( $t_c$ : 174°), les régions 1 et 2 ont été analysées avec la fr. II-4, et la région 3 a été réunie à la fr. II-2.

**Fraction II-2.** Après division en 6 régions sur C 52 selon la courbe de la fig. 4 les produits sont séparés sur C 47 ( $t_c$ : 165°). Ont été identifiés:

**Région 1:** *Styrène* (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 104 (100), 103 (41,8), 102 (7,0), 89 (1,3), 78 (31,0), 77 (18,0), 63 (4,9), 51 (24,6), 39 (6,4), 27 (3,0). Les autres produits de cette région sont: le menthadiène-1,8 (SM.), le pentyl-2-furanne (SM.) et le méthyl-2-éthyl-4-thiophène (SM.).

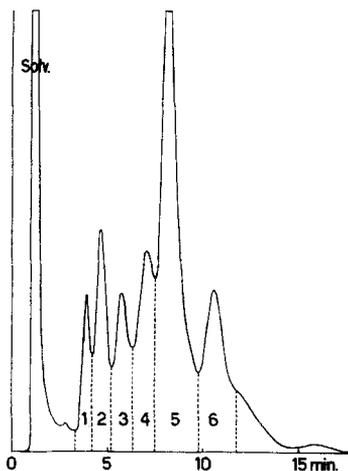


Fig. 4. CG de la fr. II-2 (GF10).

C 52,  $t_c$ : 168°,  $d_{\text{He}}$ : 45 ml/min

**Région 2:** *Vinyl-3-thiophène* (SM.) (réf. synth. selon TROYANOWSKY [84]). L'ion moléculaire du SM. et le fragment 84 indiquent qu'il s'agit d'un thiophène substitué. La fragmentation analogue à celle du styrène, suggère la structure d'un vinylthiophène. Après avoir vérifié qu'il ne s'agissait pas de vinyl-2-thiophène, nous avons déduit la structure correcte par la comparaison avec le produit de synthèse. A l'encontre des indications de la littérature [84], la réaction du magnésien du bromo-3-thiophène avec l'aldéhyde acétique fournit un mélange de thiényl-3-méthyl-carbinol et de thiényl-3-méthyl-cétone. Cette dernière est éliminée par distillation fractionnée avant la déshydratation de l'alcool. SM.: 110 (100,0), 109 (36,3), 84 (25,5), 66 (21,4), 58 (9,5), 51 (5,1), 45 (19,0), 39 (15,8), 27 (2,1). *Ethyl-4-méthyl-2-thiophène* (SM.) (réf. synth. 4, chap. D). L'étude du SM. suggère la structure d'un éthyl-méthyl-thiophène. Le premier isomère synthétisé, l'éthyl-5-méthyl-2-thiophène présentant une fragmentation proche de celle du produit naturel, nous avons alors synthétisé l'éthyl-4-méthyl-2-thiophène qui s'est révélé identique

à ce dernier. *Triméthyl-1,2,4-benzène* (SM.) (réf. FLUKA), identifié par comparaison des SM. des divers isomères (réf. FLUKA). SM.: 120 (57,4), 119 (15,6), 105 (100), 91 (7,4), 79 (5,4), 77 (9,6), 65 (3,5), 51 (5,0), 39 (6,1), 27 (3,3). Ont encore été identifiés le *p*-cymène (SM.), l'éthyl-4-méthyl-2-thiophène (SM.) et un méthylstyrène (SM.) dont l'isomérisation n'a pas été établie.

*Région 3*: Mélange complexe dans lequel seul le triméthyl-1,2,4-benzène (SM.) a été identifié.

*Région 4*: Faible quantité d'un mélange complexe.

*Région 5*: Principalement constituée par le sulfure de furfuryle-méthyle (SM.).

*Région 6*: Contient surtout du méthyl-5-furfural (SM.).

*Fraction II-3*. Après fragmentation en 6 régions par passage sur C 47 ( $t_c$ : 165°), chaque fraction est analysée sur C 52 ( $t_c$ : 165°).

*Région 1*: Contient 3 produits principaux non identifiés dont les SM. indiquent les p. mol. suivants: 107 (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N), 122 et 124 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O).

*Région 2*: Contient également trois produits, dont un pyrrole substitué de p. mol. 123, probablement un pyrrole porteur d'une chaîne butyle sur l'un des atomes de carbone, la structure d'un produit N-substitué étant exclue. Le seul produit identifié est le sulfure de (méthyl-5-furyl-2)-méthyle (SM.).

*Région 3*: Mélange de 4 produits, dont seulement le principal a été identifié: sulfure de (méthyl-5-furyl-2)-méthyle (SM.).

*Région 4*: Mélange complexe d'au moins 10 produits, dont le *dihydro-2,3-benzofuranne* (SM.) (réf.: préparé par réduction catalytique (Pd) du benzofuranne en solution dans l'acétate d'éthyle). La formule brute C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O a été déduite de l'abondance des signaux *M*+1 et *M*+2. SM.: 120 (100), 119 (26,5), 91 (72,3), 90 (7,8), 89 (8,3), 65 (10,2), 63 (10,2), 51 (6,6), 45 (4,2), 39 (12,1), 27 (2,4). Ont également été isolés le triméthyl-1,2,4-benzène (SM.), le benzofuranne (IR.) (produit principal) et un monoterpène C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (SM.).

*Région 5*: Cette région contient plusieurs produits parmi lesquels le bi-(furyle-2) (SM.), (produit principal), le benzofuranne (SM.) et un mélange de pyrroles C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N porteurs d'une chaîne à 5 carbones sur l'hétéroatome, qui n'a pu être séparé par CG. Un examen soigneux des SM. de tous les isomères possibles a permis l'identification des deux produits suivants présents dans les proportions 1:1: *isoamyl-1-pyrrole* (réf. synth. selon REICHSTEIN [85]), SM.: 137 (30,7), 122 (1,2), 94 (3,8), 81 (100), 80 (37,4), 68 (5,2), 67 (7,5), 53 (10,6), 41 (10), 27 (8,4); (*méthyl-2-butyl*)-1-pyrrole (réf. synth. 5, chap. D).

*Région 6*: Parmi les nombreux produits de cette région on a identifié le benzofuranne (SM.) et l'*indène* (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 116 (100), 115 (85,5), 89 (8,9), 63 (9,1), 58 (8,3), 57,5 (9,4), 57 (4,1), 51 (2,9), 39 (5,4). Cette région contient encore le mélange (1:1) des *isoamyl-1-pyrrole* et (*méthyl-2-butyl*)-1-pyrrole (SM.), ainsi que deux monoterpènes C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (SM.) et un autre hydrocarbure de p. mol. 134 (SM.).

*Fraction II-4*. Après séparation en 3 régions par passage sur C 47 ( $t_c$ : 174°) on constate une forte analogie avec les 3 régions de la fraction III-1, qui possèdent des  $t_c$  comparables. C'est ainsi que sont réunies et analysées les régions suivantes:

*Région 1 (II-4+ III-1)*: seul le furfuraldéhyde (SM.) a été identifié.

*Région 2 (II-4+ III-1)*: Sulfure de furfuryle-méthyle (SM., IR) (produit principal).

*Fraction II-5*. On réalise une première division en 6 régions par CG sur C 47 selon la courbe de la fig. 5, qui sont analysées séparément sur des colonnes de polarités diverses (C 42 et/ou C 47, puis 47 et/ou 42). Les produits sont isolés après 4 ou 5 passages CG. Produits identifiés:

*Région 1: Méthyl-4-pentanedione-2,3* (SM., IR) (produit principal) (réf. synth. selon DERMER [62a]). SM.: 114 (5,2), 71 (17,3), 43 (100), 41 (16,6), 27 (11,7); IR. (liquide): 3430 (*w*), 2940 (*s*), 1715 (*s*), 1407-1383 (*m*), 1353 (*m*), 1224 (*w*), 1088 (*m*), 885 (*s*, large), 753 (*m*, large) cm<sup>-1</sup>.

*Région 2*: Parmi de nombreux produits, les deux principaux ont été identifiés: *Méthyl-5-hexanedione-2,3* (SM.) (réf. synth. selon DERMER [62a], Eb. 38°/10 Torr,  $n_D^{25} = 1,4338$ ,  $d_4^{25} = 0,9572$ ). L'odeur et la couleur du produit permettaient d'envisager la structure d'une  $\alpha$ -dicétone. La structure a finalement été prouvée par comparaison des SM. avec ceux de tous les isomères synthétiques. SM.: 128 (4,5), 85 (36,5), 57 (97,3), 43 (100), 41 (55,4), 29 (37,3), 27 (15,5). *Alcool*

furfurylique (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 98 (100), 97 (57,0), 96 (12,1), 95 (14,8), 81 (48,9), 70 (25,1), 69 (26,1), 53 (39,0), 42 (46,4), 41 (54,8), 39 (50,7), 31 (11,5), 29 (21,8).

*Région 3: Heptanedione-3,4* (SM., IR.) (produit principal) (réf. synth. selon LOCQUIN [86]). L'odeur et la couleur sont caractéristiques d'une  $\alpha$ -dicétone. Les fragments SM. 71  $\rightarrow$  43 et 57 ont permis d'envisager la structure indiquée qui a été prouvée par synthèse. SM.: 128 (11,7), 71 (66,9), 57 (85,7), 43 (100), 41 (25,3), 29 (56,6), 27 (32,2). IR. (liquide): 3380 (*w*), 2930–2875 (*s*), 1710 (*s*), 1655 (*m*, épaule), 1458 (*m*), 1398–1378 (*m*), 1348 (*m*), 1105 (*m*), 1075 (*m*), 937–928 (*m*), 873 (*m*), 815 (*m*), 782 (*m*), 732 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

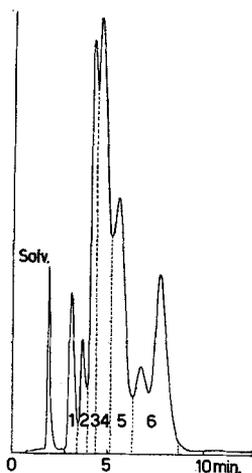


Fig. 5. CG de la fr. II-5 (GF10).

C 47,  $t_c$ : 174°,  $d_{\text{He}}$ : 50 ml/min

*Région 4: Acétate d'isopentène-2-yle* (SM., IR.) (produit principal) (réf. synth. préparé par acétylation de l'alcool correspondant avec l'acétanhydride-pyridine). SM.: 128 (0,8), 86 (13,7), 71 (20,6), 68 (79,3), 67 (52,0), 53 (25,1), 43 (100), 41 (49,4), 27 (12,3). IR. (liquide): 3000–2960 (*s*), 1740 (*s*), 1680 (*m*), 1443 (*s*), 1375 (*s*), 1235 (*vs*, large), 1020 (*vs*), 953 (*s*), 908 (*m*), 853 (*m*), 823 (*m*), 773 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . Autres produits identifiés: furyl-2-méthanethiol (IR.); formiate de furfuryle (IR.); alcool furfurylique (SM.). Le SM. d'un autre produit de p. mol. 126 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ ) n'a pas pu être interprété.

*Région 5: Mélange de méthyl-5-heptanedione-3,4 et de méthyl-6-heptanedione-3,4* (SM.). L'odeur et la couleur sont caractéristiques d'une  $\alpha$ -dicétone. Les fragments intenses aux masses 57 et 85 semblent indiquer la structure de l'octanedione-3,4. La comparaison du SM. de ce produit avec ceux de ses différents isomères exclut cette hypothèse et permet de conclure qu'il s'agit du mélange des dicétones citées (synthèse et caractéristiques des produits de référence voir chapitre D, synth. 6A et 6B). *Octanedione-2,3* (SM., IR.) (produit principal) (réf. synth. selon DERMER [62a], Eb. 92°/54 Torr,  $n_D^{20} = 1,4214$ ,  $d_4^{20} = 0,9183$ ). SM.: 142 (1,7), 99 (25,4), 71 (25,2), 55 (7,7), 43 (100), 41 (12,8), 29 (13,9), 27 (9,3). IR. (liquide): 3440 (*w*), 2970–2870 (*s*), 1710 (*s*), 1463 (*m*), 1418–1400 (*m*), 1352 (*s*), 1215 (*m*), 1120 (*m*), 1050 (*m*), 915 (*s*, large), 726 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . *Furyl-2-méthanethiol* (SM., IR.) (réf. FLUKA). SM.: 114 (24,9), 81 (100), 53 (48,7), 51 (7,9), 45 (14,7), 39 (8,4), 27 (18,1). IR. (liquide): 3150–3120 (*m*), 2930 (*m*), 2570 (*m*), 1717 (*w*), 1690 (*m*), 1500 (*s*), 1250 (*s*), 1150 (*s*), 1070 (*s*), 1008 (*s*), 925 (*s*), 883 (*m*), 807 (*s*), 724 (*vs*, large), 595 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ . *Cyano-2-méthyl-5-furanne* (SM., IR.) (réf. synth. selon SCORR et coll. [87]). Le SM. fait apparaître la présence de formiate de furfuryle comme impurété; un SM. pur a été obtenu sur le produit isolé de la fr. B2 (voir schéma V). L'IR. montre d'une part la bande caractéristique du groupe  $-\text{C}\equiv\text{N}$  (2225 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ ) et, d'autre part, une série de bandes caractéristiques des furannes 2,5-disubstitués [81]. La présence d'un atome d'azote est indiquée par le *M* impair du SM. qui contient en plus le fragment *m/e* 43 provenant d'un furanne méthylé en position  $\alpha$ . SM.: 107 (100), 106 (59,3), 79 (20,7), 78 (13,9), 64 (4,4), 53 (32,7), 52 (47,8), 43 (12,6), 37 (7,4), 27 (16,0). IR. (liquide): 3110 (*m*), 2925 (*m*), 2225 (*s*), 1750–1715 (*m*), 1680 (*m*), 1595 (*s*), 1520 (*s*), 1445 (*s*), 1225 (*vs*), 1200 (*s*), 1020 (*s*), 945 (*s*), 870 (*m*, large), 795 (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Région 6:* Il s'agit d'une région complexe contenant notamment l'aldéhyde benzoïque (SM., IR.) (produit principal) (réf. FLUKA). SM.: 106 (100), 105 (97,5), 78 (16,1), 77 (98,8), 74 (7,0), 63 (2,3), 51 (39,2), 50 (20,4), 39 (6,7), 27 (3,9). *Isopropényl-5-méthyl-2-vinyl-2-oxolanne* (trans) («anhydrolinalol-oxyde») (SM.) (réf. synth. selon FELIX et coll. [88].) Les isomères *cis* et *trans* du mélange synthétique sont séparés par CG (C 52,  $t_c$ : 120°). SM. nat. et synth. (*trans*): 152 (2,4), 137 (11,5), 134 (3,3), 119 (5,5), 110 (21,1), 96 (17,3), 82 (26,7), 68 (69,2), 67 (100), 55 (56,8), 43 (57,3), 27 (26,7). SM. synth. (*cis*): 152 (2,5), 137 (16,4), 134 (8,2), 119 (13,9), 110 (19,3), 96 (16,4), 82 (30,5), 68 (73,5), 67 (100), 55 (76,7), 43 (52,7), 27 (30,7). D'autre part, cette région contient le sulfure de furfuryle-méthyle (IR.), un mélange de dérivés dicarboxylés aliphatiques isomères  $C_8H_{14}O_2$  (SM.), l'octanedione-2,3 (SM.), une cétone aliphatique insaturée  $C_8H_{14}O$  (SM.), ainsi qu'une substance de p. mol. 157 (SM.).

*Fraction II-(6+7).* Ces fractions étant très semblables, les régions correspondantes obtenues après séparation sur C 45 (voir fig. 6 et 7) sont réunies, à l'exception des régions 2A et 2B, puis fragmentées sur C 47 ( $t_c$ : 175°) et sur C 42 ( $t_c$ : 165°).

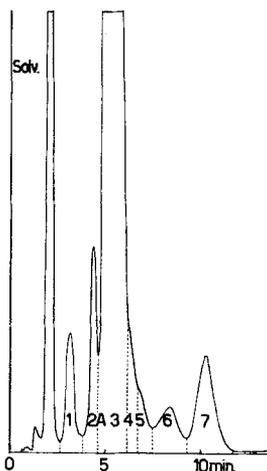


Fig. 6. CG de la fr. II-6 (GF10).  
C 45,  $t_c$ : 164°,  $d_{He}$ : 200 ml/min

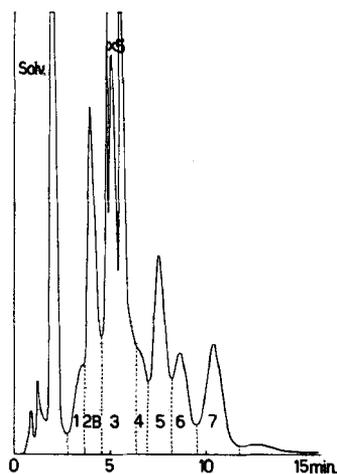


Fig. 7. CG de la fr. II-7 (GF10).  
C 45,  $t_c$ : 164°,  $d_{He}$ : 200 ml/min

*Région 1:* Contient la méthyl-4-pentanedione-2,3 (SM.) antérieurement identifiée.

*Région 2A:* Cette région contient du formiate de furfuryle (SM.), de l'alcool furfurylique (SM.) et une méthylcétone aliphatique ramifiée  $CH_3COC_6H_{11}$  (SM.).

*Région 2B: Heptanone-2* (SM.) (réf. Fluka). SM.: 114 (4,5), 99 (1,5), 85 (1,2), 71 (13,1), 58 (61,7), 55 (2,7), 43 (100), 27 (7,1). *Ether méthylique de l'alcool furfurylique* (IR.) (réf. synth. selon VON BRAUN et coll. [89]). La structure est déduite de l'IR. qui contient les bandes furanniques [81] ainsi qu'une bande d'éther  $-CH_2-OCH_2-$ . Elle a été confirmée par comparaison avec l'IR. du produit synthétique. IR. (liquide): 3120 (*w*), 2880-2820 (*s*), 1608 (*w*), 1502 (*m*), 1360 (*m*), 1218 (*m*), 1147 (*s*), 1086 (*vs*), 1014 (*s*), 917 (*s*), 884 (*m*), 813 (*s*), 743 (*s*, large)  $cm^{-1}$ . La méthyl-4-pentanedione-2,3 (SM.), le formiate de furfuryle (SM.) et l'alcool furfurylique (SM.) sont également présents dans cette région.

*Régions 3 et 4:* Principalement constituées par le formiate de furfuryle (IR.) (environ 80% de la fraction II (6+7)) et la méthylcétone  $CH_3COC_6H_{11}$  ramifiée (SM.) déjà trouvée dans la région 2A.

*Région 5: Méthylthio-1-butanone-2* (SM.) (réf. synth. 7, chap. D). L'ion moléculaire permet de déduire la formule  $C_5H_{10}OS$ . D'autre part, l'intense fragment *m/e* 57 laisse supposer la présence d'un groupe propionyle. Ceci nous a amenés à la structure hypothétique du thiopropionate d'éthyle,  $CH_3CH_2CO-S-C_2H_5$ , infirmée par synthèse. L'intense fragment *m/e* 61 ( $CH_3S^+=CH_2$ )

nous a fait ensuite envisager la structure de la méthylthio-butanone-2, hypothèse confirmée par synthèse. Ont encore été identifiés l'octanone-2 (SM.), l'acétyl-2-méthyl-5-furanne (SM.) et les formiate (SM.) et acétate (IR.) de furfuryle. Parmi plusieurs produits non identifiés on a isolé une substance carbonylée  $C_7H_{12}O$  (SM.).

*Région 6:* Mélange complexe dans lequel ont été identifiés: acétyl-2-méthyl-5-furanne (SM.) (réf. synth. selon FARRAR et coll. [90]). SM.: 124 (40,2), 109 (100), 81 (4,1), 53 (16,8), 51 (4,6), 43 (19,5), 39 (2,7), 27 (8,5); thiolannone-3 (SM.) (réf. synth. selon WOODWARD et coll. [91], Eb. 63–65°/10 Torr,  $n_D^{22} = 1,5278$ ,  $d_4^{22,5} = 1,201$ ). SM.: 102 (90,3), 74 (9,5), 60 (15,4), 59 (8,5), 55 (4,9), 46 (100), 45 (24,4), 27 (8,0); Octanone-2 (SM.) et aldéhyde benzoïque (SM.). Parmi les produits non identifiés on retrouve la substance de p. mol. 157 (SM.) (voir fraction II-5, région 6).

*Région 7:* On y retrouve à nouveau l'acétyl-2-méthyl-5-furanne (SM.) et l'aldéhyde benzoïque (IR.), ainsi que la substance à p. mol. 157 (SM.).

*Fractions II-(8 à 11) et III-(2 à 6):* Toutes ces fractions montrant des CG similaires ont été réunies (9,304 g). Elles sont d'abord diluées par 50 ml d'éther puis lavées cinq fois avec de l'acide chlorhydrique aqueux à 10% (à 0°) afin d'en extraire les bases. Les phases aqueuses sont encore extraites deux fois à l'éther, et les phases étherées réunies, lavées à l'hydrogénocarbonate puis à l'eau saturée de sel, jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation du solvant on obtient 4,9 g de produits neutres, mélange dénommé M. Les bases isolées de l'extrait acide aqueux, surtout de nature pyrazinique, n'ont pas été analysées en détail. Le mélange M a été divisé en 6 régions sur C 42 selon la courbe de la fig. 8, puis séparé par 2 à 4 passages sur C 42 et C 47 ( $t_c$ : 183°) en fractions plus restreintes. Dans ce mélange ont seulement été identifiés 13 produits sur les 30 indiqués par les CG.

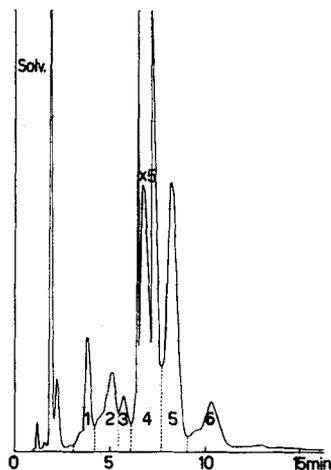


Fig. 8. CG de l'extrait neutre de la fr. [II-(8-11) + III-(2-6)] (GF10).  
C 42,  $t_c$ : 174°,  $d_{He}$ : 42 ml/min

*Région 1:* Toluène (SM.); il nous semble anormal de trouver ce produit dans ce mélange de composants polaires; nous le considérons comme un artéfact.

*Région 2:* Méthyl-2-pentène-2-one-4 (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 98 (53,7), 83 (100), 55 (89,7), 43 (46,8), 39 (23,1), 29 (29,1), 27 (18,1). Méthyl-2-oxolannone-3 (SM., IR., 2,4-DNP) (réf. obtenue par cyclisation du pentanetriol-1,3,4 selon WYNBERG et coll. [92] suivie d'une oxydation du groupe hydroxyle selon BROWN et coll. [93], Eb. 47–54°/20 Torr, 2,4-DNP: F. 180–183°, voir aussi [11]). La bande IR. à 1755  $cm^{-1}$  indique la présence d'une fonction cétonique cyclique. Compte tenu de ce fait, l'interprétation du SM. permet d'envisager la présence soit de la tétrahydro- $\gamma$ -pyrone (très faible M-15) soit de la méthyl-2-oxolannone-3 (fragment  $m/e$  43 intense). La seconde structure a été confirmée par synthèse. SM.: 100 (23,4), 72 (39,3), 55 (2,2), 45 (20,1), 43 (100), 29 (26,3). IR. (liquide): 3600–3500 ( $w$ ), ( $-OH$  éno), 2990–2940–2880 ( $s$ ), 1755 ( $vs$ ), 1445 ( $m$ ),

1405 (*m*), 1370–1355 (*m*), 1225 (*m*), 1185–1165 (*m*), 1120 (*s*), 1085–1065 (*s*), 990 (*m*), 948 (*m*), 860–836 (*m*), 722 (*w*), 665 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . *Heptanol-2* (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 116 (<0,5), 101 (2,6), 98 (2,6), 83 (6,9), 70 (3,7), 55 (14,3), 45 (100), 43 (15,9), 29 (6,9), 27 (6,3). Dans cette région a également été isolé un mélange de dicétones  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (SM.).

*Régions 3 et 4: Octanol-3* (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 130 (0), 129 (<0,5), 112 (0,9), 101 (21,0), 83 (50,6), 59 (100), 55 (52,3), 43 (14,7), 41 (30,3), 31 (24,6), 29 (18,4); et de nouveau la méthyl-2-oxolanne-3-one (SM.), accompagnée de nombreux autres produits non identifiés, dont un dérivé carbonylé  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  (SM.).

*Région 5: Furfuraldéhyde* (SM.) (produit principal de cette fraction).

*Région 6: Mélange de furfuraldéhyde et de formiate de furfuryle* (SM.), acétyl-2-furanne (SM.) et (furyl-2)-1-propanone-2 (SM.).

*Région 7: Méthyl-2-thiolannone-3* (SM.) (réf. synth. selon KARRER es coll. [94], Eb.  $63^\circ/10$  Torr,  $n_D^{25} = 1,5060$ ,  $d_4^{25} = 1,119$ ). L'élucidation de cette structure a été facilitée par l'identification antérieure de l'analogue oxygéné. SM.: 116 (56,5), 101 (0,6), 88 (8,5), 74 (2,4), 60 (100), 59 (18,6), 45 (19,7), 27 (11,4). IR. (liquide): 3460 (*w*), 2980–2940–2870 (*m*), 1725 (*vs*), 1633 (*w*), 1450 (*s*), 1275 (*s*), 1200 (*s*), 1150 (*s*), 1040 (*m*), 984 (*s*), 828 (*m*), 724 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ . L'IR. provient du produit isolé dans la fraction C3B de l'extrait GF 10. Ont également été identifiés: l'acétate de furfuryle (SM.), le méthyl-5-furfuraldéhyde (SM.) et le méthyl-1-formyl-2-pyrrole (SM.). Contient parmi les substances non identifiées des produits  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (SM.) et  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  (SM.).

*Fractions II-(12 à 19) et III-(7 à 10)*. Le mélange de ces fractions (8,510 g) est séparé chimiquement en constituants neutres, basiques et acides, comme décrit dans le chapitre précédent. Seuls les produits neutres (2,6 g) ont été analysés après avoir été soumis à un fractionnement selon leurs 8 régions sur C 45 ( $t_c: 178^\circ$ ), C 42 ( $t_c: 179^\circ$ ), C 47 ( $t_c: 180^\circ$ ), et C 9 ( $t_c: 176^\circ$ ). Comme dans le cas précédemment décrit, les fractions ainsi séparées restent relativement complexes et il apparaît que l'extraction des bases est loin d'être parfaite, puisque bon nombre de pyrazines y ont été décelées.

*Région 1: Méthyl-3-butanol-1* (SM.) (réf. FLUKA); oxo-3-butanol-2 (SM.).

*Région 2: Pentanol-1* (SM.) (réf. FLUKA); méthyl-3-butène-2-ol-1 (SM.) (réf. synth. préparé par réduction à  $-10^\circ$  de l'acide  $\beta, \beta'$ -diméthylacrylique avec  $\text{LiAlH}_4$ , Eb.  $57-58^\circ/26$  Torr, dinitro-3,5-benzoate F.  $71-72^\circ$ ), SM.: 86 (23,9), 71 (100), 53 (28,8), 43 (35,9), 41 (58,3), 39 (27,3), 31 (10,8), 29 (17,7), 27 (24,0); pentanol-3-one-2 et pentanol-2-one-3 (SM., IR.) (réf. préparé par réduction catalytique de la pentanedione-2,3 en présence de  $\text{PtO}_2$ , suivie d'une purification par CG préparative). Ni le mélange synthétique ni les produits naturels ne se séparent pas CG sur les colonnes habituellement utilisées. L'IR. du mélange synthétique et celui mesuré sur les produits naturels sont strictement identiques; les SM. des 2 échantillons se distinguent seulement par des variations dans les intensités des fragments, explicables par la différence de composition en isomères des deux mélanges. La structure a été déduite d'une part de l'IR. qui contient les bandes caractéristiques des cétoalcools aliphatiques  $\alpha$ -disubstitués et, d'autre part, du SM qui contient les paires de fragments caractéristiques 43–59 et 45–57. SM.: 102 (2,8 (prod. naturel), 2,5 (mélange synth.)), 59 (86,1, 98,7), 57 (44,6, 47,6), 45 (100, 100), 43 (55,2, 63,3), 31 (78,3, 87,8), 29 (45,2 34,6). IR. (liquide) 3470 (*s*), 2970–2930–2880 (*s* à *m*), 1710 (*s*), 1448–1404–1354 (*m*), 1262–1234 (*m*), 1190 (*m*), 1118 (*s*), 1058 (*m*), 1028 (*m*), 970 (*s*), 903–888 (*m*), 801 (*w*), 767 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ . Les autres produits trouvés dans cette région sont la butanol-2-one-3 (SM.), la méthyl-2-oxolanne-3-one (IR.) (produit principal) et un cétoalcool non identifié  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  (SM.).

*Région 3: Hexanol-1* (SM., IR.) (réf. FLUKA). SM.: 102 (0), 101 (0,5), 84 (9,0), 69 (26,5), 56 (100), 55 (57,7), 43 (70,4), 42 (50,8), 41 (54,0), 31 (33,3), 29 (30,7), 27 (28,5). Ont également été isolés le furfuraldéhyde (SM.), l'alcool furfurylique (SM.), la méthylpyrazine (SM.), deux cétoalcools  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  (SM.) et  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  (SM.) et un produit de poids moléculaire 82 (SM.).

*Région 4: Heptanol-2* (SM.), hexanol-1 (SM.), pentanedione-2,3 (SM.), méthyl-4-pentanedione-2,3 (SM.), acétyl-2-furanne (SM., IR.) ainsi qu'un alcool aliphatique non identifié  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$  (SM.).

*Région 5: Ethylpyrazine* (SM.) (produit principal) et un mélange de diméthylpyrazines (SM.).

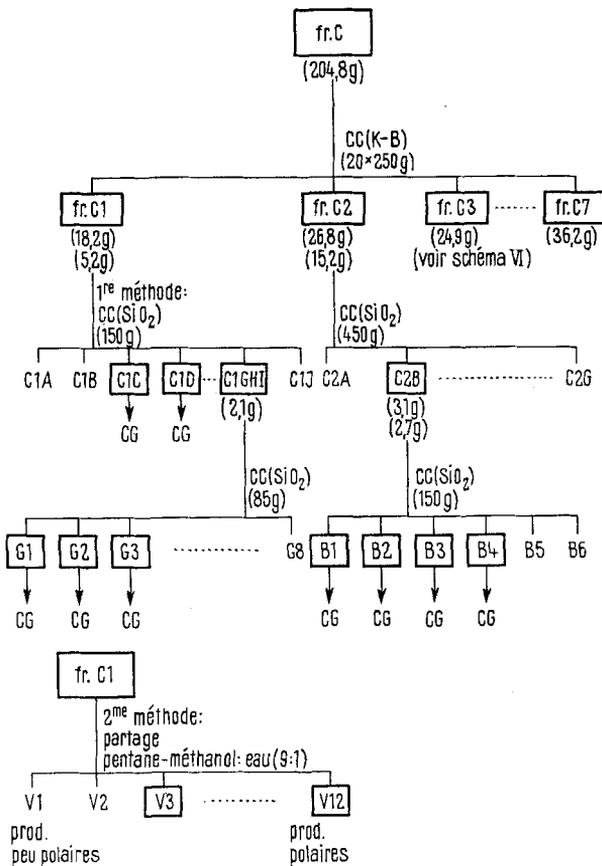
*Région 6: Ethylpyrazine* (SM.), un mélange de diméthylpyrazines (SM.) et la vinylpyrazine (SM.).

*Région 7:* Contient notamment un mélange non séparé par CG d'éthyl-2-méthyl-5-pyrazine et d'éthyl-2-méthyl-6-pyrazine (SM., IR.) (produit principal); l'isomère en position 2,3 est probablement présent en faible quantité.

*Région 8:* Ont été isolés: diéthyl-2,5-pyrazine (SM.), un mélange de vinyl-2-méthyl-5-pyrazine et vinyl-2-méthyl-6-pyrazine (SM.), un autre mélange de diéthylpyrazines et de méthylisopropyl-pyrazine (SM.), produits dont la position des substituants n'a pu être précisée, une pyrazine  $C_7H_8N_2$  (SM.) et enfin un composé furannique de poids moléculaire 138 ( $C_8H_{10}O_2$ ) (SM.).

**Fraction C.** – a) *Fractionnement préliminaire par CC.* La fraction C, constituée par les produits de nature lipophile, précédemment enrichis par partage de l'extrait GF 10, est fractionnée

Schéma V. Séparations chromatographiques de la fraction C de l'extrait GF 10.



sur colonne de K-B. Le procédé est analogue à celui décrit antérieurement pour la chromatographie de la fraction C de l'extrait GF 9. La CC de 204,8 g de produit, effectuée sur 20 colonnes de 250 g de support, fournit les fractions suivantes: C1 (18,2 g, Pe, 10 l), C2 (26,8 g, Chlm-Pe (2:98), 5 l), C3 (24,9 g, Chlm-Pe (2:98) puis (1:9), 5 l), C4 (21,4 g (Chlm-Pe (1:1), 5 l), C5 (36,7 g, Chlm-Pe (1:1), 5 l), C6 (36,2 g, Chlm-Me (99:1), (95,5) puis (9:1), 5 l) et C7 (36,2 g, Chlm-Me (9:1), 5 l).

b) *Fractions C1 et C2* (première méthode). Bien que le support K-B présente l'avantage de ménager les constituants délicats, il n'a, dans le cas de ces fractions, qu'un pouvoir de séparation limité, des expériences faites sur GF 9 ayant démontré que les produits principaux ont tendance à traîner et à contaminer les fractions suivantes. Nous avons donc plutôt choisi l'acide silicique

pour séparer les produits les moins polaires de la chromatographie précédente: 5,184 g de la fraction C1 sont séparés sur 150 g d'acide silicique (MALLINCKRODT, 100 mesh, 12,85% d'eau, diamètre de la colonne: 3,2 cm). On obtient les fractions suivantes: C1A (596 mg, Pe-Chlm (98:2), 200 ml), C1B (142 mg, Pe-Chlm (95:5), 200 ml), C1C (195 mg, Pe-Chlm (9:1), 200 ml), C1D (250 mg, Pe-Chlm (8:2), 200 ml), C1E (418 mg, Pe-Chlm (1:1), 200 ml), C1F (858 mg, Chlm, 200 ml), C1G (1820 mg, Chlm, 200 ml), C1H (144 mg, Chlm-Me (99:1), 200 ml), C1I (124 mg, Chlm-Me (95:5), 200 ml), C1J (66 mg, Chlm-Me (95:5), 200 ml).

Un examen par CG des fractions C1 à C7 montre que C1 et C2 se recouvrent partiellement, C2 étant surtout constituée par de l'acétate de furfuryle. Comme les dernières fractions de C1 présentent un certain intérêt organoleptique, C2 a aussi été divisé sur acide silicique de manière à obtenir une quantité additionnelle de produits caractéristiques: 15,185 g de C2 sont chromatographiés de la même façon que C1; on obtient les sous-fractions C2A à C2G pesant respectivement 78, 3098 (C2B), 9130, 1060, 237, 1288, et 10 mg.

L'examen par CG démontre que les fr. C1G, C1H, C1I et C2B contiennent beaucoup de produits communs. Pour mieux éliminer l'acétate de furfuryle toujours présent, les 3 fractions C1G-H-I (réunies et dénommées G) ainsi que C2B ont été rechromatographiées sur acide silicique: 2,08 g de G fournissent, après séparation sur 85 g d'acide silicique, 8 sous-fractions pesant respectivement 25 (G1), 301 (G2), 587 (G3), 453, 272, 92, 76 et 84 mg, tandis que 2,72 g de C2B sont divisés par passage sur 150 g d'acide silicique en 6 sous-fractions de 84 (B1), 151 (B2), 458 (B3), 536 (B4), 1018 et 318 mg. L'intérêt s'est finalement concentré sur 7 de ces sous-fractions qui contiennent beaucoup de constituants communs, ceux-ci étant cependant présents dans des proportions variables. Ces fractions ont été étudiées par CG.

Les fractions apolaires C1C et C1D qui présentent un intérêt organoleptique particulier, ont été analysées directement par CG.

*Fraction C1C:* Cette fraction, qui contient encore un peu de solvant, est d'abord divisée en 6 régions par passage sur C 126 selon la courbe de la fig. 9. Ces régions sont chromatographiées à leur tour sur C 108 ( $t_d$ : 150–175°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 3,3 resp. 4,6°/min,  $d_{He}$ : 48 ml/min) puis divisées jusqu'à leurs constituants individuels par divers passages sur C 121, C 124, C 130, C 131, C 132 et/ou C 133. Produits identifiés:

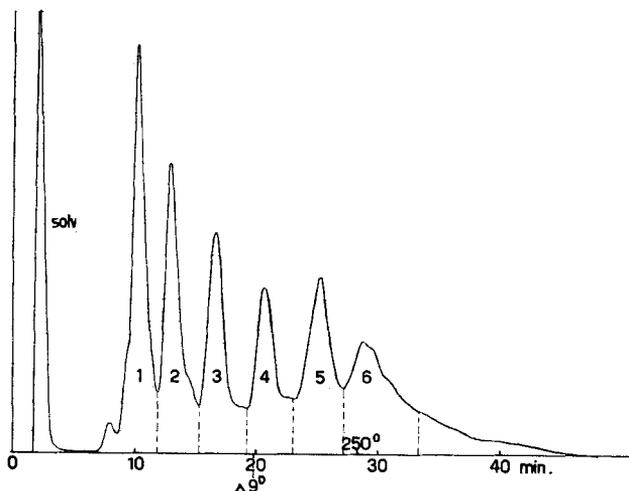


Fig. 9. CG de la fr. C1C (GF10).

C 126,  $t_d$ : 150°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 3,3°/min, puis 9°/min,  $d_{He}$ : 45 ml/min

*Région 1: Bi-(furyl-2)* (SM., IR., UV.) (produit principal) (réf. synth. selon REICHSTEIN et coll. [65]). L'IR. a été mesuré sur le produit isolé dans la fraction C1D. Pour le commentaire sur l'identification, voir [64]. SM.: 134 (100), 105 (28,2), 95 (1,9), 78 (42,7), 77 (9,5), 67 (7,3), 63 (1,9),

51 (21,4), 39 (12,2), IR. et UV.: voir [64]. Autre produit identifié dans cette région: benzofuranne (SM., UV.).

*Région 2: Méthyl-2-benzofuranne* (SM., IR., UV.) (produit principal) (réf. synth. selon BISSAGNI et coll. [95]). Une formule globale  $C_9H_8O$  peut être déduite de l'examen du SM. La structure d'un chromène a d'abord été envisagée, mais l'identification antérieure du benzofuranne et l'aspect des UV. nous ont conduits à conclure qu'il s'agit plutôt d'un benzofuranne substitué, conclusion confirmée par IR. et par synthèse. SM.: 132 (78,5), 131 (100), 103 (10,1), 89 (0,9), 77 (11,5), 66 (5,5), 63 (4,6), 51 (13,5), 43 (2,0), 39 (4,0). IR. (liquide): 3080 (*m*), 2950 (*m*), 1613–1597 (*s*), 1453–1439 (*s*), 1381 (*m*), 1310 (*m*), 1267–1248 (*s*), 1180 (*s*, large), 1149–1138 (*m*), 1104 (*m*), 1006–996 (*m*), 937 (*s*), 874 (*m*), 814 (*s*), 790 (*vs*, large), 741 (*vs*, large)  $cm^{-1}$ . UV. (cyclohexane), nat.:  $\lambda_{max}$  210 et 246 nm.

*Région 3: Naphtalène* (SM.) (produit principal); phényl-3-furanne (SM.); *benzo[b]thiophène* (SM.) (réf. FLUKA), dans le SM. le *M* indique la présence de soufre et le spectre présente une analogie avec celui du benzofuranne, SM.: 134 (100), 108 (3,1), 90 (7,4), 89 (8,5), 69 (5,4), 67 (8,5), 63 (4,5), 57 (3,1), 45 (3,7), 39 (3,4); *thiophéno-thiophène* (SM.). L'interprétation du SM. de ce dernier est décrite ailleurs [64]. Le produit naturel est soit le thiophéno-[2,3b]-thiophène (A), soit le thiophéno-[3,2b]-thiophène (B), substances dont les SM. ne se distinguent guère l'un de l'autre. (A) SM.: 140 (100), 96 (19,8), 82 (2,4), 76 (1,9), 71 (2,4), 70 (7,9), 69 (10,3), 64 (3,8), 63 (5,1), 45 (8,1), 38 (1,4). (B) SM.: 140 (100), 96 (19,4), 82 (2,2), 71 (4,3), 70 (10,5), 69 (11,8), 64 (3,0), 63 (2,7), 45 (9,4), 38 (0,8).

*Région 4: Méthylnaphtalènes* (mélange des deux isomères constituant la majeure partie de cette région); *méthyl-1-naphtalène* (SM.) (UV., Et [79]) (réf. FLUKA), SM.: 142 (100), 141 (73,8), 140 (7,0), 139 (9,6), 115 (21,4), 89 (2,5), 71 (8,7), 63 (4,6), 57,5 (6,6), 51 (2,5), 39 (2,5); *méthyl-2-naphtalène* (SM.) (UV., Et [79]) (réf. FLUKA), SM.: 142 (100), 141 (72,0), 140 (6,8), 139 (9,2), 115 (20,6), 89 (2,6), 71 (8,6), 63 (4,3), 57,5 (6,4), 51 (2,1), 39 (2,4).

*Région 5: Deux produits principaux: deux diméthylnaphtalènes* (SM.) et d'autres isomères de structure incertaine, présents sous forme de mélanges et en quantités relativement faibles. *Diméthylnaphtalènes* (SM., UV.): facilement reconnus grâce à leurs SM. puisque les homologues inférieurs avaient été identifiés antérieurement; leur séparation par CG, très difficile, a échoué malgré cinq opérations successives. Le fait que les SM. aussi bien que les UV. [79] de tous les diméthylnaphtalènes ne présentent que de faibles différences rend une identification complète impossible. La comparaison spectroscopique de tous les isomères synthétiques<sup>7)</sup> (réf. FLUKA) avec les produits naturels laisse supposer, entre autres, la présence des diméthyl-(1,2)- et -(1,7)-naphtalène. Les SM. permettent en effet de distinguer les diméthylnaphtalènes ayant 2 substituants sur un même cycle, de ceux substitués sur les 2 cycles. Entre ces 2 groupes d'isomères, les différences de fragmentation sont extrêmement faibles. *Biphényle* (SM.) (réf. FLUKA): SM.: 154 (100), 153 (29,9), 152 (23,4), 151 (6,7), 139 (0,9), 128 (2,4), 115 (3,0), 102 (1,8), 76 (15,2), 64 (4,9), 51 (5,2), 39 (1,5).

*Région 6: Au moins 3 triméthylnaphtalènes* (SM.) non identifiés (aussi difficiles à séparer que les diméthylnaphtalènes); ne disposant que de très petites quantités de fractions de cette région (0,1 mg ou moins) et seulement de trois de la dizaine de triméthylnaphtalènes possibles, nous n'avons pas pu trancher la question de l'isomérisation. *Méthyl-3-biphényle* (SM.) (réf. FLUKA) identifié malgré sa très petite quantité, par comparaison avec les 3 isomères, SM.: 168 (100), 167 (46,2), 166 (9,8), 165 (18,9), 153 (11,5), 152 (16,3), 141 (6,8), 128 (3,3), 115 (5,0), 91 (4,5), 83 (7,3), 76 (3,3), 69,5 (1,8), 63 (3,3), 57,5 (1,0), 51 (3,0), 39 (3,0). *Fluorène* (SM.) (réf. FLUKA) (trace), SM.: 166 (100), 165 (74,0), 164 (10,0), 163 (11,5), 139 (5,0), 115 (2,4), 82,5 (15,2), 69,5 (6,1), 63 (2,6), 51 (0,7), 39 (0,9). *Tétraméthylnaphtalène(s)* (SM.). Plusieurs SM. ont révélé la présence d'au moins un de ces naphtalènes; l'analyse par CG ne permet pas de séparer ces isomères accompagnés encore d'autres impuretés tenaces. Ne disposant d'aucun produit de référence, nous n'avons pu poursuivre cet examen.

<sup>7)</sup> Nous remercions le Dr. A. S. BAILEY, DYSON PERRINS Laboratory, Oxford, qui a mis à notre disposition des échantillons des diméthyl-(1,7)-, -(2,7)-, et -(1,8)-naphtalènes.

*Fraction C1D*: Cette fraction a été divisée sur C 126, selon la courbe de fig. 10. Les 5 régions recueillies sont réinjectées sur C 104 (régions 3 et 4), C 124 (région 1), C 116 (région 2) ou C 115

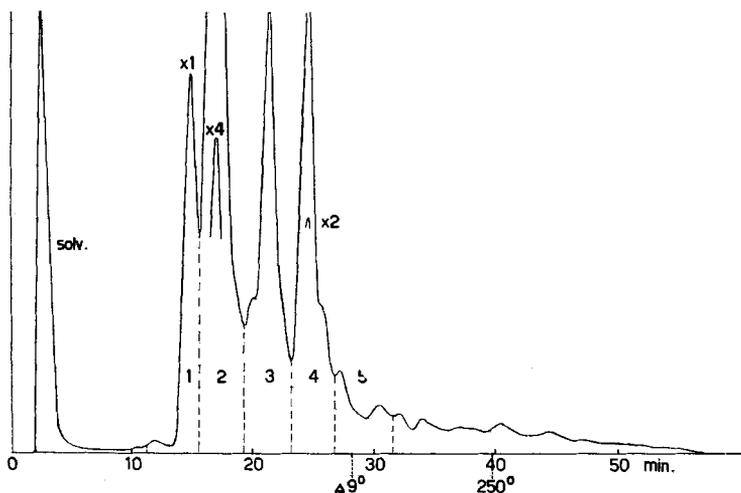


Fig. 10. CG de la fr. C1D (GF10).

C 126,  $t_d$ : 130°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 3,3°/min, puis 9°/min,  $d_{He}$ : 55 ml/min

(région 5). Des séparations subséquentes effectuées sur C 12, C 101, C 115, C 121, C 124, C 127, selon les cas, permettent d'identifier les produits suivants:

*Région 1*: bi-(furyle-2) (SM., IR.) (produit principal); sulfure de (méthyl-5-furyl-2)-méthyle (SM.) (réf. synth. 8, chap. D). D'après le SM., ce produit possède la formule  $C_6H_8OS$ , isomère du sulfure de furfuryle-méthyle. L'analyse des fragments [64] a permis d'établir qu'il s'agit d'un furanne portant le S sur un carbone de l'hétérocycle.

*Région 2*: Bi-(furyl-2)-méthane (SM.) (produit principal) et méthylthio-benzène (SM.) (réf. FLUKA). L'odeur puissante de ce produit trahit la présence de soufre, fait confirmé par le SM. qui indique d'autre part qu'il s'agit d'une substance aromatique. SM.: 124 (100), 123 (7,3), 109 (38,0), 91 (23,6), 78 (29,0), 69 (6,5), 65 (11,6), 51 (13,0), 45 (16,3), 39 (7,3).

*Région 3*: (Méthyl-5-furyl-2)-(furyl-2)-méthane (SM., IR.) (produit principal).

*Région 4*: Phényl-3-furanne (SM., IR.) (produit principal).

*Région 5*: Un di-(méthyl-x-furyl-2)-méthane (SM.) (probablement différent de l'isomère avec les méthyles en 5).

*Fractions G1 et G2 et B1, B2 et B3*: Comme nous l'avons mentionné plus haut, certaines notes intéressantes sont communes aux dernières sous-fractions de C1 et aux premières sous-fractions de C2. Bien que les 5 fractions sus-mentionnées contiennent beaucoup de produits communs, la distribution de ceux-ci y est assez variable et nous avons jugé plus prudent de les analyser séparément. La présence de produits communs a souvent été confirmée seulement par  $t_f$  ou l'odeur, et nous n'avons pas toujours jugé nécessaire de l'étayer par SM. Les petites fractions G1 et B1 se distinguent nettement des autres et contiennent des produits moins polaires, traînant dans la colonne. Les fractions G2, B2 et B3 sont assez semblables. La première CG de chacune de ces fractions fournit des régions similaires.

*Fraction G1*: Cette fraction est séparée sur C 126 ( $t_d$ : 140°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 6,4°/min,  $d_{He}$ : 48 ml/min) en 5 régions qui sont ensuite divisées par passage sur C 127 et C 132. Certains produits ont seulement pu être isolés après chromatographies subséquentes sur C 115, C 129 ou C 144.

*Régions 1 et 2*: Les faibles quantités de produits n'ont pas permis d'identification.

*Région 3*: Benzoate de méthyle (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 136 (33,6), 105 (100), 92 (1,3), 91 (1,3), 77 (55,5), 51 (20,1), 39 (1,5). Aldéhyde salicylique (SM.) (réf. FLUKA): la stabilité de M et l'odeur

caractéristique du produit permettent une identification aisée, SM.: 122 (100), 121 (92,0), 104 (10,3), 93 (20,3), 76 (17,8), 65 (28,1), 50 (6,1), 39 (24,4).

*Région 4: Isovalérate de furfuryle* (SM., IR.) (produit principal). Le SM. de cet ester est analogue à celui de l'acétate et du propionate de furfuryle. La comparaison avec les SM. et IR. des 3 isomères synthétisés: *n*-valérate [68a], isovalérate (réf. synth. 9A, chap. D) et méthyl-2-butyrate de furfuryle (réf. synth. 9B, chap. D) permet de trancher clairement en faveur de l'isovalérate. A également été isolé: le salicylate de méthyle (SM.).

*Région 5: Mélange complexe* contenant un produit inconnu,  $C_9H_{10}O_2$  ou  $C_{10}H_{14}O$ .

*Fraction G2: Cette fraction a été divisée en 9 régions* par passage sur C 126 selon la courbe de la fig. 11. Ces régions ont été rechromatographiées sur C 127 et C 132.

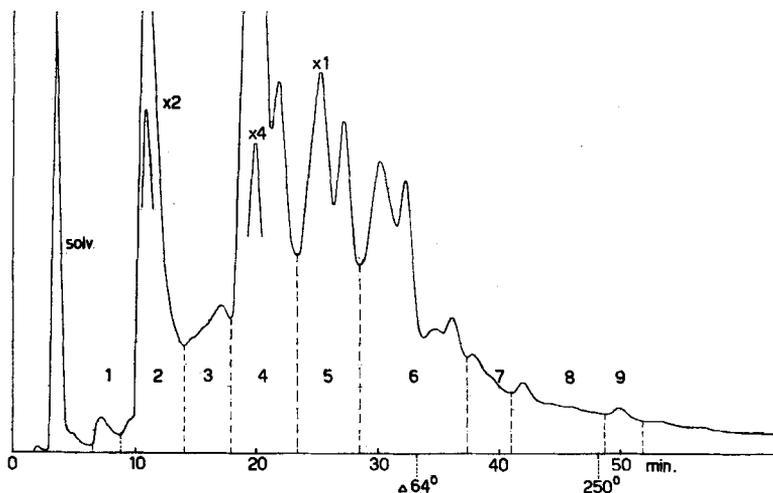


Fig. 11. CG de la fr. G2 (GF10).

C 126,  $t_d$ : 125°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 3,3°/min, puis 6,4°/min,  $d_{He}$ : 43 ml/min

*Région 1: Aucun produit n'a été identifié.*

*Région 2: Formiate de furfuryle presque pur*, contenant un peu d'alcool furfurylique (SM.) (provenant éventuellement d'une décomposition du formiate) et de l'acétate d'isopentényle (SM.).

*Région 3: Mélange complexe* contenant l'acétate d'isopentényle (SM.), l'isopropényl-5-méthyl-2-vinyl-2-oxolanne (SM.) et l'octanone-3 (SM.) (réf. FLUKA), SM.: 128 (7,9), 99 (37,6), 85 (6,3), 72 (48,4), 71 (40,0), 57 (81,4), 43 (100), 29 (61,0).

*Région 4: Propionate de furfuryle* (produit principal); benzoate de méthyle; aldéhyde salicylique; aldéhyde *o*-toluique (SM.) (réf. FLUKA); SM.: 120 (87,3), 119 (81,5), 108 (10,5), 107 (8,1), 91 (100), 89 (7,4), 77 (4,0), 65 (23,7), 51 (9,4), 39 (18,8), 27 (2,7); nonanone-2 (réf. FLUKA), SM.: 142 (4,8), 127 (1,7), 113 (0,7), 99 (1,0), 85 (3,1), 71 (20,0), 58 (100), 57 (20,0), 43 (90,0), 29 (9,0). *Isobutyrate de furfuryle* (SM.) (réf. synth. selon [68a]). Le SM. et l'odeur de ce produit sont typiques des esters furfuryliques dont plusieurs représentants ont été identifiés antérieurement. Le *M* montre qu'il s'agit soit du butyrate soit de l'isobutyrate. Le  $t_r$  de la substance naturelle, qui est proche de celui du propionate, nous a amenés à synthétiser l'isobutyrate qui est identique au produit naturel SM.: 168 (19,7), 98 (12,4) 81 (100) 80 (5,9), 71 (8,5) 53 (15,2), 52 (11,3), 43 (27,9), 27 (14,9). *Formiate de benzyle* (SM.) (réf. FLUKA), SM.: 136 (73,2), 108 (31,2), 107 (28,5), 91 (100), 90 (92,7), 89 (19,1), 79 (30,2), 77 (23,4), 65 (20,5), 51 (18,4) 39 (15,0). *Formiate de thényle* (SM. UV.) (réf. synth. 10 chap. D) la présence de soufre dans cette molécule est indiquée par le *M* et la fragmentation est analogue à celle du formiate de furfuryle. *Thiényl-2-carboxylate de méthyle* (SM.) (réf. synth. selon WEINSTEIN [96]). Le *M* indique la présence de soufre et la fragmentation rappelle celle du benzoate de méthyle. SM.: 142 (36,7), 111 (100), 83 (8,5), 57 (5,1), 45 (3,8), 39 (20,9). *Diméthyl-2,6-phénol* (SM., UV.) (réf. FLUKA). Ce phénol a été trouvé dans un grand nombre

de sous-fractions, mais toujours en quantité relativement faible. Le produit cristallise facilement et possède l'odeur typique des phénols. Par comparaison avec les xylénols isomères (réf. FLUKA) sa structure a été établie. SM.: 122 (100), 121 (34,2), 107 (72,5), 104 (7,8), 103 (9,0), 91 (14,2), 79 (13,3), 78 (10,1), 77 (21,7), 65 (5,5), 51 (8,7), 39 (10,7). UV. (Et), nat.:  $\lambda_{max}$  204,4 et 273,3 nm; synth.:  $\lambda_{max}$  204,4 et 273 nm.

**Région 5:** Isovalérate de furfuryle (SM.) (produit principal); diméthyl-2,6-phénol; propiophénone; butyrate de furfuryle (SM.) (réf. synth. selon [68]). Ayant déjà identifié l'isobutyrate de furfuryle, l'interprétation du SM. a été facile, le  $t_r$  du butyrate étant nettement plus grand. SM.: 168 (21,8), 98 (38,7), 81 (100), 80 (14,5), 71 (18,0), 53 (17,8), 52 (18,8), 43 (26,4), 41 (9,7), 39 (8,1), 27 (17,8). Méthyl-2-butyrate de furfuryle (SM.) (réf. synth. 9B, chap. D). Ayant un SM. légèrement différent de celui de l'isovalérate de furfuryle, ce produit a été comparé aux 3 isomères possibles: valérate, isovalérate et méthyl-2-butyrate synthétiques. Furyl-2-thiocarboxylate de méthyle (SM.) (réf. synth. 11, chap. D). L'interprétation du SM. de ce produit est décrite ailleurs [64]. Triméthyl-2,3,5-phénol (SM.) (réf. FLUKA). L'odeur typiquement phénolique de ce produit permet une interprétation rapide de son SM. et la comparaison avec les isomères possibles prouve la structure. SM.: 136 (87,3) 135 (23,4), 121 (100), 103 (3,0) 91 (18,1), 77 (10,9), 65 (5,3), 51 (5,3), 39 (8,6). Phényl-1-propanedione-1,2 (SM.) (réf. EASTMAN-KODAK). L'identification de ce produit est facilitée par son odeur typique d' $\alpha$ -dicétone et par sa couleur jaune. La fragmentation dans le SM. se fait de préférence entre les 2 groupes carbonyles ( $m/e$ : 105 et 43), ce qui a permis d'élucider rapidement la structure de la substance naturelle. SM.: 148 (1,9), 105 (100), 77 (68,0) 51 (19,1), 50 (6,1), 43 (11,3).

**Région 6:** Mélange complexe contenant plusieurs  $\alpha$ -dicétones des séries furannique et thiophénique, mais de structures indéterminées. Diméthyl- $\beta,\beta'$ -acrylate de furfuryle (SM.) (réf. synth. 9C, chap. D). Le SM. est celui d'un ester furfurylique d'un acide non saturé. L'hypothèse du tiglate de furfuryle d'abord formulée, a été infirmée par synthèse (le SM. étant légèrement différent). La synthèse du  $\beta,\beta'$ -acrylate de furfuryle a permis l'identification du produit naturel. Undécane-2 (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 170 (3,6), 155 (1,0), 127 (1,0), 112 (3,9), 95 (1,4), 85 (6,1), 77 (29,2), 59 (27,1), 58 (100), 43 (80,8), 29 (9,7).

**Région 7:** Mélange complexe contenant plusieurs produits non identifiés parmi lesquels on retrouve le  $\beta,\beta'$ -diméthylacrylate de furfuryle. Il semble que cette région contienne quelques  $\alpha$ -dicétones hétérocycliques.

**Région 8:** Contient au moins 3 produits, dont la tridécane-2 (SM.) (réf. FLUKA), SM.: 198 (3,7), 183 (1,0), 155 (1,2), 140 (3,5), 127 (6,2), 114 (1,7), 99 (6,2), 85 (7,7), 71 (36,4), 59 (34,4), 58 (100), 43 (78,0), 29 (12,9).

**Région 9:** Contient une trace d'un produit non identifié  $C_{15}H_{22}O_2$ .

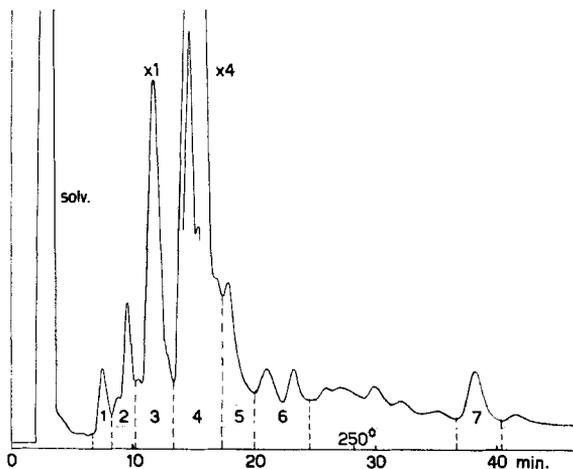


Fig. 12. CG de la fr. B1 (GF10).

C 126,  $t_d$ : 140°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 6,4°/min,  $d_{He}$ : 48 ml/min

*Fraction B1*: Cette fraction est d'abord divisée en 7 régions sur C 126 selon la courbe de la fig. 12. Les régions sont ensuite divisées dans des conditions analogues à celles utilisées pour la fr. G1. Produits identifiés:

*Région 1*: Quantités trop faibles.

*Région 2*: Sulfure de furfuryle-méthyle (SM.).

*Région 3*: Bi-(furyl-2)-méthane (SM.) (produit principal); dihydro-2,3-benzofuranne (SM.); un produit  $C_8H_7ON$  (SM.) non identifié. Sulfure de (méthyl-5-furfuryle)-méthyle (SM.) (réf. synth. 12, chap. D). Ce produit est caractérisé par une odeur typique et puissante et identifié par l'interprétation de son SM. qui est similaire à celui de l'homologue inférieur [64].

*Région 4*: Deux produits principaux: le furfuryl-1-pyrrole et le salicylate de méthyle; cette région contient également le (méthyl-5-furyl-2)-(furyl-2)-méthane.

*Région 5*: Mélange complexe dont un produit de p. mol. 166 ( $C_9H_{10}O_3$ ?).

*Région 6*: Mélange complexe contenant du sulfure difurfurylique (SM.) (réf. synth. 13, chap. D).

*Région 7*: Mélange, dont le produit principal est le palmitate de méthyle (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 270 (14,0), 239 (4,5), 227 (7,2), 199 (2,0), 185 (2,5), 171 (2,2), 143 (11,7), 129 (4,7), 101 (4,2), 97 (4,7), 87 (62,1), 83 (6,2), 75 (17,7), 74 (100), 69 (10,7), 59 (6,5), 55 (20,4), 43 (30,9), 29 (10,0).

*Fraction B2. - Région 1*: Quantités trop faibles, aucun produit identifié.

*Région 2*: Formiate de furfuryle (produit principal); heptanedione-3,4 (SM.); cyano-2-méthyl-5-furanne (SM.); alcool furfurylique.

*Région 3*: Octanedione-2,3 (SM.) et aldéhyde benzoïque (SM.).

*Région 4*: Contient trois produits principaux: propionate de furfuryle (SM.), aldéhyde *o*-toluïque (SM.) et aldéhyde salicylique (SM.), accompagnés d'isobutyrate de furfuryle (SM.) et de formiate de benzyle (SM.); on trouve également des traces de formiate de thényle (SM.), de diméthyl-2,6-phénol (SM.) et d'une (méthyl-furyl)-propanedione-1,2 (SM.).

*Région 5*: Contient deux produits principaux: isovalérate de furfuryle (SM., IR.) et salicylate de méthyle (IR.), accompagnés de produits mineurs dont le méthyl-2-butyrate de furfuryle (SM.) et le butyrate de furfuryle (SM.). On a également trouvé le thioacétate de furfuryle (SM.) (réf. synth. 14, chap. D). L'interprétation du SM. est décrite ailleurs [64]. Méthylthio-2-phénol (SM.) (réf. synth. selon HOLZ et coll. [97]). Quelques SM. de constituants mineurs, isolés plusieurs fois sous forme impure, indiquaient la présence d'un produit  $C_7H_8OS$ . Parmi les méthylthio-phénols et méthoxy-thiophénols possibles, les deux isomères en position *ortho* ont été synthétisés, et le premier s'est révélé être identique au produit naturel. SM.: 140 (100), 125 (48,6), 107 (3,9), 97 (46,3), 77 (3,4), 70 (6,7), 69 (6,7), 63 (6,2), 53 (11,0), 45 (19,7), 39 (11,5).

*Région 6*: Contient une méthylthiényl-propanedione-1,2 ainsi que le salicylate de méthyle et le diméthyl- $\beta,\beta'$ -acrylate de furfuryle.

*Régions 7 à 10*: Ces régions contiennent plusieurs produits non identifiés dont probablement la tridécanone-2 trouvée antérieurement.

*Fraction B3. - Région 1*: Elle contient plusieurs  $\alpha$ -dicétones aliphatiques de structure indéterminée.

*Région 2*: Formiate de furfuryle contenant des traces d'alcool furfurylique (SM.) et d'aldéhyde benzoïque (SM.).

*Région 3*: Quantités très faibles.

*Région 4*: Propionate de furfuryle (SM.), aldéhyde salicylique (SM.) et aldéhyde *o*-toluïque (SM.) (produits principaux) et benzoate de méthyle (SM.), formiate de benzyle (SM.), formiate de thényle (SM.), thiophénecarboxylate de méthyle (SM.), diméthyl-2,6-phénol (SM.), ainsi que l'alcool thénylique (SM.) (réf. synth. selon EMERSON et coll. [80]). Ce produit se trouve en compagnie de son formiate qui n'est pas très stable, et dont il pourrait provenir. SM.: 114 (100), 113 (39,8), 97 (56,8), 85 (73,2), 81 (20,4), 69 (5,4), 58 (8,7), 53 (11,0), 45 (46,5), 39 (18,4), 31 (3,3). Sont encore présents une trace d'*o*-crésol (SM.) et probablement une (éthyl-furyl)-propanedione-1,2 (SM.).

*Région 5*: Isovalérate de furfuryle (produit principal) accompagné d'un peu de décanone-2 (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 156 (3,9), 141 (1,2), 127 (0,9), 113 (1,2), 98 (3,6), 85 (3,0), 71 (27,7), 59 (23,2), 58 (100), 43 (83,0), 29 (8,6). Les autres produits sont le méthyl-2-butyrate de furfuryle

(SM.), la propiophénone (SM.), le salicylate de méthyle (SM.), la phényl-1-propanedione-1,2 (SM.) et une (méthylthiényl)-propanedione-1,2 (SM.).

*Région 6:* Contient le diméthyl- $\beta,\beta'$ -acrylate de furfuryle (SM.) et une faible quantité d'éther difurfurylique (SM.).

L'exemple d'analyse de ces 5 fractions montre bien les limites du procédé adopté: l'enrichissement de certaines zones de l'extraif de départ permet l'identification de produits mineurs qui, autrement, échapperaient à l'analyse. Mais, par contre, il fait apparaître un nombre de constituants, présents seulement à l'état de traces et qui ne peuvent être identifiés par les techniques utilisées.

*Fractions G3 et B4.* Pour compléter l'analyse des notes intéressantes éluées sur K-B avant l'importante quantité d'acétate de furfuryle, nous avons divisé séparément les deux sous-fractions selon la technique utilisée pour analyser les fractions G1, G2, B1, B2 et B3. Les régions correspondantes de G3 et B4 ont de nouveau une composition analogue.

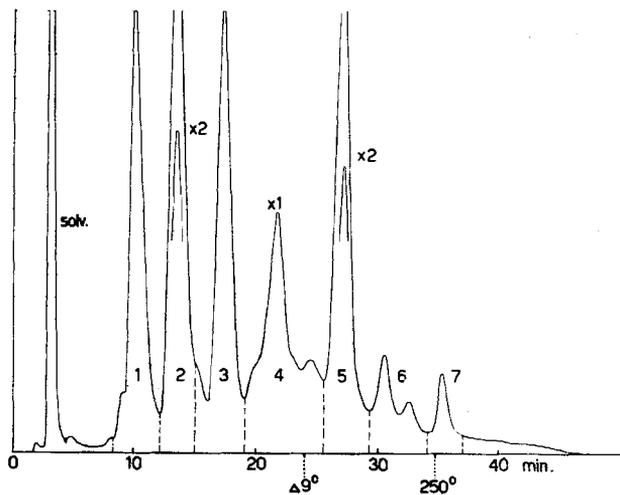


Fig. 13. CG de la fr. G3 (GF10).

C 126,  $t_d$ : 125°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 4,6°/min, puis 9°/min,  $d_{He}$ : 46 ml/min

*Fraction G3.* Un premier passage sur C 126 selon la courbe de la fig. 13 permet d'abord de diviser cette fraction en 7 régions. Celles-ci sont alors réinjectées à diverses reprises sur les C 129, C 132, C 143 et/ou C 144. Produits identifiés:

*Région 1:* Formiate de furfuryle (produit principal) accompagné d'un peu d'acétate d'isopentényle (SM.) et d'alcool furfurylique (SM.).

*Région 2:* Acétate de furfuryle (produit principal), peu d'octanedione-2,3 (SM.) et d'octanone-2 (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 128 (4,8), 113 (1,8), 85 (4,4), 71 (14,0), 59 (13,7), 58 (80,0), 43 (100), 27 (7,4). Méthyl-6-heptène-5-one-2 (SM.) (réf. FLUKA). Le SM. de ce produit, qui indique une formule  $C_8H_{14}O$ , a été comparé à ceux de plusieurs cétones non saturées synthétiques, ce qui a permis l'identification de la substance. SM.: 126 (8,4), 111 (13,8), 108 (28,2), 93 (8,6), 83 (8,1), 69 (32,3), 58 (16,5), 55 (32,1), 43 (100), 41 (49,4), 27 (10,4).

*Région 3:* Propionate de furfuryle (SM.) (produit principal) et une (méthylfuryl)-propanedione-1,2 (SM.).

*Région 4:* Hydroxy-2-acétophénone (SM., IR., UV.) (réf. FLUKA) (produit principal). L'odeur phénolique est caractéristique, et les fonctions phénol et cétone sont confirmées par IR. SM.: 136 (50,8), 121 (100), 93 (19,1), 77 (1,9), 65 (19,1), 53 (3,9), 43 (13,8), 39 (13,3). IR. (liquide): 3350-2700 (s, large), 1652 (s), 1490 (s), 1450 (s), 1368 (s, large), 1305 (s), 1246 (s), 1222 (s), 1158 (m), 961 (m), 837 (m), 753 (s, large), 736 (m), 710 (m)  $cm^{-1}$ . UV. (Et, nat.):  $\lambda_{max}$  213, 251, 325 nm

synth:  $\lambda_{max}$  213, 252, 325 nm. (*Thiényl-3-1-propanedione-1,2* (SM., IR., UV.) (réf. synth. 15 A, chap. D). Odeur et couleur sont typiques d'une  $\alpha$ -dicétone et le SM. indique qu'elle appartient à la série thiophénique (*M*, fragments contenant S). La fonction dicétonique est confirmée par IR. La comparaison avec les 2 isomères synthétiques permet d'établir la structure du produit ainsi que celle de son isomère également présent dans cette région, mais en quantité moindre: la (*thiényl-2-1-propanedione-1,2* (SM., UV.) (réf. synth. 15 B, chap., D). (*Méthyl-5-furyl-2-1-butano-2* (SM., IR.) (réf. synth. 16, chap. D). L'interprétation du SM. permet d'affirmer qu'il s'agit d'une cétone furannique non conjuguée, fait confirmé par spectroscopie IR. *Crotonate de furfuryle* (SM.) (réf. synth. 9 D, chap. D). Le SM., apparenté à celui du diméthyl- $\beta, \beta'$ -acrylate de furfuryle trouvé antérieurement, a permis l'identification de ce produit. Cette région contient également de l'acétate de thényle (SM.), de la propiophénone (SM.) ainsi que deux dicétones furanniques supérieures  $C_9H_{10}O_3$  et  $C_{10}H_{12}O_3$  (SM.).

*Région 5*: Ether difurfurylique (SM.) (produit principal) accompagné d'un mélange (SM., IR.) d'*isoamyl-1-formyl-2-pyrrole* (réf. synth. 17 A, chap. D) et de (*méthyl-2-butyl-1-formyl-2-pyrrole* (réf. synth. 17 B, chap. D). La valeur impaire de *M* et la ressemblance des fragments avec ceux des N-alcoylpyrroles et la présence de bandes aldéhydiques dans l'IR. indiquent qu'il s'agit d'un N-alcoylpyrrole-aldéhyde. Parmi les 3 N-alcoyl-formyl-2-pyrroles possibles, aucun ne fournit un SM. identique à celui du produit naturel mais tous s'en rapprochent. Un examen comparatif a permis de conclure qu'il s'agit du mélange sus-mentionné (celui-ci correspond aux deux N-alcoylpyrroles antérieurement identifiés). *Méthyl-5-hydroxy-2-acétophénone* (SM.) (réf. synth. selon ROSENEMUND et coll. [98]). Le SM. de ce produit est fort semblable à celui de l'hydroxy-2-acétophénone. SM.: 150 (49,6), 135 (100), 107 (19,0), 77 (14,7), 67 (2,7), 51 (6,7), 43 (11,8), 39 (4,6), 27 (2,9).

*Région 6*: Ether difurfurylique (produit principal) et un peu d'éther *méthyl-5-difurfurylique* (SM., IR.) (réf. synth. 18, chap. D). Les spectres de ce produit sont analogues à ceux de l'éther difurfurylique précédemment identifié, voir aussi [64]. Deux produits de structure indéterminée et de formules probables  $C_{12}H_{14}O_2$  (SM.) et  $C_{10}H_{14}O_2S$  (SM.) ont également été isolés dans cette région.

*Région 7*: Le produit principal, non identifié, a la formule  $C_{11}H_{16}O_2S$  (SM., IR.).

*Fraction B4*. Un fractionnement sur C 126 dans des conditions analogues à celles utilisées pour la séparation de G3 permet de diviser B4 en 6 régions, rechromatographiées par la suite sur C 129, C 132, C 143, et/ou C 144. Ces régions contiennent les produits suivants:

*Région 1*: Formiate de furfuryle (produit principal) accompagné comme précédemment d'un peu d'alcool furfurylique (SM.).

*Région 2*: Acétate de furfuryle (SM.).

*Région 3*: Propionate de furfuryle (produit principal) et un aldéhyde toluïque accompagné d'un mélange de deux (méthyl-furyl)-1-propanediones-1,2.

*Région 4*: Hydroxy-2-acétophénone (SM.) (produit principal) accompagné de (thiényl-3)-1-propanedione-1,2 (SM.) et d'un produit  $C_9H_{10}O_2$  (SM.) de structure inconnue. Produits mineurs: propiophénone (SM.), phényl-1-propanedione-1,2 (SM.), furyl-2-thiocarboxylate de méthyle (SM.), (thiényl-2)-1-propanedione-1,2 (SM.) et *formiate de phényl-2-éthyle* (SM.) (réf. synth. selon WALBAUM [100]). L'instabilité thermique de ce produit explique certaines différences d'intensité des fragments SM. (surtout dans l'intensité du *M*) si les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement identiques. SM.: 150 (0,1), 122 (0,5), 104 (100), 91 (60,4), 77 (7,8), 65 (11,5), 51 (7,8), 39 (7,3), 31 (6,6).

*Région 5*: Ether difurfurylique (SM.) (produit principal) et une quantité moindre d'*éthyl-4-méthoxy-2-phénol* (SM., IR., UV.) (réf. ALDRICH). Odeur caractéristique d'un phénol; structure confirmée par IR. SM.: 152 (39,3), 137 (100), 122 (8,6), 109 (3,6), 94 (5,0), 91 (6,4), 77 (5,7), 65 (3,9), 51 (4,3), 39 (5,0), 27 (2,5). IR. (liquide): 3450 (s), 2950 (s), 1610 (s), 1510 (s), 1454–1428 (s, large), 1365 (s), 1225 (s, large), 1147 (s), 1120 (s), 1031 (s), 897 (m), 848 (s), 814 (s), 792–778 (s, large), 702 (m)  $cm^{-1}$ , UV. (Et):  $\lambda_{max}$ : nat. 206 et 282 nm, synth. 206 et 282 nm. Sont également présentes une  $\alpha$ -dicétone furannique  $C_{10}H_{12}O_3$  (SM.) et une (méthylthiényl)-1-propanedione-1,2 ainsi qu'une faible quantité de méthyl-5-hydroxy-2-acétophénone.

*Régions 6 et 7*: Contiennent un produit soufré non identifié  $C_{11}H_{16}O_2S$  (SM.), déjà isolé dans la région 7 de la fraction G3.

c) *Fraction C1* (deuxième méthode). Arrivés à ce stade de l'analyse, nous avons procédé à divers essais organoleptiques sur quelques reconstitutions de la fraction C1. Il n'a pas été possible de reproduire fidèlement certaines notes naturelles en mélangeant les constituants identifiés. Pour cette raison, la fraction C1 a été soumise à une nouvelle analyse à l'aide d'une technique de partage permettant d'éviter les risques de perte ou de détérioration de certains produits naturels par CC. On a utilisé une distribution à contre-courant simplifiée: 10,03 g de C1 sont partagés dans un décanteur entre 200 ml de Pe et 250 ml de Me-eau (9:1), des mises au point préliminaires ayant permis de constater que ce système correspond à un coefficient de partage proche de 1. En travaillant avec une série de 12 décanteurs contenant chacun 200 ml de Pe, on fait migrer la couche inférieure du premier au dernier décanteur en l'équilibrant chaque fois avec du Pe frais, puis on traite dans la même direction chaque phase pentanique à l'aide de solvant aqueux frais. Le contenu de chaque élément est concentré dans un évaporateur rotatif (300–500 Torr), extrait avec 250 ml de CH<sub>2</sub>l<sub>2</sub>, puis séché sur sulfate de sodium et évaporé. Les 12 fractions obtenues numérotées de V1 à V12 pèsent respectivement: 1489, 433, 288 (V3), 331, 437, 468, 631, 822, 924, 913, 632 et 339 (V12) mg (total: 7,707 g). La différence de poids est due aux constituants hydrophiles qui restent dans les couches aqueuses extraites et qui n'ont pas été analysées. Seules les fractions V3 (produits peu polaires) et V12 (produits polaires) qui présentent un intérêt organoleptique particulier ont été analysées.

*Fraction V3*. Cette fraction est d'abord divisée en 3 régions sur C 149 selon la courbe de la fig. 14. Celles-ci sont analysées successivement sur C 129, C 132 puis C 147 ou C 127. Les produits

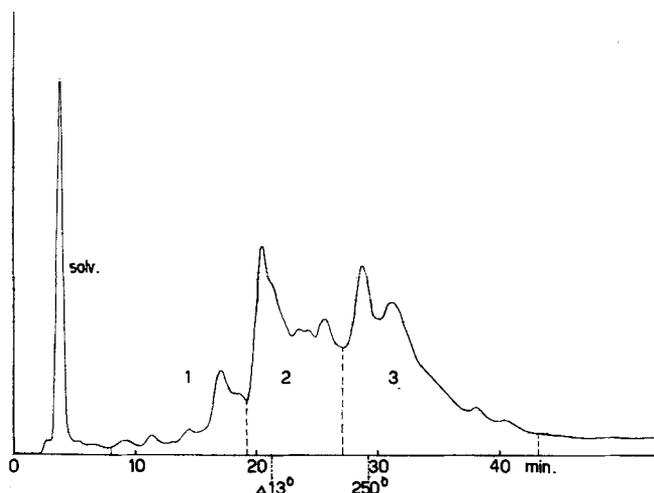


Fig. 14. CG de la fr. V3 (GF10).

C 149,  $t_d$ : 110°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 6,4°/min, puis 13°/min,  $d_{He}$ : 42 ml/min

ont généralement été examinés par SM. après ces 3 passages, un certain nombre de pics mal résolus étant injectés une quatrième fois sur C 147. Produits identifiés:

*Région 1*: Méthyl-2-benzofuranne (SM.) (produit principal); (méthyl-5-furyl-2)-(furyl-2)-méthane (SM.); sulfure de furfuryle-méthyle (SM.); sulfure de (méthyl-5-furfuryle-2)-méthyle (SM.); dihydro-2,3-benzofuranne (SM.); *tétraméthyl-1,2,4,5-benzène* (SM.) (réf. FLUKA). SM.: 134 (59,9), 133 (11,1), 119 (100), 117 (5,6), 115 (5,1), 105 (2,5), 91 (11,1), 77 (5,6), 65 (4,8), 51 (3,5), 39 (5,6).

*Région 2*: (Méthyl-5-furyl-2)-(furyl-2)-méthane (SM.) (produit principal); bi-(méthyl-5-furyl-2)-méthane (SM.); méthyl-1-naphtalène (SM.); méthyl-2-naphtalène (SM.); un diméthylbenzofuranne (SM.) de structure indéterminée; un produit soufré non identifié de p. mol. 154 (SM.) accompagné de produits mineurs comme le naphtalène (SM.), le phényl-3-furanne (SM.) et le salicylate de méthyle (SM.).

*Région 3*: Cette région contient trois diméthylnaphtalènes dont les isomères les plus probables sont ceux substitués en position 1,2-, 1,5-, 1,6- ou 1,7- (SM.), et l'*éthyl-2-naphtalène* (SM.) (réf.

FLUKA). L'importance du fragment  $m/e$  141 résultant de la perte d'un groupe méthyle est caractéristique des éthylnaphtalènes. SM.: 156 (54,5), 141 (100), 128 (6,8), 115 (14,7), 89 (1,3), 76 (6,3), 70,5 (7,1), 63 (4,2), 57,5 (3,4), 51 (2,9), 39 (1,3). *Diméthyl-6,10-undécane-2* (SM.) (réf. synth. selon FISCHER et coll. [101]). La structure d'une cétone aliphatique ramifiée est indiquée par le SM. dont l'interprétation a été facilitée par l'expérience antérieurement acquise dans ce domaine (voir aussi [64]). SM.: 198 (0,7), 180 (6,2), 165 (0,7), 155 (0,7), 140 (4,8), 109 (9,6), 95 (8,5), 85 (15,4), 71 (30,9), 58 (86,8), 43 (100), 29 (12,1). *Triméthyl-6,10,14-pentadécane-2* (SM.). Le SM. indique qu'il s'agit d'une cétone aliphatique supérieure. Sa structure a pu être établie par comparaison avec une cétone isolée et identifiée lors de l'analyse d'un extrait de jasmin [102] (voir aussi [64]). SM.: 268 (0,2), 250 (7,6), 210 (2,5), 179 (1,8), 165 (3,0), 137 (3,2), 124 (8,5), 109 (14,1), 95 (14,3), 85 (20,5), 71 (41,6), 59 (36,0), 58 (79,0), 57 (35,1), 43 (100), 29 (12,0). On trouve en outre dans cette région un grand nombre de constituants mineurs parmi lesquels le biphényle (SM.), le méthyl-3-biphényle (SM.), le fluorène (SM.), le furfuryl-1-pyrrole (SM.), des triméthylnaphtalènes (SM.), un ou deux tétraméthylnaphtalènes (SM.), des benzofurannes substitués supérieurs (SM.) et enfin un peu de tridécane-2 (SM.).

*Fraction V12.* Cette fraction a d'abord été divisée en 3 régions par CG sur C 149 selon la courbe de la fig. 15. Ces dernières sont ensuite fractionnées par passage sur C 147, ou C 129 et enfin sur

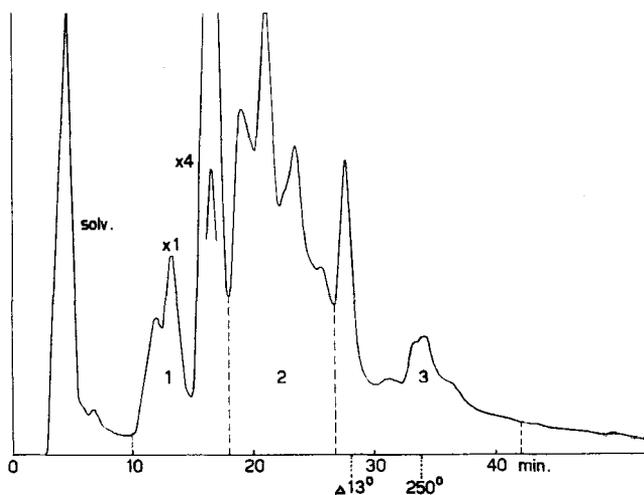


Fig. 15. CG de la fr. V12 (GF10).

C 149,  $t_d$ : 100°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 6,4°/min, puis 13°/min,  $d_{He}$ : 39 ml/min

C 129 ou C 132. Les produits moins bien résolus sont éventuellement séparés sur C 132 et/ou C 147. Produits identifiés:

*Région 1:* Acétate de furfuryle (SM.) (produit principal), alcool furfurylique (SM.) et *octène-1-ol-3* (SM.). L'heptanedione-3, 5, synthétisée selon ADAMS et coll. [103] a d'abord permis d'exclure l'hypothèse d'une formule  $C_7H_{12}O_2$  envisagée vu l'intensité du fragment  $m/e$  57. La formule  $C_8H_{16}O$  a alors été retenue et un échantillon d'octène-1-ol-3, préparé en connexion avec un autre travail [104], a permis de confirmer la structure du produit. SM.: 128 (0,2), 110 (0,9), 99 (3,8), 95 (1,5), 85 (6,5), 81 (3,9), 72 (15,5), 68 (4,2), 57 (100), 43 (23,6), 31 (4,2), 29 (18,5). Ont également été identifiés dans cette région certains produits mineurs: hexanol-1 (SM.), heptanol-2 (SM.), acide isovalérique (SM.) et octanol-3 (SM.).

*Région 2:* *o*-Crésol (SM.) (produit principal); linalol (SM.); propionate de furfuryle (SM.); méthoxy-2-phénol (SM.); diméthyl-2,6-phénol (SM.); les *diméthyl-3,4-phénol* (A) (SM.), *diméthyl-2,5-phénol* (B) (SM.) et *diméthyl-2,3-phénol* (C) (SM.) (réf. FLUKA). Accompagnés du diméthyl-2,6-phénol trouvé précédemment, ces 3 isomères ont été identifiés grâce à une comparaison soignée de leurs SM. avec ceux de tous les diméthylphénols de référence. SM.: (A): 122 (87,8), 121

(52,8), 107 (100), 103 (1,7), 91 (12,5), 79 (7,8), 78 (4,2), 77 (23,1), 65 (5,2), 51 (9,7), 39 (12,7); (B): 122 (100), 121 (46,4), 107 (91,3), 104 (6,6), 103 (6,1), 91 (16,3), 79 (15,6), 78 (8,4), 77 (28,1), 65 (6,1), 51 (12,2), 39 (13,8); (C): 122 (96,7), 121 (36,4), 107 (100), 104 (5,1), 103 (7,8), 91 (16,3), 79 (18,2), 78 (10,2), 77 (29,9), 65 (6,8), 51 (11,9), 39 (16,3). *Ethyl-2-phénol* (SM.) (réf. FLUKA): séparé des xylénols par CG répétée sur colonnes de polarités différentes, ce produit s'en distingue par l'importance relative de ses fragments SM., et il a été identifié par comparaison avec les 3 éthylphénols possibles. SM.: 122 (37,9), 107 (100), 103 (4,3), 91 (4,8), 79 (10,8), 78 (5,0), 77 (22,8), 65 (3,8), 51 (7,4), 39 (9,1). *p-Menthène-1-ol-8* ( $\alpha$ -terpinéol) (SM.) (réf. SCHUCHARDT). Le  $t_r$  de ce produit est proche de celui du linalol et son odeur d'alcool terpénique nous a amenés à étudier les SM. des représentants de ce groupe. SM.: 154 (0,6), 139 (5,4), 136 (62,1), 121 (77,7), 107 (12,1), 93 (80,7), 81 (39,8), 68 (28,3), 59 (100), 55 (18,1), 43 (48,8), 31 (6,0). Ont également été identifiés dans cette région un triméthylphénol (SM.) et la (thiényl-3)-propanedione-1,2 (SM.).

*Région 3*: Ether difurfurylique (produit principal) accompagné d'éthyl-4-méthoxy-2-phénol (SM.) et de *furfuryl-1-acétyl-2-pyrrole* (SM.) (réf. synth. 19, chap. D). En plus de la valeur impaire de  $M$  ( $m/e$  189) et de la présence des fragments typiques à  $m/e$  81 (furfuryle) et  $m/e$  43 (acétyle), le SM. est analogue à celui du furfuryl-1-pyrrole. Sa synthèse, qui fournit simultanément une faible quantité de l'isomère substitué en position 3 (nettement différent du produit naturel) permet d'en confirmer la structure. Ont également été identifiés dans cette région un mélange d'isoamyl-1-formyl-2-pyrrole et de (méthyl-2-butyl)-1-formyl-2-pyrrole (SM.) ainsi qu'une trace de diméthyl-2,6-phénol (SM.).

Cette seconde méthode d'analyse des sous-fractions de C1 n'a pas été poursuivie. Un examen comparatif des deux méthodes révèle que la plupart des produits trouvés sont identiques. Les deux techniques conviennent donc pour la séparation préliminaire de cette fraction.

*Fraction C3*. — a) *Fractionnement préliminaire*. Cette fraction, dont la complexité apparaît dans la fig. 16, a d'abord été divisée en trois régions par CG préparative (C 156,  $t_d$ : 100°,  $t_f$ : 250°,

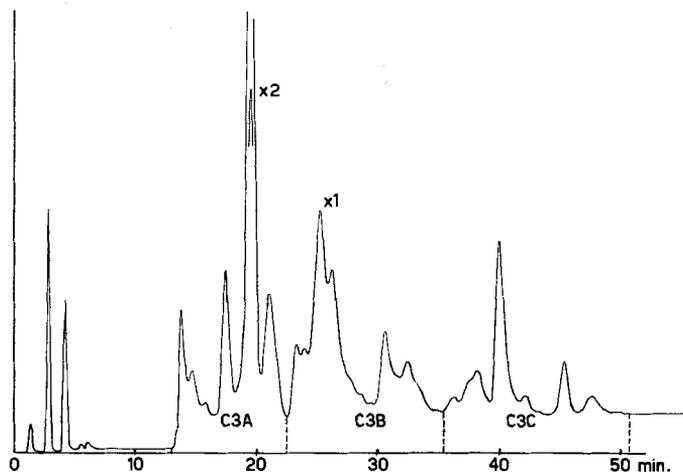


Fig. 16. CG de la fr. C3 (GF10).

C 134,  $t_d$ : 100°,  $t_f$ : 220°,  $\Delta$ : 3,5°/min,  $d_{He}$ : 30 ml/min

$\Delta$ : 3,5°/min,  $d_{He}$ : 100 ml/min,  $v_e$ : 500  $\mu$ l). Les trois régions recueillies à l'aide d'un collecteur centrifuge [57] présentent les importances relatives suivantes: C3A: 42%, C3B: 37%, C3C: 21%.

b) *Analyse chromatographique*. — *Région C3A*: Elle est d'abord divisée en 8 sous-régions sur colonne apolaire, selon la courbe de la fig. 17. Selon leur importance, ces sous-régions ont d'abord été soumises à une CG sur colonne polaire semi-préparative (fr. 2 et 3, C 154,  $t_c$ : 200°) ou sur colonne polaire analytique de capacité moyenne (sous-région 5 à 8, C 153,  $t_c$ : 200°). Les régions obtenues ainsi que les régions peu abondantes (1 et 4) ont ensuite été soumises à un ou plusieurs

passages sur huile de silicone (C 134,  $t_c$ : 125°) et sur carbowax 20M (C 136,  $t_c$ : 175°) ce qui a permis de déterminer les indices de Kováts de chaque constituant sur ces 2 phases stationnaires. Produits identifiés:

*Région 1:* Formiate de furfuryle (I, SM., IR.) et furfuraldéhyde (I, SM.).

*Région 2:* Acétate de furfuryle (I, SM., IR.), éthyl-2-pyrazine (I, SM., IR.) et (furyl-2)-1-propanone-2 (I, SM., IR.) (réf. synth. selon HASS et coll. [105]). Les deux fragments SM. principaux:  $m/e$  81 (furfuryle) et 43 (acétyle), ainsi que 124 (*M*) permettent l'identification de ce produit. SM.: 124 (31,8), 82 (29,3), 81 (98,6), 53 (40,0), 51 (6,7), 43 (100), 39 (5,6), 27 (16,3). IR. (liquide): 3147 (*w*), 3120 (*w*), 1720 (*vs*, large), 1594 (*m*), 1501 (*s*, fine), 1355 (*s*), 1215 (*s*), 1150 (*s*), 1073 (*m*), 1015 (*s*), 928 (*s*), 883 (*m*) 725, (*s*), 597 (*m*)  $cm^{-1}$ .

*Région 3:* Acétate de furfuryle (I, SM., IR.); éthyl-2-pyrazine (I, SM.); (furyl-2)-1-propanone-2 (I, SM., IR.).

*Région 4:* Acétate de furfuryle (I, SM.).

*Région 5:* Méthyl-2-thiolannone-3 (I, SM., IR.); propionyl-2-furanne (I, SM., IR.) (réf. synth. selon HEID et coll. [106]). Ce produit ayant la même polarité que deux autres cétones furanniques: la (méthyl-5-furyl-2)-1-propanone-2 et la (furyl-2)-1-butanone-2, il en est séparé par CG sur SOMB. Le fragment SM. de  $m/e$  95 est caractéristique: il correspond au groupe fūroyle résultant de la perte d'un fragment éthyle (*M*-29). SM.: 124 (23,4), 95 (100), 67 (2,6), 51 (0,9), 39 (18,4), 29 (7,0), 27 (7,2). IR. (liquide) 3130 (*m*), 2980 (*m*), 2940 (*m*), 1675 (*vs*, large), 1565 (*s*), 1460 (*s*), 1391 (*s*), 1257-1245 (*s*), 1165-1155 (*s*), 1030-1007 (*s*), 957 (*s*), 901 (*s*), 887-880 (*s*), 760 (*s*), 595 (*s*)  $cm^{-1}$ . Ethyl-2-méthyl-6-pyrazine (I, SM.); propylpyrazine (I, SM., IR.); aldéhyde benzoïque (SM.); (méthyl-5-furyl-2)-1-propanone-2 (I, SM.) (réf. synth. 20, chap. D). Les fragments SM. les plus typiques se retrouvent à  $m/e$  95 (méthyl-5-furfuryle) et 43 (acétyle). Thiolannone-3 (I, SM.).

*Région 6:* Ethyl-2-méthyl-6-pyrazine (I, SM.); propylpyrazine (I, SM.); méthyl-2-isopropyl-5-pyrazine (SM.); *cis*-oxyde de linalol (I, SM.); méthyl-2-vinyl-6-pyrazine (I, SM., IR.); méthyl-2-thiolannone-3 (I, SM., IR.); propionyl-2-furanne (I, SM.); (méthyl-5-furyl-2)-1-propanone-2 (I, SM., IR.); (furyl-2)-1-butanone-2 (I, SM.) (réf. synth. selon HASS et coll. [105]), les fragments SM. caractéristiques se retrouvent à  $m/e$  57, (propionyle), et 81 (furfuryle), SM.: 138 (22,6), 82 (15,7), 81 (67,3), 57 (100),

Schéma VI. Analyse par CG de la fraction C3 de l'extrait G F 10.

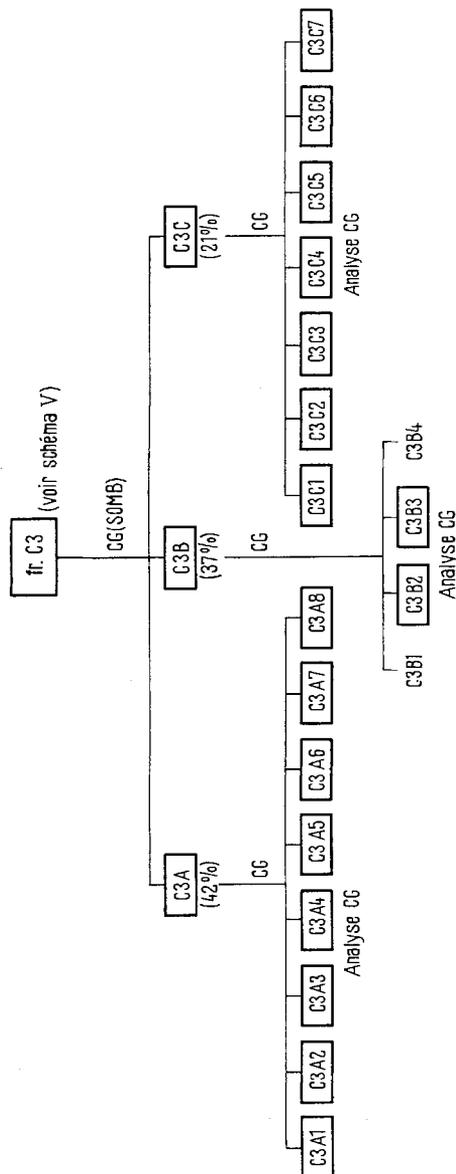


Tableau III. Détermination des indices de Kováts des constituants des fractions C3A et C3B

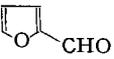
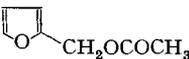
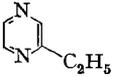
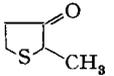
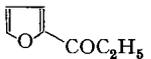
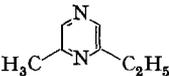
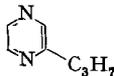
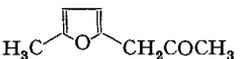
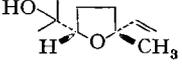
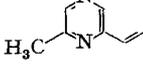
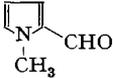
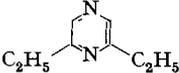
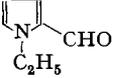
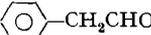
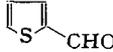
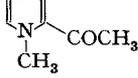
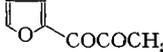
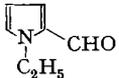
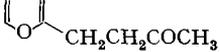
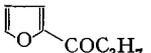
Produit	ISOMB(C 134)		ICarb. 20M (C 136)	
	Analyse (125°)	Synthèse	Analyse (175°)	Synthèse
C3A 	880	885 (100°)	1475	1488 (125°)
	807	814 (150°)	1498	1470 (150°)
	963	964 (100°)	1540	1542 (175°)
	967		1540	
	967		1540	
	900	902 (125°)	1380	1387 (175°)
	903		1382	
	930	935 (125°)	1540	1540 (175°)
	930		1540	
	977	964 (125°)	1594	1556 (150°)
	980		1602	
	990	994 (125°)	1594	1608 (175°)
	1000		1612	
	996		1602	
	1002		1614	
	990	991 (150°)	1432	1425 (175°)
	982		1442	
	998	997 (125°)	1472	1472 (175°)
	992		1480	
	1031	1032 (125°)	1594	1576 (150°)
	1038		1602	
	927	906 (125°)	1612	1590 (150°)
	1068	1070 (125°)	1480	1464 (150°)
	1010	996 (125°)	1542	1508 (150°)
	1037	1032 (125°)	1614	1600 (150°)

Tableau III (suite)

Produit	ISOMB (C 134)		I <sub>Carb.</sub> 20M (C 136)	
	Analyse (125°)	Synthèse	Analyse (175°)	Synthèse
	988	988 (125°)	1680	1680 (200°)
$C_5H_{11}-COOH$	985 1005	995 (125°)	1808 1810	1828 (175°)
	1060	1059 (125°)	1486	1455 (150°)
	1040	1041 (125°)	1676	1630 (150°)
	1050	1060 (125°)	1676	1670 (175°)
	1020	1026 (125°)	1699	1651 (150°)
	1007	984 (125°)	1750	1702 (150°)
	1055	1070 (125°)	1704	1692 (200°)
	1033	1029 (125°)	1800	1764 (175°)
C3B 	1039	1041 (125°)	1660	1630 (150°)
	1050 1062	1060 (125°)	1665 1667	1670 (175°)
	1068 1080	1083 (125°)	1683 1677	1685 (175°)

53 (25,2), 39 (3,7), 29 (64,8), 27 (21,8); *méthyl-1-formyl-2-pyrrole* (I, SM.) (réf. synth. selon SILVERSTEIN et coll. [107]), la valeur impaire de  $M$  (109) et la formule  $C_8H_7ON$  suggèrent la structure d'un pyrrole substitué par un groupe méthyle et un groupe aldéhydique, SM.: 109 (100), 108 (84,7), 80 (32,8), 64 (2,3), 53 (41,4), 42 (7,4), 39 (32,9), 27 (12,5); *acide hexanoïque* (I, SM.) (réf. FLUKA); ce produit à odeur caractéristique accompagne, sur colonne dolaire, la (furyl-2)-1-propanedione-1,2 et un acide non identifié (probablement hexénoïque)  $C_6H_8O_2$  dont on le sépare par CG sur SOMB, SM.: 99 (0,5), 87 (11,8), 73 (43,2), 70 (3,0), 60 (100), 55 (13,9), 45 (15,6), 41 (30,3), 27 (25,1).

Région 7: Diéthyl-2,6-pyrazine (I, SM.); éthyl-1-formyl-2-pyrrole (I, SM., IR.) (réf. synth. 21, chap. D), produit principal qu'on sépare difficilement sur SOMB de la (furyl-2)-1-butanone-2. La structure est indiquée par la ressemblance du SM. avec celui de l'homologue inférieur, le méthyl-

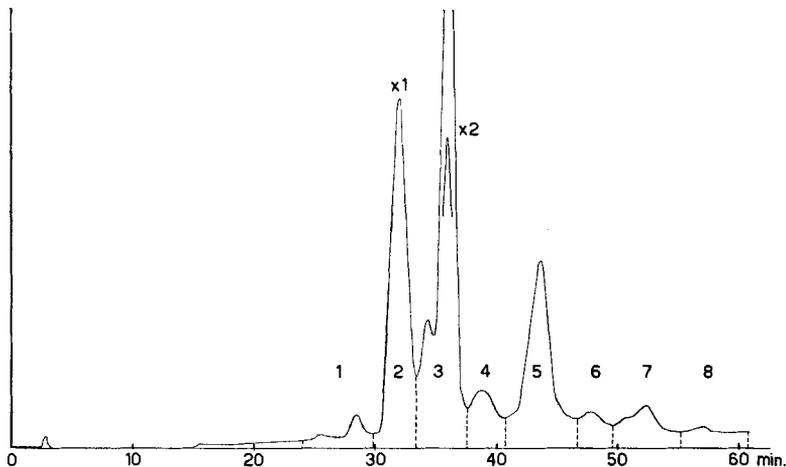


Fig. 17. CG de la fr. C3A (GF10).

C 152,  $t_d$ : 150°,  $t_f$ : 230°,  $\Delta$ : 1,3°/min.  $d_{He}$ : 30 ml/min

1-formyl-2-pyrrole. (Furyl-2)-butanone-3 (I, SM.); phényl-2-éthanal (I, SM.) (réf. FIRMENICH), SM.: 120 (21,1), 92 (21,5), 91 (100), 77 (2,6), 65 (15,7), 51 (5,4), 39 (9,4), 29 (0,9). Formyl-2-thiophène (I, SM., IR.) (réf. FLUKA). La composition isotopique de M indique la présence de soufre, et le fragment  $m/e$  83 correspond à la perte du groupe aldéhydique. La nature hétérocyclique du produit est confirmé par IR. SM.: 112 (90,4), 111 (100), 83 (11,9), 69 (2,0), 58 (8,9), 57 (7,6), 45 (15,2), 39 (24,9), 29 (2,3). IR. (liquide): 3105–3090 (*m*), 2830–2818 (*m*), 2790 (*m*), 1660 (*vs*, large), 1510 (*m*), 1415 (*s*), 1388 (*m*), 1353 (*m*, fine), 1231–1210 (*s*), 1045 (*s*), 860 (*m*, fine), 753 (*s*), 722 (*s*, large), 658 (*s*)  $cm^{-1}$ . Acide hexanoïque (I, SM.).

Région 8: Méthyl-1-acétyl-2-pyrrole (I, SM.); (furyl-2)-1-propanedione-1,2 (I, SM.).

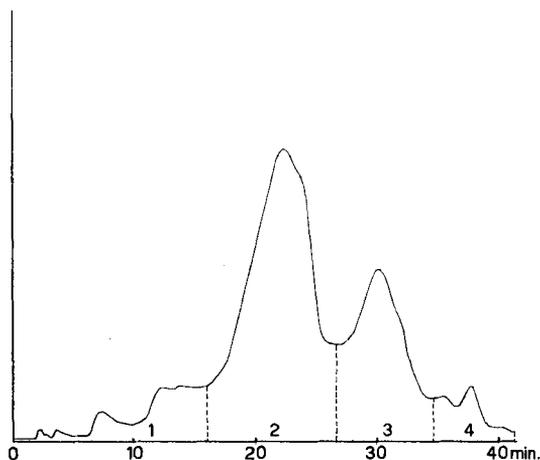


Fig. 18. CG de la fr. C3B (GF10).

C 138,  $t_c$ : 150°,  $d_{He}$ : 30 ml/min

*Région C3B*: Cette région est d'abord divisée en 4 sous-régions sur C 138 selon la courbe de la fig. 18. Les sous-régions recueillies présentent les importances relatives suivantes: -1: 10,5%, -2: 56,0%, -3: 26,5%, -4: 7,0%. Après évaluation organoleptique, seules les sous-régions 2 et 3, reconnues intéressantes, ont été soumises à une analyse plus approfondie:

*Sous-région C3B-2*: Elle a d'abord été soumise à un fractionnement sur colonne C 153 selon la courbe de la fig. 19, ce qui a fourni 10 régions: A (11,0%), B (5,0%), C (8,5%), D (4,4%), E

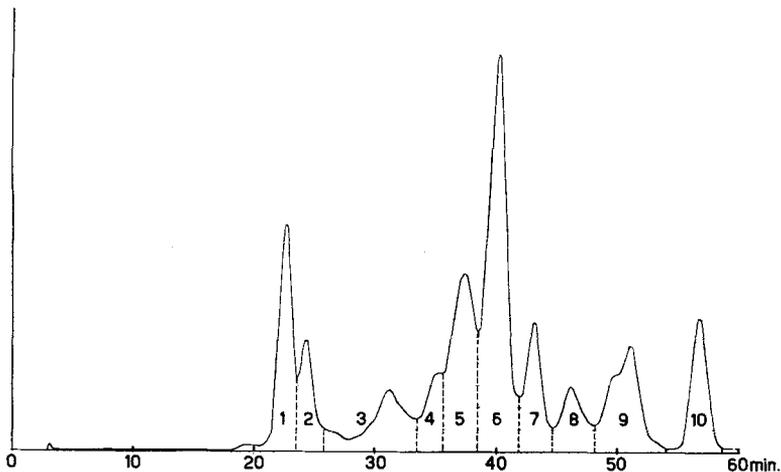


Fig. 19. CG de la fr. C3B2 (GF10).

C 153,  $t_d$ : 175°,  $t_f$ : 220°,  $A$ : 1,3°/min,  $d_{He}$ : 30 ml/min

(13,9%), F (26,4%), G (7,3%), H (5,0%), I (10,9%), J (7,6%). Chacune de ces régions a alors été divisée une ou deux fois sur C 135 à 125° pour les deux premières, et à 150° pour les 8 autres, avant d'être purifiée sur C 137 ( $t_c$ : 150°). La région 5 a de plus été analysée sur Carb. 20M et SOMB, et les indices de Kováts ont été déterminés à cette occasion. Produits identifiés:

*Région 1*: Diéthyl-2,6-pyrazine (SM, IR.); propylpyrazine (SM.); méthyl-2-isopropyl-5-pyrazine (SM.); cis-oxyde de linalol (SM., IR.) (I: voir tableau III) (réf. synth. selon FÉLIX et coll. [88]), SM.: 170 (0), 155 (4,1), 143 (1,4), 137 (4,6), 111 (31,7), 94 (37,6), 93 (28,9), 81 (18,8), 68 (33,0), 59 (100), 55 (33,5), 43 (52,7), 31 (10,6), 27 (12,2), IR. (liquide): 3430 (*m*, large), 2965 (*s*), 2870 (*m*), 1638 (*m*), 1465 (*m*), 1366 (*s*), 1170 (*s*), 1125 (*s*), 1048 (*s*), 1025 (*s*), 917 (*s*), 894 (*s*), 685 (*m*)  $cm^{-1}$ . SM. et IR. indiquent la stéréochimie du produit naturel: l'intensité relative des fragments *m/e* 155 et 137 est caractéristique (155 < 137) pour l'isomère *cis*, et de plus, le fragment 143 est absent dans le SM. de l'isomère *trans*. L'IR. présente en outre une région caractéristique à 1100–1200  $cm^{-1}$ .

*Région 2*: Oxyde de linalol (SM.); un mélange (SM., IR.) de diéthyl-2,5-pyrazine et de méthyl-2-propyl-6-pyrazine.

*Région 3*: Acétate de furfuryle (SM.); un mélange (SM., IR.) de propionyl-2-furanne et de (méthyl-5-furyl-2)-1-propanone-2.

*Région 4*: Aucun produit identifié.

*Région 5*: Ethyl-1-formyl-2-pyrrole (SM., IR.) (I: voir tableau III); (furyl-2)-1-butanone-3 (SM., IR.) (I: voir tableau III) (réf. synth. selon HARRIES et coll. [108]). Le SM. indique une fragmentation en groupes acétyle (*m/e* 43) et (furyl-2)-éthyle (*m/e* 95). Le fragment furfurylique (*m/e* 81) est également important. SM.: 138 (51,2), 123 (7,3), 95 (59,1), 81 (96,3), 67 (20,8), 53 (24,2), 43 (100), 39 (23,1), 27 (17,1), IR. (liquide): 3115 (*w*), 2915 (*m*), 1720–1707 (*vs*), 1595 (*m*), 1505 (*m*), 1427–1410 (*m*), 1360 (*s*), 1160 (*s*), 1077 (*m*), 1004 (*s*), 927 (*m*), 882 (*m*, fine), 800 (*m*), 730 (*vs*), 598 (*m*, fine)  $cm^{-1}$ . Butyryl-2-furanne (SM.) (I: voir tableau III) (réf. synth. selon HEID et coll. [106]). Le fragment SM. le plus intense (*m/e* 95) correspond au groupe furyle, sur lequel se trouve fixée une chaîne de 3 carbones, indiquée par les fragments 110, 123 et 138. Le groupe

furfuryle ( $m/e$  81), abondant dans les isomères précédemment identifiés, est ici quasi absent. SM.: 138 (11,1), 123 (6,4), 110 (46,6), 95 (100), 81 (1,2), 68 (2,8), 67 (2,7), 55 (2,9), 43 (4,6), 39 (23,9), 27 (9,9).

*Région 6: Méthyl-1-acétyl-2-pyrrole* (SM., IR.) (réf. synth. selon HESS et coll. [109]). Ce constituant à odeur puissante et fécaloïde possède un SM. caractéristique: valeur impaire de  $M$  (123), formule  $C_7H_9ON$ , perte aisée d'un groupe méthyle ( $m/e$  108). SM.: 123 (66,2), 108 (100), 80 (23,7), 65 (1,9), 53 (35,1), 43 (9,2), 39 (25,7), 27 (8,9). IR. (liquide): 3105 ( $m$ ), 2995 ( $m$ ), 2950 ( $m$ ), 1645 ( $s$ , large), 1525 ( $s$ ), 1475 ( $s$ ), 1395 ( $s$ , large), 1320 ( $s$ ), 1242 ( $s$ ), 1090 ( $s$ ), 1058 ( $s$ ), 940 ( $s$ ), 740 ( $s$ ), 630 ( $s$ ), 606 ( $m$ , fine)  $cm^{-1}$ .

*Région 7: Formyl-2-thiophène* (SM.); méthyl-1-acétyl-2-pyrrole (SM.); un mélange (SM., IR., F. 47–49°) comprenant le *maltol* (SM.) (réf. CHAS. PFIZER), SM.: 126 (100), 97 (14,9), 94 (7,9), 85 (4,3), 71 (48,7), 57 (22,1), 55 (36,5), 43 (67,5), 31 (22,3), 27 (22,9), un crésol indéterminé et l'*acétyl-2-méthyl-4-thiazole* (SM.) (réf. synth. selon METZGER et coll. [110]). La présence d'un fragment SM. important à  $m/e$  43 fait supposer qu'il s'agit d'un produit acétylé. La nature de l'hétérocycle est indiquée à la fois par la valeur impaire de  $M$  ( $m/e$  141) et la présence de pics isotopiques du S accompagnant plusieurs fragments. SM.: 141 (49,7), 126 (26,6), 113 (26,2), 99 (16,3), 72 (35,0), 71 (22,8), 45 (20,7), 43 (100), 39 (14,3), 27 (4,3).

*Région 8: (Furyl-2)-1-propanedione-1,2* (SM.); un crésol indéterminé ( $m$ - et/ou  $p$ -) (SM.).

*Région 9: Acide hexanoïque* (SM.); (*furyl-2)-1-propanedione-1,2* (SM., IR., F.) (réf. synth. 22 A, chap. D), cristaux jaunes, F. 55,2–56°, possédant une volatilité et une polarité proches de celles de l'acide hexanoïque qui l'accompagne souvent au cours des séparations CG. Son odeur douce et légèrement beurrée est caractéristique des  $\alpha$ -dicétones. Les 2 principaux fragments SM. correspondant aux masses  $m/e$  95 et 43 indiquent nettement la structure du produit: groupe furoyle accolé à un groupe acétyle. L'IR. et le F. apportent une preuve supplémentaire. *Acétyl-2-thiophène* (SM., IR., F.  $\sim 20^\circ$ ) (réf. synth. selon HEID et coll. [106]), indiqué par le SM.: pics isotopiques du soufre, intense fragment thénoylé ( $m/e$  111), perte d'un groupe acétyle ( $m/e$  43 et 83). La présence d'une fonction carbonyle est d'autre part confirmé par IR. (1660  $cm^{-1}$ ). SM.: 126 (33,8), 111 (100), 83 (9,4), 69 (1,7), 57 (5,1), 50 (1,5), 45 (7,5), 43 (12,0), 39 (21,7), 27 (0,6). IR. (liquide): 3095 ( $m$ ), 1660 ( $s$ , large), 1516 ( $s$ ), 1410 ( $s$ ), 1353 ( $s$ ), 1270 ( $s$ ), 1251 ( $s$ ), 1232 ( $m$ , fine), 1082 ( $m$ ), 1061 ( $m$ ), 1031 ( $m$ ), 1015 ( $m$ ), 960 ( $w$ ), 932 ( $s$ ), 855 ( $s$ ), 725 ( $vs$ ), 610 ( $s$ , fine), 590 ( $s$ , fine)  $cm^{-1}$ . *Formyl-2-méthyl-5-thiophène* (SM.) (réf. synth. selon BUU-HOI et coll. [111]). En plus des pics isotopiques du S, on observe dans le SM. la présence d'un fragment  $m/e$  97 indiquant la perte d'une fonction aldéhydique ( $m/e$  29). SM.: 126 (80,1), 125 (100), 97 (31,0), 69 (8,8), 58 (4,9), 53 (28,6), 45 (22,6), 39 (10,1), 27 (6,4).

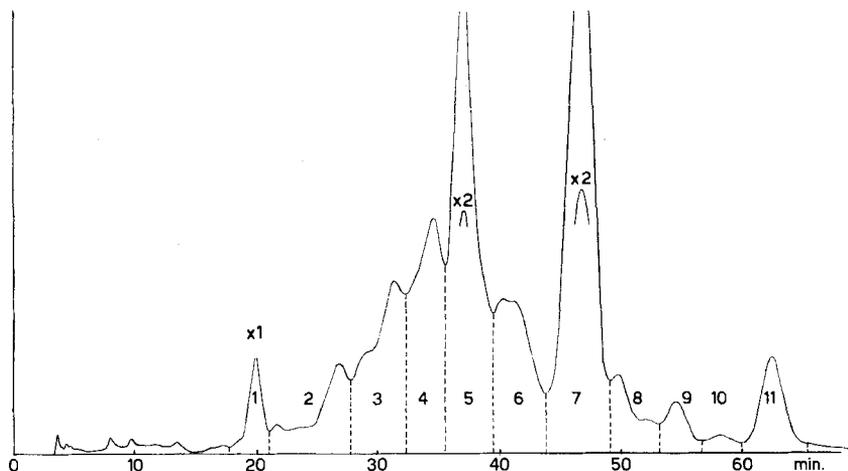


Fig. 20. CG de la fr. C3B3 (GF10).

C 153,  $t_d$ : 200°,  $t_f$ : 225°,  $\Delta$ : 0,9°/min,  $\dot{v}_{He}$ : 30 ml/min

*Région 10:* Seul le méthoxy-2-phénol a été identifié (SM., IR.) (réf. FLUKA), SM.: 124 (89,4), 109 (100), 94 (2,3), 81 (59,8), 77 (3,4), 65 (6,6), 53 (19,4), 39 (12,8), 27 (16,0).

*Sous-région C3B-3:* Comme la fraction précédente, cette sous-région a d'abord été divisée en 11 régions sur C 153 selon la courbe de la région fig. 20: A: 2,7%, B: 5,4%, C: 10,2%, D: 11,3%, E: 22,8%, F: 9,6%, G: 28,0%, H: 2,9%, I: 2,0%, J: 0,7%, K: 4,4%. Les constituants ont été isolés après un ou plusieurs passages sur C 135 ou C 151. Produits identifiés:

*Région 1:* Isobutyl-2-méthyl-3-pyrazine (SM.).

*Région 2:* Aucun produit identifié.

*Région 3: Méthyl-2-propionyl-5-furanne* (SM.) (réf. synth. selon FARRAR et coll. [90]). SM. tout à fait analogue à celui du propionyl-2-furanne identifié antérieurement, les pics principaux étant simplement déplacés de 14 unités vers les masses supérieures. SM.: 138 (24,5), 109 (100), 81 (1,2), 53 (10,6), 43 (3,4), 29 (4,1), 27 (8,2). (*Méthyl-5-furyl-2-1-butanone-3* (SM.) (réf. synth. selon ADLER & SCHMIDT [112]). On retrouve dans le SM. de cette substance des fragments analogues à ceux de son homologue inférieur, la (furyl-2)-1-butanone-3 précédemment identifiée. SM.: 152 (30,9), 137 (2,8), 109 (18,2), 95 (100), 82 (6,2), 81 (4,7), 67 (4,7), 53 (4,1), 43 (59,2), 27 (6,7).  $\alpha$ -Terpinéol (SM.).

*Région 4:* Aucun produit identifié.

*Région 5: Propionyl-2-méthyl-4-thiazole* (SM.) (réf. synth. selon METZGER et coll. [110]). Les fragments SM. les plus importants correspondent dans ce cas à la perte d'un groupe éthyle (*M-29*) et à la scission de la chaîne propionyle (*M-57*), un hydrogène terminal étant transféré sur l'azote au cours de la scission, ce qui explique la masse de l'ion résultant:  $m/e$  99. SM.: 155 (22,5), 127 (73,0), 126 (100), 99 (31,0), 72 (15,5), 71 (24,3), 57 (72,1), 45 (26,0), 39 (24,2), 29 (66,8).

*Région 6: Acétyl-2-méthyl-3-thiophène* (SM.) (réf. synth. selon FARRAR et coll. [90]). Le SM. est analogue à celui de l'acétyl-2-thiophène déjà identifié. La question de l'isomérisation a été résolue par comparaison avec les différents produits de synthèse, dont les fragments SM. présentent de faibles différences d'intensité: SM.: 140 (52,3), 125 (100), 109 (0,8), 97 (17,5), 69 (6,6), 53 (18,7), 45 (16,4), 43 (12,4), 39 (4,4), 27 (4,2).

*Région 7:* (*Méthyl-5-furyl-2-1-propanedione-1,2* (SM.); *propionyl-2-thiophène* (SM.) (réf. synth. selon HEID et coll. [106])). Le fragment SM. le plus intense ( $m/e$  111) correspond à la perte d'un groupe éthyle (*M-29*); un des fragments caractéristiques est celui à  $m/e$  83, qui correspond à l'élimination de la chaîne propionyle. SM.: 140 (23,4), 111 (100), 83 (6,5), 57 (3,3), 45 (3,0), 39 (16,1), 29 (3,5). *Acétyl-2-méthyl-5-thiophène* (SM.) (réf. synth. selon FARRAR et coll. [90]). Cette substance reste mélangée au produit précédent même après plusieurs séparations CG sur colonnes de polarités différentes. Sa structure peut cependant être déduite du SM., les pics caractéristiques étant nettement différents de ceux du propionyl-2-thiophène. SM.: 140 (43,4), 125 (100), 109 (4,8), 97 (12,7), 69 (4,3), 53 (24,1), 45 (11,4), 43 (11,0), 39 (5,7), 27 (4,8).

*Région 8: Acétyl-2-méthyl-4-thiophène* (SM.) (réf. synth. selon FARRAR et coll. [90]). Il s'agit du dernier des trois isomères méthylés de l'acétyl-2-thiophène. Son identification est basée uniquement sur la différence d'intensité observée pour les pics communs de chacun des trois produits. SM.: 140 (45,1), 125 (100), 97 (16,1), 69 (4,3), 53 (14,0), 45 (15,0), 43 (11,0), 39 (4,5), 27 (3,1).

*Régions 9 à 11:* Aucun produit identifié, quantités trop faibles.

*Région C3C:* Cette fraction a d'abord été divisée en 7 régions sur C 108 selon la courbe de la fig. 21. Les régions recueillies sont chromatographiées à diverses reprises sur C 116, C 132 et/ou C 150. Produits identifiés:

*Région 1:* Mélange de produits mineurs, parmi lesquels l'acétate de furfuryle (SM.), le propionyl-2-furanne (SM.), la méthyl-2-thiolanone-3 (SM.), l'aldéhyde benzoïque (SM.), la (furyl-2)-4-butanone-2 (SM.), le formyl-2-thiophène (SM.), la (furyl-2)-1-propanedione-1,2 (SM.), et le phénol (SM.) (réf. FLUKA), SM.: 94 (100), 66 (23,2), 65 (19,3), 55 (7,7), 47 (5,8), 40 (11,1), 39 (19,3), 27 (2,9).

*Région 2:* Mélange complexe, dans lequel on retrouve l'oxyde de linalol (SM.), l'acétyl-2-thiophène (SM.), le méthoxy-2-phénol (SM.) et le *m-crésol* (SM.) (réf. FLUKA). La comparaison des SM. et  $t_r$  des 3 crésols isomères permet l'identification de ce produit. SM.: 108 (100), 107 (83,3), 90 (10,1), 79 (24,1), 77 (21,0), 63 (4,4), 53 (9,2), 51 (8,7), 39 (14,7), 27 (7,0). Ont également été trou-

vés l'éthyl-4-phénol (SM.), la diéthyl-2,6-pyrazine (SM.), l'o-crésol (SM.), l'éthyl-1-formyl-2-pyrrole (SM.), le méthyl-1-acétyl-2-pyrrole (SM.), le (méthyl-5-furyl-2)-(furyl-2)-méthane (SM.), le méthyl-2-propionyl-5-furanne (SM.), le formyl-2-méthyl-5-thiophène (SM.) ainsi que la (furyl-2)-1-butanedione-1,2 (SM.) (réf. synth. 22B, chap. D) et la (méthyl-5-furyl-2)-1-propanedione-1,2

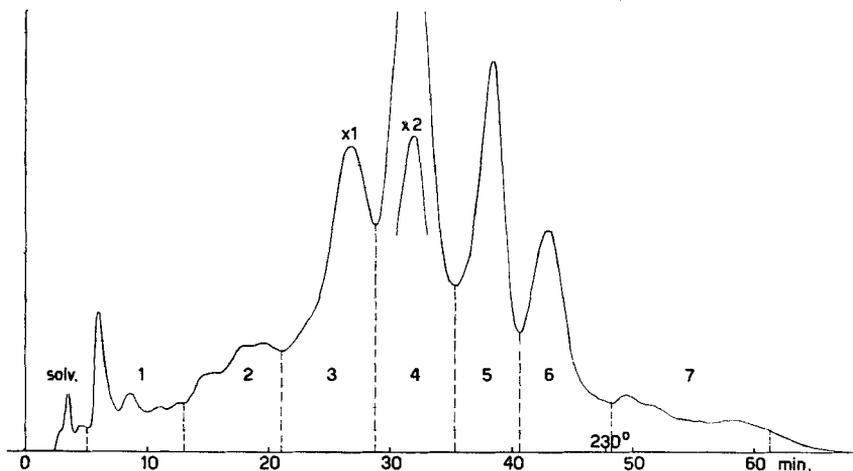


Fig. 21. CG de la fr. C3C (GF10).

C 108,  $t_d$ : 165°,  $t_f$ : 250°,  $\Delta$ : 2,3°/min,  $\bar{d}_{He}$ : 41 ml/min

(SM.) (réf. synth. 22C, chap. D). Le présence de ces deux dicétones furanniques est indiquée par leur couleur jaune et leur odeur typique. Le SM. est caractéristique et relativement facile à interpréter, la (furyl-2)-1-propanedione-1,2 ayant été trouvée antérieurement dans la région C3B. *Ethyl-4-phénol* (SM.) (réf. FLUKA). L'isomère en position *ortho* ayant déjà été identifié, une comparaison des SM. et  $t_r$  des 3 isomères à permis d'élucider la structure du produit naturel. SM.: 122 (29,8) 121 (2,5), 107 (100), 91 (3,2), 77 (13,3), 65 (3,2), 51 (4,4), 39 (7,2), 27 (3,2).

*Région 3: (Méthyl-5-furyl-2)-1-butanedione-1,2* (SM.) (produit principal) (réf. synth. 22D, chap. D), l'homologue supérieur de la dicétone trouvée dans la région précédente; éthyl-4-méthoxy-2-phénol (SM.), une  $\alpha$ -dicétone furannique supérieure  $C_9H_{10}O_3$  (SM.), un produit  $C_{10}H_{10}O$  (SM.). Ces substances sont accompagnées d'un grand nombre de produits mineurs, parmi lesquels un mélange (SM.) d'isoamyl-1-formyl-2-pyrrole et de (méthyl-2-butyl)-1-formyl-2-pyrrole, un méthyl-acétyl-thiophène (SM.), le diméthyl-3,4-phénol (SM.), le méthyl-4-propionyl-2-thiazole (SM.) et une méthyl-isoamyl-pyrazine (SM.).

*Région 4: Vinyl-4-méthoxy-2-phénol* (*p*-vinylgaïacol) (SM.) (produit principal). Déjà décrit et synthétisé par REICHSTEIN [70] [113], ce produit possède une odeur fleurie particulièrement typique. SM.: 150 (100), 135 (69,8), 107 (24,3), 89 (3,9), 77 (21,0), 63 (5,0), 51 (8,7), 39 (8,4), 27 (3,9). *Diméthoxy-3,4-styrène* (SM.) (réf. synth. 23, chap. D). Le SM. présente une analogie frappante avec celui du *p*-vinylgaïacol dont ce corps doit être l'éther méthylique d'après l'hypothèse la plus vraisemblable confirmée par la synthèse. (*Pyrryl-2)-1-butanedione-1,2* (SM.) (réf. synth. 24, chap. D). Le fait d'avoir trouvé des dicétones analogues dans les séries furanniques et thiophéniques ainsi que la couleur jaune et l'odeur caractéristique de ce produit nous ont permis d'élucider la structure déduite du SM. (*M* impair).

*Région 5: Méthyl-5-quinoxaline* (SM.). Les 3 méthyl-quinoxalines possibles ont été préparées selon LANDQUIST [114]. La méthyl-5-quinoxaline correspond au produit naturel. L'interprétation détaillée du SM. et sa discussion seront décrites ailleurs [64]. SM.: 144 (100), 143 (22,4), 117 (13,4), 90 (28,0), 89 (16,1), 63 (9,5), 58,5 (3,2), 51 (2,8), 39 (6,3). *Furfuryl-1-formyl-2-pyrrole* (SM.) (réf. synth. 25, chap. D). Le SM. de ce produit présente beaucoup d'analogies avec celui du furfuryl-1-acétyl-2-pyrrole antérieurement identifié, ce qui permet d'en déduire la structure, confirmée par synthèse. A également été isolé dans cette région un produit  $C_{10}H_8O_2$  (SM.).

*Régions 6 et 7:* Constituées par des mélanges complexes de produits peu volatils de p. mol. approximatif de 160 à 200, parmi lesquels un homologue supérieur du furfuryl-1-formyl-2-pyrrole. Les SM. trop embrouillés ne peuvent être interprétés.

*Fraction C7.* Des essais organoleptiques et un examen CG préliminaire ont montré que cette fraction contient principalement des bases organiques et surtout des pyrazines, qui font l'objet du travail suivant ce mémoire<sup>8</sup>). Ici nous n'examinerons que les constituants neutres. La fraction CV de l'extrait GF 9 (schéma III), qui présente de fortes analogies avec cette fraction, a été utilisée pour les mises au point qui ont abouti au procédé de séparation suivant: 36,2 g de CV dissous dans 200 ml d'éther sont débarrassés des constituants basiques par plusieurs lavages à l'acide sulfurique 20%. Les 21,6 g de produits neutres obtenus sont chromatographiés sur 1000 g d'acide silicique (MALLINCKRODT, 100 mesh, 15,4% d'eau) et élués par des systèmes de polarité progressive, variant du chlorure de méthylène au méthanol. Seule une fraction intermédiaire a été analysée par CG et SM. (C 109 et C 101); produits identifiés: acétate de furfuryle (SM.); furfuryl-1-formyl-2-pyrrole (SM.); *anhydride diméthyl-2,3-maléique* (A) (SM., IR.); *anhydride éthyl-2-méthyl-3-maléique* (B) (SM., IR., NMR.). L'interprétation du SM. de ces 2 produits fait supposer qu'il s'agit d'anhydrides, fait soutenu par analyse IR. [115]. La structure du premier a été confirmée par comparaison avec un produit commercial (réf. FLUKA) tandis que le second était identifié par spectroscopie SM., IR. et NMR., cette dernière mettant en évidence la nature des 2 substituants. (A) SM.: 126 (30,1), 82 (46,2), 67 (2,2), 54 (100), 53 (31,8), 51 (12,2), 50 (12,9), 39 (86,8), 27 (28,9). (B) SM.: 140 (66,7), 125 (2,5), 122 (1,9), 112 (63,5), 94 (3,7), 83 (4,4), 68 (47,3), 67 (100), 53 (65,4), 39 (36,1), 27 (27,7). NMR.<sup>9</sup>): 2,52 ppm (g, J = 7,5 cps, 2 H), 2,09 ppm (s, 3 H), 1,22 ppm (t, J = 7,5 cps, 3 H). Cette fraction contient également divers produits de structure indéterminée: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (SM.), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (SM., IR.), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (SM.), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> (SM.), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (une pyridine substituée?, SM., IR., NMR.), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (homologue du précédent, SM.), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (SM.), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (SM.), et enfin C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S (SM.).

#### D. Synthèse des produits nouveaux

1) (*Méthyl-5-furyl-2*)-(furyl-2)-méthane. Ce produit est préparé selon la méthode utilisée pour obtenir le bi-(furyl-2)-méthane ou le bi-(méthyl-5-furyl-2)-méthane [78]: 82 g de méthyl-2-furanne et 98 g d'alcool furfurylique sont condensés en présence de 10 g d'eau par l'introduction lente et sous agitation de 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. La réaction exothermique est contrôlée en réfrigérant le ballon avec de la glace. Après l'avoir agité une nuit, on dilue le mélange réactionnel avec de l'éther, et puis on le traite à l'hydrogencarbonate de sodium solide jusqu'à neutralité. Une grande partie du produit brut est constituée par des produits polymérisés. L'extrait étheré est séché sur sulfate de sodium, concentré puis fractionné. La fraction principale (Eb. 85–110°/12 Torr) contient le produit désiré (mis en évidence par CG) ainsi que les homologues supérieurs et inférieurs qui se sont formés au cours de la réaction. Un deuxième fractionnement avec une colonne à bande tournante permet de séparer le (méthyl-5-furyl-2)-(furyl-2)-méthane (Eb. 88–91°/12 Torr), liquide incolore à odeur de champignon caractéristique. SM.: 162 (100), 161 (24,1), 147 (24,1), 134 (5,1), 133 (7,6), 119 (23,3), 108 (8,6), 105 (9,5), 95 (8,3), 91 (53,2), 81 (13,0), 65 (8,8), 53 (13,9), 51 (11,1), 43 (38,5), 39 (9,5). IR. (liquide): 3112 (m), 2925 (m), 1593 (m), 1563 (s), 1501 (m), 1448 (m), 1420 (m), 1380 (m), 1213 (s), 1146 (s), 1071 (m), 1017–1007 (s), 963 (m), 949 (m), 933 (m), 882 (m), 779 (s), 758–750 (s), 727 (s), 596 (s) cm<sup>-1</sup>.

2) (*Méthyl-5-furfuryl*)-1-pyrrole. Préparé à l'aide de la méthode d'ELMING [116], qui permet d'obtenir des pyrroles N-alcylés par réaction d'une amine sur un dialcoyloxy-2,5-tétrahydrofuranne. La méthyl-5-furfurylamine préparée en partant du méthyl-5-furfuraldéhyde [117] est mise en réaction avec le diéthoxy-2,5-tétrahydrofuranne dans les conditions suivantes: on dissout 0,15 moles de chacun de ces produits dans 30 ml d'acide acétique glacial et chauffe 2 h à reflux sous azote et à l'abri de la lumière. Après addition d'eau, extraction à l'éther et évaporation du solvant, on isole le produit par distillation (rendement 60%). Eb. 104°/11 Torr, liquide incolore à odeur végétale du type champignon. SM.: 161 (26,4), 95 (100), 94 (6,7), 80 (1,1), 67 (3,4), 53 (3,4), 51 (2,8), 43 (7,3), 41 (4,5), 39 (3,4). IR. (liquide): 3105 (m), 2925 (m), 1682 (m), 1567 (s),

<sup>8</sup>) 14<sup>e</sup> communication, Helv. 50, 694 (1967).

<sup>9</sup>) Nous remercions le Dr A. MELERA, VARIAN ASS., Zurich, de la mesure de ce spectre.

1494 (s), 1439 (m), 1399 (m), 1274 (s), 1214 (s), 1086 (s), 1067 (s), 1019 (s), 997 (m), 973–965 (m), 953 (m), 907 (m), 787 (vs, large), 759 (s), 720 (vs, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

3) *Pentyl-2-furanne*. Le (furyl-2)-1-pentanol-1 (préparé selon PONOMAREV et coll. [118]) est déshydraté par passage dans un four rempli d'alumine (catalyseur SPENCER), à 260–280° et sous 10 Torr. On obtient ainsi un mélange de *cis*- et de *trans*-(furyl-2)-1-pentène-1 qui, par réduction catalytique en présence de nickel de RANEY, fournit le pentyl-2-furanne, liquide incolore à odeur fruitée. Eb. 57–59°/10 Torr,  $d_4^{23} = 0,8837$ ,  $n_D = 1,4462$ . SM.: 138 (14,8), 123 (0,8), 109 (1,6), 95 (3,9), 82 (23,5), 81 (100), 71 (4,4), 67 (1,9), 53 (11,1), 41 (6,3), 27 (8,1). IR. (liquide): 3100 (w), 2920–2860 (s), 1595 (m), 1502 (m), 1458 (m), 1377 (m), 1175 (m), 1145 (m), 1007 (s), 922 (m), 883 (m), 793 (s), 725 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

4) *Méthyl-2-éthyl-4-thiophène*. L'acétyl-3-thiophène (produit intermédiaire de la synthèse du vinyl-3-thiophène selon TROYANOVSKI [84]) est réduit selon HUANG-MINLON en éthyl-3-thiophène (Eb. 109–111°/270 Torr,  $n_D^{23} = 1,5120$ ,  $d_4^{22,5} = 0,9942$ ). La formylation selon SICE [119] fournit comme seul aldéhyde le formyl-2-éthyl-4-thiophène (Eb. 128–130°/40 Torr,  $n_D^{23} = 1,5650$ ,  $d_4^{23} = 1,124$ ). Une seconde réduction selon HUANG-MINLON permet d'obtenir le produit désiré: Eb. 110–111°/160 Torr,  $n_D^{23} = 1,5090$ ,  $d_4^{23} = 0,9694$ . SM.: 126 (40,2), 125 (7,3), 111 (100), 97 (7,1), 85 (2,4), 67 (4,5), 59 (4,9), 53 (3,4), 45 (12,3), 39 (6,9), 27 (3,9). IR. (liquide): 3100–3050 (w), 2980–2930–2880 (s), 1660 (w), 1560 (m), 1450 (s), 1207 (m), 1122 (m), 913 (w), 848 (m), 827 (s), 785 (w), 737 (s, large), 683 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Une autre méthode de synthèse de cette substance est décrite par PERVEEV et coll. [120].

5) *(Méthyl-2-butyl)-1-pyrrole*. On fait réagir 40 g d'acide mucique et 18 g de méthyl-2-butylamine suivant le procédé décrit par REICHSTEIN [85]. L'extrait hexanique du mélange réactionnel est concentré puis distillé, fournissant 0,49 g de (méthyl-2-butyl)-1-pyrrole, liquide jaune pâle à odeur puissante (note verte et métallique);  $n_D^{25} = 1,4720$ ,  $d_4^{22} = 0,8718$ . SM.: 137 (45,2), 122 (2,3), 108 (2,2), 81 (100), 80 (72,0), 68 (16,2), 67 (12,5), 53 (15,3), 41 (14,8), 27 (11,1). IR. (liquide): 3120 (w), 2950–2890 (s), 1720 (w), 1675 (w), 1545 (m), 1495 (m), 1460 (m), 1377–1356 (m), 1278 (s), 1083 (s), 1057 (s), 965 (m), 720 (vs, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$  Calc. C 78,77 H 11,02% Tr. C 78,52 H 11,20%

6) *Méthyl-5-heptanedione-3,4 (A)*. 15 g d'oxo-2-butanol-1 (0,17 mole), 12,3 g de butanone (0,17 mole) et 2,5 ml de HCl concentré sont chauffés à ébullition dans un ballon surmonté d'une colonne VIGREUX (longueur 15 cm). Le distillat hétérogène se sépare en une couche légère de couleur jaune et une couche inférieure de teinte plus pâle. La couche supérieure est neutralisée avec de l'hydrogénocarbonate de sodium solide, séchée sur sulfate de sodium, puis distillée. La fraction distillant à 63–67°/40 Torr (1,3 g de produit jaune) est analysée par CG (C 52): mélange de la dicétone cherchée et du cétoalcool de départ. Ces produits sont séparés par CG préparative. La dicétone est un liquide jaune à odeur fruitée-beurrée. SM.: 142 (3,6), 85 (17,3), 57 (100), 43 (3,6), 41 (15,9), 29 (36,4), 27 (9,2). IR. (liquide): 3410 (w), 2970–2940–2880 (s), 1705 (s), 1455 (s), 1405–1380–1345 (m), 1075 (m), 900 (s), 810–785–760 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Méthyl-6-heptanedione-3,4 (B)*. Nous avons obtenu ce produit, préparé antérieurement par LOCQUIN [86], en faisant réagir 20 g d'oxo-2-butanol-1 (0,227 mole), 16,5 g d'isobutanal (0,227 mole) et 3 ml d'HCl concentré (réaction exothermique). Par distillation, on obtient 8,6 g de dicétone pure; liquide jaune à odeur fruitée-beurrée. Eb. 53–54°/15 Torr;  $n_D^{20} = 1,4151$ ,  $d_4^{20} = 0,9019$ . SM.: 142 (5,1), 85 (36,6), 57 (100), 43 (13,2), 41 (20,6), 29 (35,5), 27 (11,2). IR. (liquide): 3410 (w), 2955–2870 (s), 1705 (s), 1460 (m), 1395–1380–1365–1345 (m), 1085 (m), 905 (m), 775 (m), 685 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  Calc. C 67,5 H 9,93% Tr. C 67,51 H 9,91%

7) *Méthylthio-1-butanone-2*. A 65 ml d'alcool, contenant 0,11 mole d'éthylate de sodium, on ajoute (entre 0 à 5°) 5,25 g (0,11 mole) de méthane-thiol, puis, sous bonne agitation, goutte à goutte, et durant 30 min. 13 g (0,122 mole) de chloro-1-butanone-2 (préparée selon GRUNDMANN [121]); la réaction est immédiate (précipitation de NaCl) et on la termine par un court chauffage à reflux. Après filtration du sel, concentration, seconde filtration puis distillation, on obtient 9,7 g de méthylthio-1-butanone-2, liquide incolore à odeur de champignon avec note d'ail. Eb. 52–53°/ 8 Torr;  $n_D^{20} = 1,4700$ ,  $d_4^{22} = 0,9970$ . SM.: 118 (48,0), 90 (10,3), 62 (19,4), 61 (96,0), 57 (100), 45 (15,2),

35 (16,4), 29 (77,7). IR. (liquide): 3550–3400 (*w*), 2990–2935 (*s*), 1710 (*s*), 1412 (*s*), 1343 (*s*), 1192 (*s*), 1105 (*s*), 1050–1033 (*m*), 987–970 (*m*), 809 (*m*), 723 (*w*), 685 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}$  Calc. C 50,83 H 8,53% Tr. C 50,70 H 8,30%

8) *Sulfure de (méthyl-5-furyl-2)-méthyle*. La synthèse de sulfures de ce genre, ayant une liaison directe soufre-furanne, a été décrite récemment par GOLDFARB et coll. [122] sans inclure celle de ce produit: ils traitent du furyl-lithium par du soufre, puis mettent l'intermédiaire formé, en présence de l'halogénure approprié. Nous avons utilisé une méthode différente; on fait réagir le chlorure de méthanesulfényle – produit très réactif [123] – sur le furanne en présence de pyridine: 4,1 g de méthyl-2-furanne sont dissous dans 60 ml d'éther contenant 4,0 g de pyridine; en 30 min et sous agitation, on ajoute 4,1 g de  $\text{CH}_3\text{SCL}$  en maintenant la température à 0°. On laisse ensuite revenir à la température ambiante. Après dilution à l'eau et extraction à l'éther (lavé à l'hydrogencarbonate de sodium) on obtient le produit désiré (1,0 g soit 15,6%): Eb. 80°/45–50 Torr, liquide jaune clair à odeur puissante, soufrée et épicee. SM. (voir aussi [64]): 128 (100), 113 (72,5), 98 (1,6), 85 (41,2), 81 (1,8), 69 (7,0), 53 (6,0), 45 (17,1), 43 (11,1), 27 (7,3). IR. (liquide): 3090 (*w*), 2900 (*s*), 1595 (*s*), 1498 (*s*), 1439–1428 (*s*), 1336 (*m*), 1310 (*m*), 1214 (*s*), 1192 (*s*), 1110 (*s*), 1015 (*s*), 968 (*s*), 952 (*s*), 932 (*s*),  $\sim 785$  (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

9) *Isovalérate de furfuryle (A), méthyl-2-butyrate de furfuryle (B), diméthyl- $\beta,\beta'$ -acrylate de furfuryle (C), crotonate de furfuryle (D)*. Ces esters furfuryliques ont été préparés par la réaction classique [68a] de l'alcool furfurylique avec l'anhydride ou le chlorure de l'acide approprié.

(A) Isovalérate: Eb. 97–98°/11 Torr. SM.: 182 (16,3), 98 (29,7), 85 (12,3), 81 (100), 80 (9,1), 69 (1,6), 57 (20,3), 53 (13,1), 52 (11,5), 41 (11,0). IR. (liquide): 3130 (*w*), 2960–2880 (*s*), 1728 (*s*), 1502 (*m*), 1467 (*s*), 1370–1351 (*s*), 1290 (*s*), 1250–1227 (*s*), 1180–1165 (*s*), 1117–1093 (*s*), 1015 (*s*), 992 (*s*, large), 948 (*m*), 919 (*s*), 883 (*m*), 814 (*m*), 742 (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

(B) Méthyl-2-butyrate: Eb. 96–98°/11 Torr. SM.: 182 (15,4), 98 (10,8), 85 (7,0), 82 (5,9), 81 (100), 80 (4,9), 57 (23,5), 53 (12,7), 52 (8,4), 41 (10,3), 39 (5,4), 29 (10,3), 27 (11,1). IR. (liquide): 3155–3125 (*w*), 2970–2940 (*s*), 2885 (*m*), 1723 (*s*, large), 1502 (*m*), 1458 (*s*), 1380 (*m*), 1348 (*m*), 1291 (*m*), 1259–1226 (*s*), 1172 (*s*), 1140 (*s*, large), 1075 (*s*), 1013 (*s*), 971 (*m*), 950 (*m*), 920 (*s*), 885 (*m*), 813 (*m*), 741 (*s*), 599 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

(C) Diméthyl- $\beta,\beta'$ -acrylate: Eb. 113–115°/11 Torr. SM.: 180 (14,8), 135 (3,1), 97 (5,2), 83 (83,3), 81 (100). 55 (15,8), 53 (17,6), 39 (10,6), 27 (15,5). IR. (liquide): 3150–3120 (*w*), 2975–2935–2910 (*m*), 1710 (*s*), 1650 (*s*), 1501 (*m*), 1440 (*s*), 1376 (*m*), 1342 (*m*), 1263 (*m*), 1222 (*s*), 1140 (*s*, large), 1070 (*s*), 1013 (*m*), 987 (*s*), 920 (*m*), 882 (*m*), 847 (*m*), 814 (*m*), 740 (*s*), 597 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

(D) Crotonate: Eb. 96–98°/11 Torr. SM.: 166 (30,5), 151 (1,7), 148 (2,7), 121 (17,8), 98 (16,8), 97 (14,4), 81 (95,5), 69 (100), 53 (24,2), 52 (22,9), 41 (27,3), 39 (20,7), 27 (13,9). IR. (liquide): 3150–3125 (*w*), 2970–2945–2920 (*m*), 1720 (*s*), 1655 (*s*), 1500 (*m*), 1442 (*s*), 1374–1366 (*m*), 1304–1290 (*s*), 1255 (*s*, large), 1224 (*m*), 1175–1147 (*s*), 1100 (*s*), 1078 (*m*), 1010 (*s*, large), 966 (*s*), 818 (*s*), 883 (*m*), 835 (*m*), 815 (*m*), 744 (*s*), 598 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

Tous ces esters sont des liquides incolores à odeur agréable et fruitée.

10) *Formiate de thényle*. Préparé selon la méthode utilisée pour le formiate de furfuryle [68a] (traitement de l'alcool thénylique [80] avec l'anhydride mixte acétique-formique): liquide incolore, Eb. 87–88°/15 Torr. SM.: 142 (50,1), 114 (7,8), 97 (100), 96 (52,2), 85 (9,0), 70 (5,7), 58 (5,2), 53 (12,4), 45 (35,9), 39 (13,4). IR. (liquide): 3105 (*m*), 2940 (*m*), 1720 (*s*, large), 1538 (*m*), 1438 (*m*), 1368 (*m*), 1280 (*m*), 1230 (*s*), 1150 (*vs*, large), 1040 (*m*), 978 (*m*), 915 (*m*), 886 (*m*), 855 (*s*), 832 (*s*, large), 704 (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ . UV. (Et):  $\lambda_{\text{max}}$  232,2 nm.

11) *Furyl-2-thiocarboxylate de méthyle*. Ce produit est préparé par la méthode générale de synthèse des thioesters [63b]: la réaction du chlorure de furoyle [68b] sur le méthaneithiol, en présence de pyridine, fournit le produit brut qui est purifié par distillation: Eb. 92–93°/11 Torr, liquide incolore à odeur puissante et soufrée. SM.: 142 (26,2), 95 (100), 67 (3,3), 47 (2,2), 45 (4,1), 39 (15,9). IR. (liquide): 3130 (*m*), 2930 (*m*), 1657 (*s*, large), 1566 (*s*), 1460 (*s*), 1382 (*s*), 1312 (*m*), 1248 (*s*, large), 1225 (*s*), 1153 (*s*, large), 1078 (*s*), 1015 (*s*, large), 965–947 (*vs*), 884 (*s*), 848 (*vs*), 757 (*vs*), 686 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

12) *Sulfure de (méthyl-5-furfuryl-2)-méthyle*. On utilise la méthode décrite [63a] pour la synthèse du sulfure de furfuryl-méthyle. Le (méthyl-5-furyl-2)-méthaneithiol préparé selon KOFOD [124] est transformé en thioéther par réaction avec le sulfate de méthyle: Eb. 71,5–72°/11 Torr,

liquide incolore à odeur puissante et soufrée. SM.: 142 (20,2), 127 (0,5), 95 (100), 67 (3,6), 51 (3,1), 45 (3,6), 43 (17,1), 27 (2,3). IR. (liquide): 3110 (*w*), 2925 (*m*), 1620 (*m*), 1565 (*s*), 1436–1423 (*m*), 1230–1217 (*s*), 1134 (*m*), 1019 (*s*), 996 (*m*), 980 (*m*), 960 (*s*), 943 (*m*), 782 (*vs*, large), 740 (*m*), 695 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

13) *Sulfure difurfurylique*. Obtenu par la méthode générale [63a] de synthèse des sulfures de furfuryle. 39,9 g (0,35 mole) de (furyl-2-)-méthanethiol sont dissous dans 100 ml d'Et contenant 19,6 g de KOH (0,35 mole). A ce mélange refroidi et agité on ajoute une solution dans 550 ml d'éther absolu de 0,35 mole de bromure de furfuryle obtenu selon ZANETTI [69]. On laisse revenir à la température ambiante, puis on chauffe 2 h à reflux. On dilue à l'éther, lave avec beaucoup d'eau et distille après séchage et évaporation du solvant: Eb. 135–143°/14 Torr, liquide incolore cristallisant lentement. F. 31–32° (Et). SM.: 194 (15,0), 126 (8,3), 113 (16,0), 95 (3,5), 85 (3,2), 81 (100), 69 (1,3), 53 (16,9), 45 (11,5), 39 (4,8). IR. (liquide): 3145 (*m*), 2930 (*m*), 1723 (*m*), 1598 (*m*), 1503 (*s*), 1408 (*m*), 1246 (*s*), 1207 (*m*), 1148 (*s*, large), 1064 (*s*), 1010 (*s*, large), 935 (*s*, large), 884 (*m*), 807 (*s*, large), 734 (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

14) *Ethanedioate de furfuryle*. Préparé comme les autres thioesters par réaction entre le furyl-2-méthanethiol et le chlorure d'acétyle en présence de pyridine [63b]: Eb. 90–92°/12 Torr, liquide incolore à odeur puissante et soufrée. SM.: 156 (16,3), 114(3,6), 113 (3,6), 81 (100), 53 (17,5), 45 (8,3), 43 (27,0), 27 (6,7). IR. (liquide): 3160 (*w*), 3005 (*w*), 1692 (*s*, large), 1600 (*m*), 1503 (*m*), 1400 (*m*), 1355 (*m*), 1248 (*m*), 1140–1104 (*s*, large), 1070 (*m*), 1010 (*s*), 956 (*s*, large), 933 (*s*), 883 (*m*), 808 (*m*), 737 (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

15) (*Thiényl-3*)-1-propanedione-1,2 (A), (*thiényl-2*)-1-propanedione-1,2 (B). On peut préparer ces deux  $\alpha$ -dicétones par oxydation des monocétones correspondantes selon plusieurs méthodes. L'oxydation par l'oxyde de sélénium fournissant des rendements assez médiocres, nous avons préféré la synthèse *via* les  $\alpha$ -oximino-cétones, utilisée récemment dans la série des dicétones furanniques [12].

(A): 4,5 g de propionyl-3-thiophène [125] sont oxydés à l'aide de nitrite d'isoamyle en (oximino-2-propionyle)-3-thiophène (solide, non purifié) qui est ensuite hydrolysé par distillation à la vapeur d'eau en solution sulfurique diluée. L'extraction du distillat fournit la dicétone brute qui est purifiée par micro-distillation (1,6 g soit 40%): Eb. 100–125° (température du bain)/11 Torr, liquide jaune à odeur beurrée et fruitée. SM.: 154 (2,9), 111 (100), 83 (22,0), 57 (1,9), 45 (4,9), 43 (14,9), 39 (24,0). IR. (liquide): 3115 (*m*), 1705 (*s*), 1655 (*s*), 1505 (*s*), 1412 (*s*), 1350 (*s*), 1280 (*m*), 1198 (*s*), 1142 (*s*, large), 1075 (*m*), 933 (*m*), 877 (*m*), 850 (*s*), 810 (*s*), 710 (*s*, large), 580 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ . UV. (Et):  $\lambda_{\text{max}}$  216 et 265 nm.

(B): Le propionyl-2-thiophène a été oxydé selon BOUVEAULT et coll. [126] en (thiényl-2)-1-propanedione-1,2 (cristaux jaunes): Eb. 101–105°/12 Torr. SM.: 154 (6,3), 111 (100), 83 (9,8), 57 (3,5), 45 (2,8), 43 (14,0), 39 (20,8). IR. (liquide): 3090 (*m*), 1710 (*s*), 1642 (*s*), 1500 (*s*), 1407 (*s*), 1347 (*s*), 1295 (*m*), 1224–1215 (*s*), 1158 (*s*), 1100 (*m*), 1078 (*m*), 1050 (*s*), 1010 (*s*), 892 (*s*), 857 (*s*), 827 (*s*), 726 (*vs*, large)  $\text{cm}^{-1}$ . UV. (Et):  $\lambda_{\text{max}}$  203 et 296 nm.

16) (*Méthyl-5-furyl-2*)-1-butanone-2. Cette cétone est facilement accessible grâce à la méthode élégante de Hass et coll. [105]: on condense l'aldéhyde méthyl-5-furfurylique avec le nitro-1-propane en un produit fournissant par réduction l'oxime correspondante que l'on hydrolyse ensuite en milieu acide. La cétone formée est séparée par entraînement à la vapeur d'eau, extraite à l'éther puis distillée. Eb. 97–100°/15 Torr, liquide incolore à odeur fruitée. SM.: 152 (12,1), 95 (100), 79 (0,7), 67 (2,4), 57 (12,4), 51 (3,0), 43 (13,4), 29 (13,4). IR. (liquide): 3130–3105 (*w*), 2980 (*s*), 2940–2925 (*m*), 1715 (*s*, large), 1612 (*m*), 1564 (*s*), 1455 (*m*), 1408 (*m*), 1375 (*m*), 1347 (*m*), 1216 (*s*), 1170 (*m*), 1105 (*m*), 1018 (*s*), 960 (*m*), 943 (*m*), 781 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

17) *Isoamyl-1-formyl-2-pyrrole* (A), (*méthyl-2-butyl*)-1-formyl-2-pyrrole (B). Ces deux aldéhydes pyrroliques sont préparés par formylation des pyrroles N-substitués obtenus en partant de l'amine correspondante et du diméthoxy-2,5-tétrahydrofuranne [116]. Le premier (A) a été décrit par REICHSTEIN [76] qui l'a préparé d'une façon plus compliquée. La formylation d'après VILSMIEIER, effectuée par exemple par SILVERSTEIN et coll. [107], fournit comme produit principal l'aldéhyde en position 2 accompagné d'une petite quantité de l'isomère en position 3 moins volatil, que l'on peut facilement séparer par distillation.

(A): Eb. 110–115° (temp. bain)/11 Torr, liquide incolore à odeur verte. SM.: 165 (72,3), 150 (6,8), 148 (9,8), 136 (45,7), 122 (62,3), 109 (100), 108 (56,8), 95 (16,1), 94 (49,1), 81 (71,2), 80 (70,7),

68 (14,6), 53 (31,1), 43 (48,0), 27 (34,1). IR. (liquide): 2960–2930 (s), 2875 (m), 2810 (m), 2725 (m), 1670 (s), 1520 (m), 1480–1467 (m), 1405 (s), 1367 (s), 1320 (s), 1215 (m), 1167 (w), 1115 (w), 1070 (s), 1027 (m), 930 (w), 860 (m), 607 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

(B): Eb. 103–105°/11 Torr, liquide incolore à odeur verte, menthée. SM.: 165 (93,1), 150 (7,9), 148 (22,1), 136 (69,0), 122 (5,5), 109 (46,2), 108 (100), 95 (50,0), 94 (50,7), 81 (45,2), 80 (55,5), 68 (19,3), 53 (39,0), 41 (59,3), 27 (49,3). IR. (liquide): 2965–2935 (s), 2880 (m), 2810 (m), 2725 (m), 1663 (s), 1524 (m), 1478–1461 (m), 1403 (s), 1369 (s), 1313 (s), 1217 (m), 1186 (w), 1110 (w), 1070 (s), 1027 (m), 967 (w), 910 (w), 608 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

18) *Ether méthyl-5-difurfurylique*. La synthèse de cet analogue de l'éther difurfurylique [66] [69] nous a donné quelques difficultés: on peut l'obtenir soit par condensation en milieu alcalin de l'alcool méthyl-5-furfurylique avec le bromure de furfuryle, soit par condensation du méthyl-5-bromométhyl-2-furanne avec l'alcool furfurylique. C'est cette dernière voie que nous avons finalement choisie: le méthyl-5-bromométhyl-2-furanne est préparé par bromation, à l'aide de N-bromosuccinimide, du diméthyl-2,5-furanne selon BUU-HOÏ et coll. [128]. On utilise le dérivé halogéné, très instable, sous forme de sa solution étherée brute, en se basant sur un rendement de bromation de 70%. A 0,066 mole de bromure dissous dans 35 ml d'éther absolu, on ajoute 7,4 g (0,13 mole) de KOH pulvérisé puis sous agitation et en 10 minutes 19,3 g (0,2 mole) d'alcool furfurylique; on laisse reposer une nuit puis on évapore le solvant. Le résidu est chauffé 45 min à environ 70° (forte résinification) puis à l'éther après dilution avec 10 ml d'eau. La distillation de l'extrait fournit 3,3 g d'une fraction Eb. 87–89°/0,03 Torr qui contient le produit désiré (CG, SM.). Un fractionnement ultérieur fournit le produit pur (Eb. 67–70°/0,005 Torr): liquide incolore et visqueux à odeur de champignon. SM.: 192 (12,8), 124 (1,3), 111 (11,7), 96 (50,6), 95 (100), 81 (48,8), 67 (2,2), 53 (15,7), 43 (15,5), 39 (8,0), 27 (10,4). IR. (liquide): 3150–3120 (m), 2925 (m), 2860 (m), 1768 (m), 1606 (m), 1560 (s), 1502 (m), 1440 (s), 1382 (m), 1355 (s, large), 1287–1265 (m), 1220 (s), 1148 (s), 1055 (s, large), 1010 (s, large), 977 (m), 922 (s), 882 (m), 787 (s), 740 (s, large), 598 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

19) *Furfuryl-1-acétyl-2-pyrrole*. Préparé par acétylation d'un magnésien du furfuryl-1-pyrrole [12] [76], méthode déjà utilisée pour la synthèse du méthyl-1-acétyl-2-pyrrole [109]: au dérivé de GRIGNARD préparé en partant de 2,54 g de bromure d'éthyle et 500 mg de Mg dans 10 ml d'éther, on ajoute sous agitation 3,0 g de furfuryl-1-pyrrole dissous dans 10 ml d'éther. En refroidissement avec un bain de glace, on introduit 1,6 g de chlorure d'acétyle dissous dans 5 ml d'éther (réaction exothermique); on laisse revenir à la température ambiante puis après 2 h de repos, on décompose le mélange réactionnel sur la glace. Après addition de 10 ml d'acide sulfurique 20%, le produit est extrait à l'éther puis purifié par distillation: Eb. 100–102°/0,03 Torr (650 mg). Le produit cristallise; F. 42–43° (chlorure de méthylène/éther de pétrole). Ce procédé fournit également une petite quantité de furfuryl-1-acétyl-3-pyrrole. SM.: 189 (35,2), 146 (6,8), 117 (1,0), 94 (2,0), 81 (100), 65 (1,6), 53 (23,5), 43 (8,2), 39 (5,9), 27 (12,1). IR. (KBr): 3110 (m), 2995–2925 (m), 1642 (s, large), 1521 (m), 1498 (m), 1457 (s), 1400 (s, large), 1350–1318 (s), 1230 (s), 1141 (m), 1086 (s), 1005 (s), 938 (s), 904 (m), 881 (m), 730 (vs, large), 628 (s), 603–595 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

20) (*Méthyl-5-furyl-2)-1-propanone-2*. Ce produit a été préparé selon HASS et coll. [105] par condensation du méthyl-5-furfuraldéhyde avec le nitroéthane. Eb. 75°/10 Torr. SM.: 138 (14,9), 95 (100), 67 (4,1), 51 (4,2), 43 (34,0), 41 (7,4), 39 (3,4), 27 (2,9). IR. (liquide): 3110 (m), 2950 (m), 2925 (m), 1615 (vs, large), 1612 (m), 1565 (s), 1420 (m), 1355 (s), 1240 (m), 1215 (s), 1156 (s), 1023 (s), 960–940 (m), 782 (s), 555 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

21) *Ethyl-1-formyl-2-pyrrole*. Il est obtenu en partant de l'éthyl-1-pyrrole préparé selon REICHSTEIN [85] en introduisant le groupe aldéhydique par une réaction de VILSMIEER [107]; liquide incolore à odeur végétale du type fougère. Eb. 73–75°/7 Torr. SM.: 123 (100), 122 (36,1), 108 (32,0), 106 (20,6), 94 (66,2), 80 (15,2), 66 (16,8), 53 (15,2), 39 (36,3), 27 (17,1). IR. (liquide): 3105 (m), 2980–2930 (m), 1660 (s, large), 1521 (s), 1480 (s), 1400 (s), 1375 (s), 1315 (s), 1060 (s), 737 (s), 604 (m, fine)  $\text{cm}^{-1}$ .

22) (*Furyl-2)-1-propanedione-1,2 (A)*, (*furyl-2)-1-butanedione-1,2 (B)*, (*méthyl-5-furyl-2)-1-propanedione-1,2 (C)*, (*méthyl-5-furyl-2)-1-butanedione-1,2 (D)*). Comme dans le cas des  $\alpha$ -dicétones thiophéniques décrites précédemment, les produits de départ sont les monocétones correspondantes qui sont soit oxydées directement par l'oxyde de sélénium, soit transformées en dicétones par l'intermédiaire de leurs  $\alpha$ -oximino-cétones respectives. Nous avons également procédé à l'oxydation des divers céto-alcools obtenus par réaction de GRIGNARD sur la cyanhydrine des aldéhydes furfurylique et méthyl-5-furfurylique [129], mais les rendements obtenus sont médiocres.

(A) (Furyl-2)-1-propanedione-1,2 [12] [130]. SM.: 138 (15,8), 95 (100), 67 (4,6), 51 (1,5), 43 (46,0), 39 (27,7), 29 (1,5). IR. (liquide): 3145 (*m*), 1710 (*s*), 1655 (*s*, large), 1552 (*m*), 1468 (*s*), 1392 (*s*), 1358 (*s*), 1307 (*s*), 1191 (*s*), 1153 (*s*), 1081 (*s*), 1030 (*s*), 928 (*s*), 882 (*s*), 883 (*s*), 768 (*s*), 580 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

(B) (Furyl-2)-1-butanedione-1,2: préparée par oxydation du furoyl-éthyl-carbinol [131]. SM.: 152 (19,3), 95 (100), 67 (4,0), 57 (68,6), 39 (22,0), 29 (44,2). IR. (liquide): 3140 (*m*), 2980–2940 (*m*), 1715 (*s*), 1655 (*s*, large), 1552 (*m*), 1458 (*s*), 1390 (*s*), 1350 (*m*), 1292 (*s*), 1130 (*s*), 1083 (*m*), 1017 (*s*), 926 (*s*), 882 (*s*), 835 (*s*), 768 (*s*), 590 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

(C) (Méthyl-5-furyl-2)-1-propanedione-1,2: préparée par oxydation du méthyl-5-propionyl-2-furanne ( $\text{SeO}_2$ ). SM.: 152 (12,6), 109 (100), 81 (1,0), 53 (17,1), 43 (17,1), 39 (1,3), 27 (8,8). IR. (liquide): 3150 (*m*), 2940 (*m*), 1715 (*s*), 1645 (*s*, large), 1580 (*m*), 1513–1503 (*s*), 1492–1417 (*m*), 1369–1356 (*s*), 1317 (*m*), 1220 (*m*), 1186 (*s*, large), 1040–1022 (*s*, large), 967 (*s*), 942 (*m*), 862 (*s*, large), 800 (*s*, large), 725 (*m*, large)  $\text{cm}^{-1}$ .

(D) (Méthyl-5-furyl-2)-1-butanedione-1,2: préparée par oxydation du céto-alcool correspondant [131]. Eb. 107–108°/11 Torr, liquide jaune à odeur fruitée, beurrée, cristallisant à froid (F. 37°). SM.: 166 (10,2), 138 (1,0), 109 (100), 81 (1,0), 57 (14,7), 53 (11,7), 43 (3,0), 29 (14,2). IR. (liquide): 3155–3120 (*m*), 2980–2940 (*m*), 1715 (*s*), 1650 (*s*, large), 1576 (*m*), 1508–1497 (*s*), 1452 (*m*), 1368–1351 (*m*), 1300 (*s*), 1207 (*s*), 1142 (*m*), 1073 (*m*), 1021–1005 (*s*), 965 (*s*), 942 (*s*), 833–800 (*s*, large), 651 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

23) *Diméthoxy-3,4-styrène* [132]. Nous avons préparé ce produit par pyrolyse de l'acide diméthoxy-3,4-cinnamique en opérant comme pour la synthèse du *p*-vinylgâicol décrite par REICHSTEIN [113]. Huile visqueuse et incolore, Eb. 87–88°/0,1 Torr. SM.: 164 (100), 149 (40,1), 135 (5,2), 121 (15,9), 103 (17,8), 91 (24,0), 78 (14,9), 77 (22,0), 65 (6,4), 51 (10,0), 39 (7,7), 27 (1,7). IR. (sol.  $\text{CCl}_4$ ): 3085 (*m*), 3000 (*s*), 2950–2930 (*s*), 2835 (*s*), 1630 (*m*), 1600–1573 (*s*), 1497 (*s*), 1462–1437 (*s*, large), 1412 (*s*), 1390 (*m*), 1327 (*m*), 1250 (*vs*, large), 1150–1135 (*s*), 1030 (*s*, large), 982 (*s*), 895 (*s*), 850 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

24) (*Pyrryl-2*)-1-butanedione-1,2. Cette dicétone a été préparée en partant du butyryl-2-pyrrole *via* son oximino-cétone, d'après la méthode utilisée précédemment (synthèse 15A). Les rendements sont médiocres par suite de l'instabilité des pyrroles en milieu acide. Eb. 95–110° (temp. du bain) 0,01 Torr; F. 37–38°. SM.: 151 (10,1), 94 (100), 66 (26,8), 57 (5,5), 39 (16,1), 29 (9,2). IR. (sol.  $\text{CCl}_4$ ): 3300 (*s*, large), 2985–2945 (*m*), 1716 (?), 1608 (*s*, large), 1535 (*m*), 1423–1398 (*s*), 1348 (*m*), 1158 (*m*), 1136 (*m*), 1092 (*s*), 1038 (*s*), 953 (*m*), 882 (*s*), 833 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

25) *Furfuryl-1-formyl-2-pyrrole* [76]. La synthèse de ce produit est analogue à celle des isoamyl-1-formyl-2-pyrrole et (méthyl-2-butyl)-1-formyl-2-pyrrole décrits précédemment. La formylation du furfuryl-1-pyrrole [12] [76] selon VILSMIEIER [107] fournit l'aldéhyde correspondant (rendement 55%) accompagné d'une petite quantité de l'isomère en position 3, dont il est séparé par fractionnement: Eb. 139–140°/12 Torr, huile incolore à odeur verte et menthée. SM.: 175 (32,1), 146 (2,2), 118 (1,5), 117 (1,5), 107 (1,1), 94 (2,2), 81 (100), 65 (1,5), 53 (25,4), 39 (8,2), 27 (13,8). IR. (liquide): 3115 (*m*), 2930 (*m*), 2810–2720 (*m*), 2720 (*m*), 1655 (*s*, large), 1525 (*m*), 1502 (*s*), 1472 (*s*), 1402 (*s*, large), 1365 (*s*), 1343 (*m*, large), 1320 (*s*), 1258 (*m*), 1223–1208 (*m*), 1150 (*m*), 1073 (*s*), 1027–1010 (*s*), 908 (*s*), 883 (*m*), 735 (*vs*, large), 603–597 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### SUMMARY

The analysis of a coffee concentrate is described: 202 constituents have been identified, 154 of which for the first time. Some of these compounds are new chemicals; their synthesis is described. Most identifications are based upon mass spectrometry combined in many cases with IR. spectrometry and comparison with reference compounds. MS. and IR. data are given in detail. The analysis shows that a large number of minor constituents is present, many of which could not be identified.

FIRMENICH & CIE,  
Laboratoires de Recherches  
Genève

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] 12e communication: *Helv.* **49**, 65 (1966).
- [2] M. SIVETZ & H. E. FOOTE, *Coffee Processing Technology*, The AVI Publishing Co., Westport, Conn., 1963.
- [3] J. W. RHOADES, *J. agricult. & Food Chemistry* **8**, 136 (1960).
- [4] A. S. KOVÁTS & H. O. WOLF, *Kaffee & Thee Markt* **1962**, 5.
- [5] R. RADTKE, R. SPRINGER, W. MOHR & R. HEISS, *Z. Lebensmittelunters. Forschg* **119**, 293 (1963).
- [6] CH. MERRITT, JR., M. L. BAZINET, J. H. SULLIVAN & D. H. ROBERTSON, *J. agricult. & Food Chemistry* **11**, 152 (1963).
- [7] CH. MERRITT, JR., & J. T. WALSH, *Analyt. Chemistry* **35**, 110 (1963).
- [8] C. WEURMAN, *Café, Cacao, Thé VII* (4), 341 (1963).
- [9] M. A. GIANTURCO & P. FRIEDEL, *Tetrahedron* **19**, 2039 (1963).
- [10] M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO & R. G. PITCHER, *Tetrahedron* **19**, 2051 (1963).
- [11] M. A. GIANTURCO, P. FRIEDEL & A. S. GIAMMARINO, *Tetrahedron* **20**, 1763 (1964).
- [12] M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO, P. FRIEDEL & V. FLANAGAN, *Tetrahedron* **20**, 2951 (1964).
- [13] P. NAVELLIER, *Acta chim. hung.* **23**, 303 (1960).
- [14] P. W. PUNNETT, *Tea & Coffee Trade J.* **1960**, 20.
- [15] L. PEKKARINEN & E. PORKKA, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **120**, 277 (1963).
- [16] D. REYMOND, F. CHAVAN & R. H. EGLI; voir C. H. LEA, *Chemistry & Ind. (1963)* 1412.
- [17] W. MOSIMANN & O. HÖGL, *Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuchg Hygiene* **51**, 266 (1960).
- [18] H. STREULI, *Chimia* **16**, 371 (1962).
- [19] H. THALER, *Café, Cacao, Thé VII* (3), 240 (1963).
- [20] H. P. KAUFMANN & R. S. HAMSAGAR, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **64**, 206; **64**, 734 (1962); H. P. KAUFMANN & A. K. SEN GUPTA, *ibid.* **65**, 529 (1963); H. P. KAUFMANN & R. SCHICKEL, *ibid.* **65**, 1012 (1963).
- [21] J. WURZIGER, *Café, Cacao, Thé VII* (4), 331 (1963).
- [22] H. P. KAUFMANN & A. K. SEN GUPTA, *Chem. Ber.* **96**, 2489 (1963); **97**, 2652 (1964); *Fette Seifen, Anstrichmittel* **66**, 461 (1964).
- [23] H. THALER & R. GAIGL, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **118**, 22 (1962); **119**, 10 (1962); **120**, 357 (1963).
- [24] R. GAIGL, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **119**, 52 (1962); H. THALER & R. GAIGL, *ibid.* **120**, 449 (1963).
- [25] H. THALER, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **125**, 369 (1964).
- [26] J. NEDELKOVITS, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **119**, 191 (1963).
- [27] M. L. WOLFROM, M. L. LAVER & D. L. PATIN, *J. org. Chemistry* **26**, 4533 (1961); M. L. WOLFROM & D. L. PATIN, *J. agricult. & Food Chemistry* **12**, 376 (1964).
- [28] J. SCHORMÜLLER, W. BRANDENBURG & H. LANGNER, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **115**, 226 (1961).
- [29] H. BURMEISTER, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **120**, 504 (1963).
- [30] G. PICTET & H. BRANDENBERGER, *J. Chromatog.* **4**, 396 (1960).
- [31] S. LEE, *Tea & Coffee Trade J.* **123** (1), 13 (1962).
- [32] J. CORSE, E. SONDHEIMER & R. LUNDIN, *Tetrahedron* **18**, 1207 (1962).
- [33] M. L. SCARPATI & P. ESPOSITO, *Tetrahedron Letters* **18**, 1147 (1963); M. L. SCARPATI & M. GUIISO, *Ann. Chim. ital.* **53** (10), 1315 (1963).
- [34] R. F. SMITH, *Café, Cacao, Thé VII* (3), 245 (1963).
- [35] M. KURATSUNE & W. C. HUEPER, *J. Natl. Cancer Inst.* **24**, 463 (1960).
- [36] F. CHASSEVENT & M. HEROS, *Café, Cacao, Thé VII* (4), 349 (1963).
- [37] H. BÖDDEKER & A. R. MISHKIN, *Analyt. Chemistry* **35**, 1662 (1963).
- [38] R. F. SMITH, *Nature* **197**, 1321 (1963); J. ADRIAN, *Café, Cacao, Thé VII* (4), 359 (1963).
- [39] M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO & P. FRIEDEL, *Nature* **210**, 1358 (1966).
- [40] R. RADTKE, *Dissertation, Univ. München* 1964.
- [41] R. RADTKE, R. SPRINGER & W. MOHR, *Z. Lebensmittelunters. Forschg.* **128**, 321 (1965).
- [42] CH. MERRITT, JR., & D. H. ROBERTSON, *Café, Cacao, Thé, Second Colloque International sur la chimie des cafés*, p. 183 (1965).

- [43] R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Helv.* **48**, 1809 (1965).
- [44] D. REYMOND, F. MÜGGLER-CHAVAN, R. VIANI, L. VUATAZ & R. H. EGLI, *J. Gas Chromatog.* **1966**, 28.
- [45] a) A. K. SEN GUPTA, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **66**, 1056 (1964); b) H. P. KAUFMANN & R. SCHICKEL, *ibid.* **67**, 115 (1965).
- [46] M. L. WOLFROM & D. L. PATIN, *J. org. Chemistry* **30**, 4060 (1965); D. L. PATIN, *Diss. Abstr.* **25**, 6965-6966 (1965).
- [47] A. CARISANO & L. GARIBOLDI, *J. Sci. Food & Agriculture* **15** (9), 619 (1964).
- [48] J. T. KUNG, R. P. MCNAUGHT & J. A. YERANSIAN, GENERAL FOODS CORP., Tarrytown N.Y., travail non encore publié (communication privée), 1966.
- [49] M. L. SCARPATI & M. GUIISO, *Tetrahedron Letters* **39**, 2851 (1964).
- [50] J. LE MAGNEN, «Vocabulaire Technique des caractères organoleptiques», *Cahiers Techniques XI*, C.N.R.S., Paris 1962.
- [51] P. TÓTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2519 (1959).
- [52] M. WINTER & E. SUNDT, *Helv.* **45**, 2195 (1962); M. WINTER & B. WILLHALM, *Helv.* **47**, 1215 (1964).
- [53] E. KUGLER & E. sz. KOVÁTS, *Helv.* **46**, 1480 (1963).
- [54] E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2709 (1959).
- [55] J. A. ELVIDGE & M. WHALLEY, *Chemistry & Ind.* **1955**, 589.
- [56] H. A. BRUSON & T. W. RIENER, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 23 (1943).
- [57] A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *J. Chromatog.* **3**, 313 (1960).
- [58] F. GAUTSCHI, dans «Nouveaux Laboratoires de Recherche, Firmenich», p. 28, édité par FIRMENICH & CIE, Genève 1959.
- [59] Brevet amér. 2947634 (1960), *Chem. Abstr.* **54**, 21540i (1961).
- [60] L. C. CRAIG, *Ind. Eng. Chemistry, Analyt. Edition* **8**, 219 (1936).
- [61] L. I. SMITH, H. E. UNGNADE, W. M. LAUER & R. M. LEEKLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3079 (1939).
- [62] a) O. C. DERMER, brevet amér. 2799707 (1957), *Chem. Abstr.* **51**, 17989c (1957); b) L. BOUVEAULT & R. LOCQUIN, *Bull. Soc. chim. France (III)* **35**, 637 (1906); J. M. SNELL & S. M. McELVAIN, *Organic Synth.* **13**, 24 (1933).
- [63] HOUBEN-WEYL, *Methoden der organ. Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, a): Vol. 9, p. 97; b): Vol. 9, p. 749.
- [64] F. GAUTSCHI, M. WINTER, I. FLAMENT, B. WILLHALM & M. STOLL, *J. agricult. & Food Chemistry* (1967), à paraître.
- [65] T. REICHSTEIN, A. GRÜSSNER & H. ZSCHOKKE, *Helv.* **15**, 1066 (1932).
- [66] L. BIRKOFER & F. BECKMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **620**, 21 (1959).
- [67] K. BIEMANN, «Mass Spectrometry», McGraw-Hill, New York 1963, p. 139.
- [68] A. P. DUNLOP & F. N. PETERS, *The Furans*, Reinhold Publ. Corp., New York 1953.
- [69] J. E. ZANETTI & J. T. BASHOUR, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2249 (1939).
- [70] T. REICHSTEIN & H. STAUDINGER, brevet angl. 260960 (1926), *Chem. Zbl.* **1927 I**, 2613 et *Angew. Chem.* **62**, 292 (1950).
- [71] A. L. MNDZHOIAN, «Syntheses of Heterocyclic Compounds, Vols. 1 et 2, Consultants Bureau, Inc., New York 1959.
- [72] I. J. RINKES, *Organic Syntheses*, **14**, 62 (1934).
- [73] W. REPPE, *Liebigs Ann. Chem.* **596**, 61 (1955).
- [74] E. SCHMIDT & A. ASCHERL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 356 (1925).
- [75] J. U. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* **335**, 247 (1904).
- [76] T. REICHSTEIN, *Helv.* **13**, 349 (1930).
- [77] H. WYNBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 364 (1958).
- [78] L. L. J. FAUQUE, brevet amér. 2681917 (1954), *Chem. Abstr.* **49**, 7600g (1955); W. H. BROWN & H. SAWATZKY, *Canad. J. Chemistry* **34**, 1147 (1956), *Chem. Abstr.* **51**, 6593i (1957); voir aussi [66].
- [79] R. A. FRIEDEL & M. ORCHIN, «Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds», John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.
- [80] W. S. EMERSON & T. M. PATRICK, JR., *J. org. Chemistry* **14**, 790 (1949).

- [81] A. R. KATRITZKY, «Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, New York 1963, Vol. II, p. 201.
- [82] R. G. ARNOLD, L. M. LIBBEY & E. A. DAY, *J. Food Science* **37**, 566 (1966).
- [83] F. EISENLOHR & L. SCHULZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **57**, 1808 (1924).
- [84] C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. France* **22**, 424 (1955).
- [85] T. REICHSTEIN, *Helv.* **70**, 387 (1927).
- [86] R. LOCQUIN, *Bull. Soc. chim. France* [3] **37**, 1173 (1904).
- [87] E. W. SCOTT & J. R. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2549 (1932).
- [88] D. FELIX, A. MELERA, J. SEIBL & E. SZ. KOVÁTS, *Helv.* **46**, 1513 (1963).
- [89] J. v. BRAUN, E. ANTON & K. WEISSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2847 (1930).
- [90] M. W. FARRAR & R. LEVINE, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3695 (1950).
- [91] R. B. WOODWARD & R. H. EASTMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2229 (1946).
- [92] H. WYNBERG & A. BANTJES, *Organic Syntheses* **38**, 37 (1958).
- [93] H. C. BROWN & C. P. GARG, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2952 (1961).
- [94] P. KARRER & H. SCHMID, *Helv.* **27**, 124 (1944).
- [95] M. BISAGNI, NG. PH. BUU-HOÏ & R. ROYER, *J. chem. Soc.* **1955**, 3688.
- [96] B. WEINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6709 (1955).
- [97] H. S. HOLT & E. E. REID, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 2333 (1924).
- [98] K. W. ROSENMOND & W. SCHNURR, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 56 (1928).
- [99] K. v. AUWERS, *Liebigs Ann. Chem.* **408**, 212 (1915).
- [100] H. WALBAUM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2299 (1900).
- [101] F. G. FISCHER & K. LÖWENBERG, *Liebigs Ann. Chem.* **475**, 183 (1929).
- [102] E. DEMOLE, B. WILLHALM & M. STOLL, *Helv.* **47**, 1152 (1964).
- [103] J. T. ADAMS & CH. R. HAUSER, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1220 (1944).
- [104] A. F. THOMAS, *Perfumery Essential Oil Record* **56**, 301 (1965).
- [105] H. B. HASS, A. G. SUSIE & R. L. HEIDER, *J. org. Chemistry* **15**, 8 (1950).
- [106] J. V. HEID & R. LEVINE, *J. org. Chemistry* **13**, 409 (1948).
- [107] R. M. SILVERSTEIN, E. E. RYSKIEWICZ, C. WILLARD & R. C. KOEHLER, *J. org. Chemistry* **20**, 668 (1955); R. M. SILVERSTEIN, E. E. RYSKIEWICZ & C. WILLARD, *Organic Syntheses* **36**, 74 (1956).
- [108] C. HARRIES & F. KAISER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1320 (1899).
- [109] K. HESS & F. WISSING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **47**, 1416 (1914); W. HERZ, *J. org. Chemistry* **22**, 1260 (1957).
- [110] J. METZGER & B. KOETHER, *Bull. Soc. chim. France* **20**, 702 (1953).
- [111] NG. PH. BUU-HOÏ, NG. HOÁN & D. LAVIT, *J. chem. Soc.* **1950**, 2130.
- [112] K. ADLER & C.-H. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **76**, 183 (1943).
- [113] T. REICHSTEIN, *Helv.* **15**, 1450 (1932).
- [114] J. K. LANDQUIST, *J. chem. Soc.* **1953**, 2816; R. G. JONES & K. C. McLAUGHLIN, *Organic Syntheses* **30**, 86 (1950).
- [115] W. G. DAUBEN & W. W. EPSTEIN, *J. org. Chemistry* **24**, 1595 (1959).
- [116] N. ELMING dans «Advances in Organic Chemistry», vol. 2, p. 67, Interscience Publishers Inc., New York 1960.
- [117] D. A. H. TAYLOR, *J. chem. Soc.* **1959**, 2767.
- [118] A. A. PONOMAREV & V. A. SEDAVKINA, *Z. obsc. Chim.* **31**, 984 (1961), *Chem. Abstr.* **55**, 25905c (1961).
- [119] J. SICE, *J. org. Chemistry* **19**, 70 (1954).
- [120] F. Ya. PERVEEV & N. I. KUDRYASHOVA, *Z. obsc. Chim.* **23**, 976 (1953), *Chem. Abstr.* **48**, 8219i (1954).
- [121] CH. GRUNDMANN, *Chem. Ber.* **82**, 227 (1949).
- [122] YA. L. GOL'DFARB, YA. L. DANYUSHEVSKII & M. A. VINOGRADOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **157** (2), 332 (1963), *Chem. Abstr.* **59**, 8681d (1963).
- [123] H. BRINTZINGER & M. LANGHECK, *Chem. Ber.* **86**, 557 (1953); E. SCHNEIDER, *ibid.* **84**, 911 (1951).
- [124] H. KOFOD, *Organic Syntheses* **35**, 66 (1955); F. KIPNIS, I. LEVY & J. ORNFELT, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2270 (1949).
- [125] E. CAMPAIGNE & H. L. THOMAS, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5365 (1955).

- [126] L. BOUVEAULT & R. LOCQUIN, Bull. Soc. chim. France [3] 37, 1159 (1904).  
 [127] E. E. LOCKHART, Chemistry of Coffee, Publication No. 25. The Coffee Brewing Institute, Inc., New York 1957.  
 [128] NG. PH. BUU-HOÏ & J. LECOCQ, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. 222, 1441 (1946).  
 [129] D. GAUTHIER, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1100 (1911).  
 [130] D. J. COSGROVE, D. G. H. DANIELS, J. K. WHITEHEAD & J. D. S. GOULDEN, J. chem. Soc. 1952, 4821.  
 [131] H. T. CLARKE & E. E. DREGER, Organic Syntheses 6, 6 (1926); M. WEISS & M. APPEL, J. Amer. chem. Soc. 70, 3666 (1948).  
 [132] A. FROMM, Liebigs Ann. Chem. 456, 168 (1927).

## 69. Recherches sur les arômes

14<sup>e</sup> communication [1]

### Sur l'arôme de café, II Pyrazines et pyridines

par I. M. Goldman<sup>1)</sup>, J. Seibl<sup>2)</sup>, I. Flament<sup>3)</sup>, F. Gautschi<sup>3)</sup>, M. Winter<sup>3)</sup>,  
 B. Willhalm<sup>3)</sup> et M. Stoll<sup>3)</sup>

(13 I 67)

**I. Introduction.** – Dans le mémoire précédent nous avons décrit les constituants de l'arôme de café à l'exclusion des bases pyraziniques qui ont partiellement fait l'objet d'une étude commune à nos trois laboratoires et dont nous voudrions donner ici les détails concernant l'isolement et l'identification.

Une première mention de la présence de pyrazines alcoylées dans un extrait de café a été faite par REICHSTEIN & STAUDINGER dès 1925 [2]. Comme représentants de ces bases, ces auteurs citent la pyrazine, la méthylpyrazine, les diméthyl-2,5- et -2,6-pyrazines et des «pyrazines homologues supérieures», mais sans donner de précisions concernant leur identification.

Plus récemment et indépendamment de nos travaux, VIANI et coll. [3] ont retrouvé la pyrazine, la méthylpyrazine et la diméthyl-2,5-pyrazine et identifié en outre la diméthyl-2,3-pyrazine. De même, GIANTURCO et coll. [4] citent ces divers produits, plus la diméthyl-2,6-pyrazine.

Parmi les autres bases de l'arôme de café, la pyridine qui en constitue le produit principal a été identifiée depuis longtemps; elle est mentionnée entre autres par BERTRAND & WEISSWEILLER [5]. D'après HUGHES & SMITH [6], elle se forme au cours de la torréfaction par décomposition partielle de la trigonelline. Parmi ses homologues, seule la  $\beta$ -picoline a été identifiée dans l'arôme de café (GIANTURCO et coll. [4]).

**II. Description du travail.** – *Partie A – Composants basiques isolés par extraction chimique d'un concentrat d'arôme de café.* L'analyse générale du produit de départ (dénommé GF9) utilisé au cours de ce travail a été décrite dans le mémoire précédent

<sup>1)</sup> Dept. of Chemistry (Prof. G. BÜCHI), Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, Mass., USA. Adresse actuelle: CHAS. PFIZER, Groton, Conn., USA.

<sup>2)</sup> Dept. of Chemistry (Prof. K. BIEMANN), MIT, Cambridge, Mass., USA. Adresse actuelle: Lab. de chimie organique, Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.

<sup>3)</sup> Laboratoire de recherche, FIRMENICH & CIE, P.O.B. 39 Jonction, 1211 Genève. Les demandes de tirés à part sont à faire à cette adresse.